

Seznam hlavních symbolů	8
ÚVOD	12
1 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V JEDNOSLOŽKOVÉM SYSTÉMU	13
1.1 Experimentální stanovení tenze nasycených par	13
1.2 Clapeyronova rovnice	15
1.3 Korelační rovnice pro teplotní závislost tenze nasycených par	17
1.4 Odhad tlaku nasycených par	19
1.4.1 Generalizované metody založené na TKS	19
1.4.2 Srovnávací metody pro odhad tenzí nasycených par	21
1.5 Výparné teplo (výparná entalpie)	22
1.5.1 Výpočet výparného tepla z teplotní závislosti tenze nasycených par	23
1.5.2 Generalizované vztahy pro odhad výparného tepla	26
1.5.3 Teplotní závislost výparného tepla	29
1.6 Aplikace stavových rovnic pro odhad tenzí nasycených par a výparného tepla	31
1.7 Další typy rovnováh u jednosložkových systémů	32
2 Termodynamika roztoků	35
2.1 Směšovací a dodatkové veličiny - definice a experimentální stanovení .	35
2.1.1 Směšovací veličiny	35
2.1.2 Termodynamické veličiny u ideální směsi	37
2.1.3 Dodatkové veličiny	38
2.1.4 Experimentální stanovení směšovacího objemu a entalpie . . .	39
2.1.5 Rozpouštěcí teplo	42
2.2 Parciální molární veličiny	45
2.2.1 Eulerův vztah	46
2.2.2 Gibbsova-Duhemova rovnice	48
2.2.3 Důsledky plynoucí z Gibbsovy-Duhemovy rovnice	49
2.2.4 Určování parciálních molárních veličin z experimentálních dat	50
2.2.5 Tepelné efekty při směšování roztoků různých koncentrací . . .	53
2.3 Chemický potenciál, fugacita a aktivita složky	55
2.3.1 Chemický potenciál a fugacita čisté látky v závislosti na tlaku	56

2.3.2	Chemický potenciál a fugacita složky v plynné směsi	59
2.3.3	Aktivita složky a aktivitní koeficient	61
2.3.4	Výpočet aktivitních koeficientů na základě rovnováhy kapalina-pára	62
2.3.5	Určení dodatkové Gibbsovy energie a dodatkové entropie	65
2.3.6	Závislost dodatkové Gibbsovy energie G^E na složení	68
2.3.7	Závislost aktivity a aktivitních koeficientů na teplotě a tlaku	68
2.3.8	Derivace Gibbsovy energie podle složení	70
2.4	Standardní stav při nekonečném zředění	72
2.4.1	Použití jiných koncentračních proměnných při vyjadřování aktivity rozpuštěné látky (binární systémy)	76
2.4.2	Závislost aktivitních koeficientů $\gamma_2^{[x]}$, $\gamma_2^{[m]}$, $\gamma_2^{[c]}$ na teplotě	78
2.5	Termodynamická stabilita	79
2.5.1	Termická a mechanická stabilita	79
2.5.2	Podmínka pro difuzní stabilitu	80
2.5.3	Kritický bod v binárním systému za $[T,p]$	84
2.6	Podmínky fázové rovnováhy	85
2.6.1	Vzájemná vazba mezi teplotou, tlakem a složením fází v případě binárního dvoufázového systému	87
2.6.2	Aplikace van der Waalsových relací na rovnováhu kapalina-pára za konstantního tlaku	90
2.6.3	Vliv teploty a tlaku na složení binárního azeotropického bodu	91
2.6.4	Závislost rozpustnosti tuhé látky na teplotě	95

3 TEORIE ROZTOKŮ 97

3.1	Empirické modelové vztahy pro G^E	98
3.1.1	Symetrická (striktně regulární) rovnice	98
3.1.2	Redlichova-Kisterova rovnice	98
3.1.3	Wohlův rozvoj	100
3.1.4	Margulesova rovnice	100
3.1.5	Van Laarova rovnice	101
3.1.6	Dodatková Gibbsova energie pro vícesložkovou směs z Wohlůva rozvoje	102
3.2	Semiempirické modelové vztahy pro G^E	103
3.2.1	Scatchardova-Hildebrandova teorie regulárního roztoku	103
3.2.2	Mřížková teorie roztoků	107
3.2.3	Wilsonova rovnice	111
3.2.4	NRTL rovnice	114
3.2.5	UNIQUAC rovnice	115
3.2.6	Chemické teorie roztoků	116
3.3	Několik poznámek k použití modelových vztahů pro G^E	120

4	ROVNOVÁHA KAPALINA - PÁRA	123
4.1	Experimentální stanovení rovnováhy kapalina-pára	124
4.1.1	Metody měření v oboru finitních koncentrací	124
4.1.2	Experimentální stanovení limitních aktivitních koeficientů	127
4.2	Přesnost a spolehlivost dat o rovnováze kapalina-pára	130
4.2.1	Odhad rozptylu naměřeného aktivitního koeficientu	131
4.2.2	Diferenciální testy termodynamické konzistence	132
4.2.3	Integrální testy termodynamické konzistence	134
4.2.4	Další testy konzistence dat	137
4.3	Korelace experimentálních dat o rovnováze kapalina-pára	137
4.3.1	Korelační program pro úplná rovnovážná data pT_{xy}	139
4.3.2	Korelační program pro úplná (pT_{xy}) i neúplná (pT_x) data	141
4.4	Výpočet vícesložkové rovnováhy kapalina-pára	143
4.4.1	Program "BUBL P"	144
4.4.2	Program "DEW P"	144
4.4.3	Program "BUBL T"	147
4.4.4	Program "DEW T"	150
4.4.5	Rovnovážné dělení kapalina-pára	153
4.5	Metody k odhadu rovnováhy kapalina-pára	154
4.5.1	Metody skupinových příspěvků	156
4.5.2	Rozšířená teorie regulárního roztoku	157
4.5.3	Odhad separovatelnosti složek směsi	157
4.6	Rovnováha kapalina-pára za vyšších tlaků	160
4.6.1	Průběh rovnovážných křivek v kritické oblasti	160
4.6.2	Další typy diagramů	162
4.6.3	Průběhy kritické teploty a kritického tlaku na složení	165
4.6.4	Kvantitativní popis fázové rovnováhy kapalina-pára v kritické oblasti	166
4.6.5	Stavové rovnice používané k popisu rovnováhy kapalina-pára	167
5	ROZPUSTNOST PLYNŮ V KAPALINÁCH	171
5.1	Ideální rozpustnost plynu v kapalině	171
5.2	Henryho zákon	172
5.3	Vliv tlaku na rozpustnost plynů	174
5.4	Vliv teploty na rozpustnost plynů	176
5.5	Experimentální stanovení rozpustnosti plynů v kapalinách	178
5.5.1	Metody měření	178
5.5.2	Způsoby prezentace rozpustnostních dat	180
5.6	Odhad rozpustnosti plynů v kapalinách	181
5.6.1	Metody vycházející z konceptu hypotetické kapaliny	182
5.6.2	Výpočet ze stavových rovnic	184
5.7	Rozpustnost plynů ve směsných rozpouštědlech	185
5.8	Rozpustnost plynů ve vodných roztocích solí	187

5.9	Chemická interakce plyn-rozpouštědlo	188
-----	--	-----

6	ROVNOVÁHA KAPALINA-KAPALINA	191
----------	------------------------------------	------------

6.1	Experimentální stanovení vzájemné rozpustnosti	191
6.2	Rovnováha kapalina-kapalina u binárních systémů	193
6.2.1	Hlavní typy binárních systémů	193
6.2.2	Popis heterogenního binárního systému pomocí striktně regulárního roztoku	194
6.2.3	Kvantitativní popis závislosti vzájemné rozpustnosti na teplotě	196
6.2.4	Výpočet složení koexistujících fází binárního systému	198
6.2.5	Výpočet parametrů v empirických vztazích pro dodatkovou Gibbsovu energii u heterogenních binárních systémů	202
6.2.6	Vlastní výpočet parametrů	202
6.2.7	Výpočet parametrů u systémů s kritickou oblastí	205
6.3	Ternární a vícesložkové systémy	208
6.3.1	Základní typy ternárních systémů se dvěma kapalnými fázemi	208
6.3.2	Rovnováha kapalina-kapalina v kvaternárním systému	211
6.3.3	Vliv teploty a tlaku na průběh binodální křivky a rozdělovacích koeficientů v ternárním systému	212
6.3.4	Kvantitativní popis rovnováhy kapalina-kapalina u vícesložkových systémů	213
6.3.5	Rodova korelace rozdělovacích koeficientů	215
6.3.6	Termodynamický popis rovnováhy kapalina-kapalina v ternárních systémech pomocí dodatkové Gibbsovy energie	216
6.3.7	Použití ternárních parametrů	217
6.3.8	Výpočet složení koexistujících fází u ternárního systému	218

7	ROVNOVÁHA KAPALINA-TUHÁ LÁTKA	221
----------	--------------------------------------	------------

7.1	Experimentální stanovení fázového diagramu	221
7.1.1	Základní typy $s - \ell$ diagramů u binárních systémů	222
7.1.2	Rovnováha $s - \ell$ u ternárních systémů	225
7.2	Kvantitativní popis $s - \ell$ rovnováhy u binárního systému	226
7.2.1	Závislost rozpustnosti tuhé látky na teplotě	232
7.2.2	Závislost rozpustností solí na teplotě	233
7.3	Rovnováha mezi dvěma tuhými fázemi	235
7.3.1	Jednoduchá kombinace $s - \ell$, $s - s$ a $\ell - \ell$ rovnováhy	237
7.4	Vznik sloučeniny ze složek v tuhé fázi	240
7.4.1	Termodynamický popis křivky liquidu, která odpovídá rozkladu sloučeniny Z	241
7.5	Výpočet rovnováhy $s - \ell$ u ternárních systémů	243

Dodatky

247

- D 1. Empirické a semiempirické rovnice pro bezrozměrnou dodatkovou Gibbsovu energii u binárních systémů a některé další veličiny 247
- D 2. Výpočet termodynamických funkcí v binárním systému na základě bezrozměrné Gibbsovy směšovací energie $G = G^M / (RT)$ či bezrozměrné dodatkové Gibbsovy energie $Q = G^E / (RT)$ 252
- D 3. Výpočet termodynamických funkcí v binárním systému na základě aktivit nebo aktivitních koeficientů obou složek 253
- D 4. Vztahy pro výpočet derivací Q , $\ln \gamma_i$, Q_{11} a Q_{111} podle parametrů pro Wilsonovu, NRTL a UNIQUAC rovnici (je použito stejného značení jako v D 1). 255
- D 5. Vztahy pro výpočet Q , $\ln \gamma_i$, $\left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j}\right)_{T,p}$ pro Wilsonovu, NRTL a UNIQUAC rovnici 257
- D 6. Relace mezi různě definovanými aktivitními koeficienty rozpuštěné látky u binárního systému 259
- D 7. Konstanty Wilsonovy rovnice pro vybrané systémy 260
- D 8. Zákon o šíření chyb 261
- D 9. Metoda nejmenších čtverců - soustava normálních rovnic. 262
- D 10. Odhadová metoda MOSCED 265