

Obsah

Úvod	3
Seznam symbolů	11
1 Základní pojmy a veličiny	15
1.1 Termodynamický systém	15
1.1.1 Termodynamické veličiny	17
1.1.2 Stav systému a jeho změny	18
1.2 Některé základní a odvozené veličiny	20
1.2.1 Vybrané základní veličiny	20
1.2.2 Některé odvozené veličiny	21
1.3 Čistá látka a směs	23
1.3.1 Způsoby vyjadřování složení směsi	23
2 Stavová rovnice ideálního plynu a kinetická teorie plynů	27
2.1 Stavová rovnice ideálního plynu	28
2.2 Kinetická teorie plynů	32
2.2.1 Tlak plynu	32
2.2.2 Teplota plynu a střední kinetická energie molekul	34
2.2.3 Distribuce molekulárních rychlostí	35
2.2.4 Nejpravděpodobnější rychlost molekul	36
2.2.5 Střední rychlost molekul	36
2.2.6 Střední kvadratická rychlost molekul	37
2.2.7 Střední relativní rychlost molekul	37
2.2.8 Srážkový průměr a střední volná dráha molekuly	38
2.2.9 Počet srážek ve směsi dvou plynů	39
2.3 Transportní jevy v plynech	39
2.3.1 Viskozita	40
2.3.2 Tepelná vodivost	42
2.3.3 Difúze	43
3 Stavové chování plynů a kapalin	47
3.1 Mezimolekulární síly	48
3.2 Stavové rovnice reálných plynů	51
3.2.1 Van der Waalsova stavová rovnice	51

3.2.2	Další stavové rovnice	54
3.2.3	Výpočet objemu ze stavové rovnice	57
3.2.4	Posouzení jednotlivých stavových rovnic	60
3.3	Kondenzace plynů a kritický bod	60
3.3.1	Stavová rovnice a kritický bod	64
3.3.2	Teorém korespondujících stavů	68
3.4	Směsi reálných plynů a kapalin	72
3.4.1	Daltonův a Amagatův zákon (ideální směs)	72
3.4.2	Použití stavových rovnic u plyných směsí	75
3.4.3	Teorém korespondujících stavů pro směsi	75
3.5	Stavové chování kapalin	76
3.5.1	Objem nasycené kapaliny	76
3.5.2	Objem kapaliny za vyšších tlaků	77
4	I. věta termodynamická	79
4.1	Práce	79
4.2	Teplo	82
4.2.1	Tepelné kapacity, definiční vztahy	83
4.3	Formulace I. věty termodynamické	85
4.4	Výpočet tepla a práce z I. věty termodynamické	87
4.4.1	Odvození rozdílu mezi tepelnými kapacitami $C_p - C_v$	88
4.5	Aplikace I. věty termodynamické na ideální plyn	90
4.5.1	Tepelné kapacity	90
4.5.2	Adiabatický vratný děj, Poissonovy rovnice	91
4.5.3	Adiabatický nevratný děj	93
4.5.4	Rozdíl mezi izotermním a adiabatickým dějem z hlediska vykonané práce	94
4.6	Termochemie	95
4.6.1	Standardní slučovací a spalná entalpie	98
4.6.2	Hessův zákon	100
4.7	Kirchhoffův zákon	103
4.7.1	Adiabatická teplota reakce	105
4.7.2	Entalpické bilance	108
5	II. a III. věta termodynamická	113
5.1	Tepelné stroje	113
5.1.1	Carnotův tepelný stroj	115
5.1.2	Obrácený Carnotův stroj – chladnička a tepelné čerpadlo	118
5.2	Druhá věta termodynamická	119
5.2.1	Slovní formulace druhé věty	119
5.2.2	Matematická formulace druhé věty – entropie	121
5.2.3	Molekulární interpretace druhé věty termodynamické	122
5.2.4	Obecné důsledky druhé věty	122

5.2.5	Perpetuum mobile druhého druhu	123
5.3	Spojené formulace první a druhé věty termodynamické	124
5.3.1	Helmholtzova a Gibbsova energie	124
5.3.2	Gibbsovy rovnice	124
5.3.3	Přirozené proměnné	125
5.3.4	Fyzikální význam Helmholtzovy a Gibbsovy energie	126
5.3.5	Maxwellovy relace	127
5.3.6	Závislost entropie na teplotě a objemu nebo na teplotě a tlaku	128
5.3.7	Vnitřní energie jako funkce T, V a entalpie jako funkce T, p	129
5.3.8	Magický čtverec	129
5.4	Změny termodynamických veličin	130
5.4.1	Změna entropie s teplotou	130
5.4.2	Změna entropie s objemem	130
5.4.3	Změna entropie s tlakem	131
5.4.4	Změna vnitřní energie s teplotou a objemem	132
5.4.5	Změna entalpie s teplotou a tlakem	134
5.4.6	Změna Helmholtzovy energie s objemem a Gibbsovy energie s tlakem	135
5.4.7	Tepelné kapacity	135
5.4.8	Změny termodynamických veličin při vratných fázových přechodech	137
5.4.9	Několik obecných poznámek	138
5.5	Nevratné děje	139
5.5.1	Změny termodynamických veličin při míšení ideálních plynů	139
5.5.2	Nevratná adiabatická expanze	142
5.5.3	Nevratné ztuhnutí podchlazené kapaliny	143
5.6	Chemický potenciál a fugacita	146
5.6.1	Gibbsovy rovnice v otevřeném systému – chemický potenciál	146
5.6.2	Fugacita a fugacitní koeficient	147
5.6.3	Závislost chemického potenciálu a fugacity na tlaku a teplotě	147
5.6.4	Fyzikální význam chemického potenciálu a fugacity	149
5.7	Některé další aplikace	149
5.7.1	Podmínky termodynamické rovnováhy	149
5.7.2	Jouleův – Thomsonův jev	151
5.7.3	Izoentropické škrcení	155
5.7.4	Zkapalňování plynů	156
5.8	Třetí věta termodynamická	158
5.8.1	Nernstova formulace třetí věty	158
5.8.2	Planckova formulace třetí věty	159
5.8.3	Formulace Lewise a Randalla – nedosažitelnost absolutní nuly	160
5.8.4	Statisticko-termodynamická interpretace třetí věty	160
5.8.5	Absolutní entropie	161
5.8.6	Absolutní a relativní termodynamické veličiny	162

5.9	Přehled důležitých termodynamických vztahů	163
5.9.1	Obecné vztahy	163
5.9.2	Vztahy platné pro jednoduchý systém	164
5.9.3	Práce a teplo při některých dějích	165
6	Termodynamika směsí	167
6.1	Termodynamický popis plynných směsí	167
6.1.1	Termodynamické veličiny ideální směsi ideálních plynů	168
6.1.2	Termodynamické veličiny reálného plynu	168
6.2	Termodynamický popis kapalných a tuhých směsí	170
6.2.1	Termodynamické veličiny u ideální směsi (ideální roztok)	170
6.2.2	Termodynamické veličiny u reálné směsi - směšovací a dodatkové veličiny	171
6.2.3	Vztah mezi G_{mi}^o a G_{mi}^*	171
6.2.4	Dodatkový objem - experimentální stanovení	173
6.2.5	Tepelné efekty při směšování a rozpouštění látek	174
6.3	Parciální molární veličiny	178
6.3.1	Termodynamická definice parciálních molárních veličin	180
6.3.2	Určování parciálních molárních objemů z experimentálních dat u binárních systémů	181
6.3.3	Výpočet parciálních molárních entalpií	184
6.3.4	Tepelný efekt při směšování dvou roztoků	187
6.3.5	Gibbsova-Duhemova rovnice	188
6.4	Parciální molární Gibbsova energie - chemický potenciál	191
6.4.1	Chemický potenciál v plynných směsích	192
6.4.2	Fugacita složky v plynné směsi	193
6.4.3	Chemický potenciál u kondenzovaných směsí - aktivita a aktivní koeficient látek	194
6.4.4	Empirické a semiempirické vztahy pro dodatkové veličiny	197
6.4.5	Standardní stav nekonečné zředění	198
7	Fázové rovnováhy	201
7.1	Intenzivní kritérium rovnováhy	201
7.1.1	Gibbsův fázový zákon	206
7.2	Fázové rovnováhy jednosložkových soustav	208
7.2.1	Kritérium rovnováhy v jednosložkovém vícefázovém systému a Clapeyronova rovnice	208
7.2.2	Fázový diagram jednosložkového systému	210
7.2.3	Rovnováha mezi kapalnou a parní fází, Clausiova-Clapeyronova rovnice	211
7.2.4	Rovnice pro teplotní závislost tlaku nasycených par	212
7.2.5	Experimentální stanovení tlaku nasycených par	213
7.2.6	Výparné teplo kapalin	213

7.2.7	Rovnováha látky v tuhé a plynné fázi	214
7.2.8	Rovnováha látky v tuhé a kapalné fázi	215
7.2.9	Rovnováha látky ve dvou tuhých modifikacích	215
7.2.10	Fázové přechody II.druhu	218
7.3	Rovnováha kapalina-pára u vícesložkových systémů	219
7.3.1	Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-pára u binárních systémů	220
7.3.2	Látková bilance - pákové pravidlo	224
7.3.3	Kvantitativní termodynamický popis rovnováhy kapalina-pára	226
7.3.4	Rovnováha kapalina-pára u ideální směsi - spojený Raoultův a Daltonův zákon	228
7.3.5	Rovnováha kapalina-pára u neideální kapalné směsi	230
7.3.6	Korelace rovnovážných dat u reálných systémů	234
7.3.7	Snížení tenze par a ebulioskopie	236
7.3.8	Praktické provádění destilace a rektifikace	239
7.4	Rozpustnost plynů v kapalinách	242
7.4.1	Henryho zákon	243
7.4.2	Vyjadřování rozpustnosti plynů	243
7.4.3	Veličiny ovlivňující rozpustnost plynu	245
7.4.4	Chemická reakce mezi plynem a rozpouštědlem	247
7.5	Rovnováha kapalina-kapalina	248
7.5.1	Grafické vyjádření rovnováhy kapalina-kapalina v binárních systémech	249
7.5.2	Rovnováha mezi kapalnými fázemi a parní fází	251
7.5.3	Kvantitativní popis rovnováhy kapalina-kapalina v binárních systémech	254
7.5.4	Tlak par nad heterogenním systémem - přehánění s vodní parou	256
7.5.5	Rovnováha kapalina-kapalina v ternárních systémech	257
7.5.6	Grafické vyjadřování složení tříložkových diagramech	257
7.5.7	Základní typy rovnovážných diagramů	259
7.5.8	Nernstův rozdělovací zákon	261
7.6	Rovnováha kapalina - tuhá látka	264
7.6.1	Systém jehož složky se neomezeně mísí v kapalné a jsou zcela nemísitelné v tuhé fázi (případ Aa)	265
7.6.2	Experimentální stanovení rovnováhy mezi kapalnou a tuhou fází	267
7.6.3	Kvantitativní popis rozpustnostní křivky	269
7.6.4	Kryoskopie	272
7.6.5	Další typy fázových diagramů kapalina - tuhá látka	272
7.6.6	Složky, které mezi sebou chemicky reagují - případ Ae	277
7.6.7	Složky v kapalné fázi omezeně mísitelné - případ B	280
7.6.8	Složky jsou zcela nemísitelné v kapalné i v tuhé fázi - případ C	282
7.6.9	Fázové diagramy kapalina - tuhá látka v ternárních systémech	282
7.6.10	Další varianty ternárních systémů	284
7.7	Membránové rovnováhy	287

7.7.1	Osmotická rovnováha	287
7.7.2	Donnanova rovnováha	291
7.7.3	Membránové separační procesy	293
Dodatky		297
D 1.	Maxwellovo rozdělení molekulárních rychlostí	297
D 2.	Matematické poznámky	303
D2.1	Křivkový integrál a jeho vlastnosti	303
D2.2	Integrující faktor	309
D2.3	Nerovnosti mezi diferenciály	310
D 3.	Ekvivalence slovních formulací II. věty termodynamické	313
D3.1	Neplatí Clausius \implies neplatí Thomson	313
D3.2	Neplatí Carnot \implies neplatí Thomson	314
D 4.	Magický čtverec	317