

## O B S A H

ÚVOD .....	3
1 STAVOVÉ CHOVÁNÍ LÁTEK V PLYNNÉM A KAPALNÉM STAVU .....	8
1.1 Stavové proměnné a základní veličiny .....	8
1.1.1 Složení systému a vyjadřování koncentrace .....	10
1.2 Stavová rovnice ideálního plynu .....	12
1.2.1 Molekulární výklad stavové rovnice ideálního plynu .....	16
1.2.2 Daltonův a Amagatův zákon .....	18
1.3 Stavové chování reálných plynů (čistých) .....	19
1.3.1 Mezimolekulární síly .....	21
1.3.2 Van der Waalsova stavová rovnice .....	23
1.3.3 Další stavové rovnice .....	25
1.3.4 Kondensace plynů a kritický bod .....	27
1.3.5 Stavová rovnice a kritický bod .....	31
1.3.6 Výpočet objemu ze stavové rovnice .....	34
1.3.7 Teorém korespondujících stavů .....	36
1.4 Směsi reálných plynů .....	39
1.4.1 Daltonův a Amagatův zákon (ideální směs) .....	39
1.4.2 Použití stavových rovnic u plynných směsí .....	41
1.4.3 Pseudokritické veličiny .....	41
1.5 Stavové chování kapalin .....	42
1.5.1 Objem nasycené kapaliny .....	42
1.5.2 Empirické vztahy pro objem nasycené kapaliny .....	43
2 ZÁKLADNÍ POJMY A DEFINICE TERMODYNAMIKY .....	44
2.1 Pojetí disciplíny .....	44
2.2 Základní pojmy a definice .....	44
2.2.1 Systém (soustava) .....	44
2.2.2 Vlastnosti a stav systému .....	45
2.2.3 Termodynamický děj a termodynamická rovnováha .....	46
2.3 Základní matematické prostředky .....	46
2.4 Stručný popis hlavních vět termodynamiky .....	48
2.5 Teplota .....	48
3 CHEMICKÁ ENERGETIKA .....	50
3.1 Úvod .....	50
3.1.1 Práce .....	50
3.1.2 Objemová práce .....	51
3.1.3 Teplo .....	54
3.2 Vnitřní energie .....	55
3.3 I. věta termodynamická .....	56
3.3.1 Matematická formulace I. věty termodynamické .....	56
3.3.2 Děje, při nichž teplo a práce jsou nezávislé na cestě .....	56
3.4 Entalpie .....	57
3.5 Molární tepelné kapacity .....	58
3.5.1 Definice za stálého objemu a tlaku .....	58
3.5.2 Závislost tepelných kapacit látek na teplotě .....	59
3.5.3 Závislost molárních tepelných kapacit na tlaku .....	60
3.5.4 Rozdíl molárních tepelných kapacit za stálého objemu a tlaku .....	60

3.6 Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn .....	62
3.6.1 Závislost vnitřní energie ideálního plynu na objemu .....	62
3.6.2 Závislost entalpie ideálního plynu na tlaku .....	63
3.6.3 Rozdíl molárních tepelných kapacit ideálního plynu za stálého tlaku a objemu .....	64
3.6.4 Izotermní expanse ideálního plynu .....	64
3.6.5 Adiabatická expanse ideálního plynu .....	65
3.6.6 Poissonovy rovnice .....	65
4 TERMOCHEMICKÉ ZÁKONY .....	68
4.1 Úvod .....	68
4.2 Stechiometrie chemické reakce .....	68
4.3 Druhy reakčních tepel .....	69
4.3.1 Slučovací tepla ( $\Delta H_{sl}^{\circ}$ ) .....	70
4.3.2 Spalná tepla ( $\Delta H_{sp}^{\circ}$ ) .....	70
4.3.3 Entalpicke změny při fázových přeměnách .....	70
4.3.4 Tabelace dat .....	70
4.4 Hessův zákon .....	72
4.5 Kirchhoffův zákon .....	73
4.6 Adiabatická reakční teplota .....	74
5 ENTROPIE, HELMHOLTZOVA A GIBBSOVA ENERGIE .....	76
5.1 III. věta termodynamická .....	76
5.1.1 Samovolné děje .....	76
5.1.2 Carnotův cyklus .....	77
5.1.3 Tepelné stroje .....	78
5.1.4 Entropie .....	83
5.1.5 Molekulární podstata entropie .....	87
5.2 Aplikace entropie .....	90
5.2.1 Výpočty entropie při vratných dějích .....	90
5.2.2 Změny entropie při nevratných dějích .....	93
5.2.3 Užitečná práce; Helmholtzova a Gibbsova energie .....	98
5.2.4 Maxwellovy relace .....	101
5.2.5 Termodynamické stavové rovnice .....	103
5.2.6 Joule - Thomsonův (Joule - Kelvinův) efekt .....	104
5.2.7 Podmínky termodynamické rovnováhy .....	108
5.3 III. věta termodynamická .....	114
5.3.1 Formulace III. věty; Nernstův tepelný teorém .....	114
5.3.2 Planckova formulace III. věty .....	115
5.3.3 Formulace Lewise a Randalla .....	115
5.3.4 Nedosažitelnost absolutní nuly .....	115
5.3.5 Absolutní entropie, typické výpočty .....	117
5.3.6 Zdánlivé odchylinky od III. věty .....	120
6 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V JEDNOSLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH .....	122
6.1 Úvod .....	122
6.2 Charakteristika fázových rovnováh .....	122
6.2.1 Kriteria rovnováhy .....	122
6.2.2 Clapeyronova rovnice .....	124
6.2.3 Fázový diagram jednosložkové soustavy .....	125
6.2.4 Rovnováha kapalina-pára ( $\ell-g$ ) .....	128
6.2.5 Závislost tlaku nasycených par pevných látek na teplotě (g-s) ..	129

6.2.6	Rovnováha kapalina - pevná látka ( $\ell-s$ ) .....	129	129
6.2.7	Rovnováha pevná látka - pevná látka ( $s^{(\alpha)}-s^{(\beta)}$ ) .....	130	130
6.2.8	Koexistenční křívky a trojny bod .....	131	131
6.3	Experimentální stanovení fázových rovnováh .....	131	131
6.4	Analytické vyjádření rovnovážných dat a odhadu .....	135	135
6.4.1	Tlak nasycených par kapalin .....	135	135
6.4.2	Výparné teplo kapalin .....	137	137
6.5	Fugacita .....	137	137
6.5.1	Definice .....	137	137
6.5.2	Závislost fugacity na stavových proměnných .....	139	139
6.5.3	Výpočet fugacity .....	139	139
6.5.4	Fugacita jako kriterium rovnováhy .....	141	141
7	<b>FÁZOVÉ ROVNOVÁHY VÍČESLOŽKOVÝCH SOUSTAV</b> .....	143	143
7.1	Parciální molární veličiny .....	143	143
7.1.1	Termodynamická definice parciálních molárních veličin .....	146	146
7.1.2	Určování parciálních molárních objemů z experimentálních dat u binárních systémů .....	147	147
7.1.3	Tepelné efekty při směšování a rozpuštění látek .....	149	149
7.1.4	Výpočet parciálních molárních entalpií .....	154	154
7.1.5	Gibbsova-Duhemova rovnice .....	157	157
7.2	Směšovací a dodatkové veličiny (ideální směs) .....	159	159
7.2.1	Parciální molární Gibbsova energie - chemický potenciál .....	160	160
7.2.2	Gibbsova energie v plynných směsích a fugacita složky .....	162	162
7.2.3	Aktivita a aktivitní koeficient .....	164	164
7.2.4	Intenzivní kriterium rovnováhy .....	166	166
7.2.5	Gibbsův fázový zákon .....	170	170
7.3	Rovnováha kapalina-pára .....	171	171
7.3.1	Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-pára u binárních systémů .....	172	172
7.3.2	Pákové pravidlo .....	177	177
7.3.3	Kvantitativní termodynamický popis rovnováhy kapalina-pára .....	178	178
7.3.4	Rovnováha kapalina-pára u ideální směsi - spojený Raoultův a Daltonův zákon .....	180	180
7.3.5	Rovnováha kapalina-pára u neideální kapalné směsi .....	182	182
7.3.6	Korelace rovnovážných dat u reálných systémů .....	186	186
7.3.7	Praktické provádění destilace a rektifikace .....	187	187
7.4	Rozpustnost plynů v kapalinách .....	191	191
7.4.1	Henryho zákon .....	191	191
7.4.2	Vyjadřování rozpustnosti plynů .....	193	193
7.4.3	Veličiny ovlivňující rozpustnost plynu .....	195	195
7.4.4	Vliv chemické reakce mezi plynem a rozpouštědlem .....	196	196
7.5	Rovnováha kapalina-kapalina .....	197	197
7.5.1	Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-kapalina v binárních systémech .....	198	198
7.5.2	Rovnováha mezi kapalnými fázemi a fází parní .....	202	202
7.5.3	Kvantitativní termodynamický popis rovnováhy kapalina-kapalina v binárních systémech .....	205	205
7.5.4	Tlak par nad heterogenním systémem - přehánění s vodní parou ..	207	207
7.5.5	Rovnováha kapalina-kapalina v ternárních systémech .....	207	207
7.5.6	Grafické vyjadřování složení v třísloužkových diagramech .....	208	208

7.5.7	Základní typy rovnovážných diagramů v ternárních systémech .....	209
7.5.8	Nernstův rozdělovací zákon .....	213
7.6	Rovnováha kapalina - tuhá látka .....	215
7.6.1	Systém jehož složky se neomezeně mísí v kapalné a jsou zcela nemísitelné v tuhé fázi (případ Aa) .....	216
7.6.2	Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází .....	218
7.6.3	Kvantitativní popis rozpustnostní křivky .....	219
7.6.4	Další typy fázových diagramů kapalina - tuhá látka .....	222
7.6.5	Složky, které mezi sebou chemicky reagují (případ Ae) .....	227
7.6.6	Složky v kapalné fázi omezeně mísitelné (případ B) .....	230
7.6.7	Složky jsou zcela nemísitelné v kapalné i tuhé fázi (případ C) .....	231
7.6.8	Fázové diagramy kapalina - tuhá látka v ternárních systémech ..	231
7.6.9	Další varianty ternárních systémů .....	233
7.7	Koligativní vlastnosti .....	236
7.7.1	Snížení tenze par rozpouštědla .....	236
7.7.2	Ebulioskopie .....	237
7.7.3	Kryoskopie .....	240
7.7.4	Osmotický tlak .....	240
Dodatek I	.....	243