

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Seznam hlavních symbolů | 8 |
| ÚVOD | 12 |
| 1 FÁZOVÉ ROVNOVÁHY V JEDNOSLOŽKOVÉM SYSTÉMU | 13 |
| 1.1 Experimentální stanovení tenze par | 13 |
| 1.2 Clapeyronova rovnice | 16 |
| 1.3 Korelační rovnice pro teplotní závislost tenze par | 18 |
| 1.4 Odhad tenzí par | 20 |
| 1.4.1 Generalizované metody založené na TKS | 20 |
| 1.4.2 Srovnávací metody pro odhad tenzí par | 24 |
| 1.5 Výparné teplo (výparná entalpie) | 25 |
| 1.5.1 Výpočet výparného tepla z teplotní závislosti tenze par | 26 |
| 1.5.2 Generalizované vztahy pro odhad výparného tepla | 30 |
| 1.5.3 Teplotní závislost výparného tepla | 33 |
| 1.6 Aplikace stavových rovnic pro odhad tenzí par a výparného tepla | 36 |
| 1.7 Další typy rovnováh u jednosložkových systémů | 37 |
| 2 TERMODYNAMIKA ROZTOKŮ | 43 |
| 2.1 Směšovací a dodatkové veličiny - definice a experimentální stanovení | 43 |
| 2.1.1 Experimentální stanovení směšovacího objemu a entalpie | 47 |
| 2.1.2 Rozpouštěcí teplo | 51 |
| 2.1.3 Dodatkové veličiny | 55 |
| 2.2 Parciální molární veličiny | 57 |
| 2.2.1 Eulerův vztah | 58 |
| 2.2.2 Gibbsova-Duhemova rovnice | 60 |
| 2.2.3 Určování parciálních molárních veličin z experimentálních dat | 64 |
| 2.2.4 Tepelné efekty při směšování roztoků různých koncentrací | 67 |
| 2.3 Chemický potenciál, fugacita a aktivita složky | 69 |
| 2.3.1 Chemický potenciál a fugacita čisté látky v závislosti na tlaku | 69 |
| 2.3.2 Chemický potenciál a fugacita složky v plynné směsi | 72 |
| 2.3.3 Aktivita složky a aktivitní koeficient | 75 |
| 2.3.4 Výpočet aktivitních koeficientů na základě rovnováhy kapalina-pára | 77 |
| 2.3.5 Určení dodatkové Gibbsovy energie a dodatkové entropie | 81 |
| 2.3.6 Závislost dodatkové Gibbsovy energie G^E na složení | 84 |
| 2.3.7 Závislost aktivity a aktivitních koeficientů na teplotě a tlaku | 85 |
| 2.3.8 Derivace Gibbsovy energie se složením | 87 |
| 2.4 Standardní stav při nekonečném zředění | 89 |
| 2.4.1 Použití jiných koncentračních proměnných při vyjadřování aktivity rozpuštěné látky (binární systémy) | 93 |
| 2.4.2 Závislost aktivitních koeficientů $\gamma_{x2}, \gamma_{m2}, \gamma_{c2}$ na teplotě | 97 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.5 | Termodynamická stabilita | 98 |
| 2.5.1 | Termická a mechanická stabilita | 98 |
| 2.5.2 | Podmínka pro difúzní stabilitu | 100 |
| 2.5.3 | Podmínky pro kritický bod v binárním systému za [T,p] | 104 |
| 2.6 | Podmínky fázové rovnováhy | 106 |
| 2.6.1 | Vzájemná vazba mezi teplotou, tlakem a složením fází v případě binárního dvoufázového systému | 108 |
| 2.6.2 | Aplikace van der Waalsových relací na rovnováhu kapalina-pára za konstantního tlaku | 112 |
| 2.6.3 | Vliv teploty a tlaku na složení binárního azeotropického bodu | 113 |
| 2.6.4 | Závislost rozpustnosti tuhé látky na teplotě | 117 |
| 3 | TEORIE ROZTOKŮ | 122 |
| 3.1 | Empirické modelové vztahy pro G^E | 123 |
| 3.1.1 | Symetrická (striktně regulární) rovnice | 123 |
| 3.1.2 | Redlichova-Kisterova rovnice | 124 |
| 3.1.3 | Wohlův rozvoj | 126 |
| 3.1.4 | Margulesova rovnice | 127 |
| 3.1.5 | Van Laarova rovnice | 129 |
| 3.1.6 | Dodatková Gibbsova energie pro vícesložkové směsi z Wohlova rozvoje | 129 |
| 3.2 | Semiempirické modelové vztahy pro G^E | 130 |
| 3.2.1 | Scatchardova-Hildebrandova teorie regulárního roztoku | 130 |
| 3.2.2 | Mřížková teorie roztoků | 136 |
| 3.2.3 | Wilsonova rovnice | 143 |
| 3.2.4 | NRTL rovnice | 147 |
| 3.2.5 | UNIQUAC rovnice | 148 |
| 3.2.6 | Chemické teorie roztoků | 151 |
| 3.3 | Několik poznámek k použití modelových vztahů pro G^E | 157 |
| 4 | ROVNOVÁHA KAPALINA - PÁRA | 162 |
| 4.1 | Experimentální stanovení rovnováhy kapalina-pára | 164 |
| 4.1.1 | Metody měření v oboru finitních koncentrací | 164 |
| 4.1.2 | Experimentální stanovení limitních aktivitních koeficientů | 167 |
| 4.2 | Přesnost a spolehlivost dat o rovnováze kapalina-pára | 172 |
| 4.3 | Korelace experimentálních dat o rovnováze kapalina-pára | 181 |
| 4.3.1 | Korelační program pro úplná rovnovážná data pTxy | 183 |
| 4.3.2 | Korelační program pro úplná (pTxy) i neúplná (pTx) data | 185 |
| 4.4 | Výpočet vícesložkové rovnováhy kapalina-pára | 188 |
| 4.4.1 | Program "BUBL P" | 189 |
| 4.4.2 | Program "DEW P" | 191 |
| 4.4.3 | Program "BUBL T" | 193 |
| 4.4.4 | Program "DEW T" | 196 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 4.4.5 | Rovnovážné dělení kapalina-pára | 200 |
| 4.5 | Metody k odhadu rovnováhy kapalina-pára | 203 |
| 4.5.1 | Metody skupinových příspěvků | 204 |
| 4.5.2 | Rozšířená teorie regulárního roztoku | 206 |
| 4.5.3 | Odhad separovatelnosti složek směsi | 207 |
| 4.6 | Rovnováha kapalina-pára za vyšších tlaků | 210 |
| 4.6.1 | Průběh rovnovážných křivek v kritické oblasti | 211 |
| 4.6.2 | Další typy diagramů | 214 |
| 4.6.3 | Průběhy kritické teploty a kritického tlaku na složení | 218 |
| 4.6.4 | Kvantitativní popis fázové rovnováhy kapalina-pára v kritické oblasti | 219 |
| 4.6.5 | Používané stavové rovnice k popisu kapalina-pára | 220 |
| 5 | ROZPUSTNOST PLYNŮ V KAPALINÁCH | 228 |
| 5.1 | Ideální rozpustnost plynu v kapalině | 228 |
| 5.2 | Henryho zákon | 230 |
| 5.3 | Vliv tlaku na rozpustnost plynů | 232 |
| 5.4 | Vliv teploty na rozpustnost plynů | 236 |
| 5.5 | Experimentální stanovení rozpustnosti plynů v kapalinách | 238 |
| 5.5.1 | Metody měření | 238 |
| 5.5.2 | Způsoby prezentace rozpustnostních dat | 240 |
| 5.6 | Odhad rozpustnosti plynů v kapalinách | 243 |
| 5.6.1 | Metody vycházející z konceptu hypotetické kapaliny | 243 |
| 5.6.2 | Výpočet ze stavových rovnic | 247 |
| 5.7 | Rozpustnost plynů ve směsných rozpouštědlech | 248 |
| 5.8 | Rozpustnost plynů ve vodných roztocích solí | 251 |
| 5.9 | Chemická interakce plyn-rozpouštědlo | 252 |
| 6 | ROVNOVÁHA KAPALINA-KAPALINA | 257 |
| 6.1 | Experimentální stanovení vzájemné rozpustnosti | 257 |
| 6.2 | Rovnováha kapalina-kapalina u binárních systémů | 259 |
| 6.2.1 | Hlavní typy binárních systémů | 259 |
| 6.2.2 | Popis heterogenního binárního systému pomocí striktně regulárního roztoku | 261 |
| 6.2.3 | Kvantitativní popis závislosti rozpustnosti na teplotě | 262 |
| 6.2.4 | Výpočet složení koexistujících fází u binárního systému | 265 |
| 6.2.5 | Výpočet parametrů v empirických vztazích pro dodatkovou Gibbsovu energii u heterogenních binárních systémů | 270 |
| 6.2.6 | Vlastní výpočet parametrů | 270 |
| 6.2.7 | Výpočet parametrů u systémů s kritickou oblastí | 273 |
| 6.3 | Ternární a vícesložkové systémy | 278 |
| 6.3.1 | Základní typy ternárních systémů se dvěma kapalnými fázemi | 278 |
| 6.3.2 | Rovnováha kapalina-kapalina v kvaternárním systému | 281 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 6.3.3 | Vliv teploty a tlaku na průběh binodální křivky a rozdělovacích koeficientů v ternárním systému | 283 |
| 6.3.4 | Kvantitativní popis rovnováhy kapalina-kapalina u vícesložkových systémů | 284 |
| 6.3.5 | Rodova korelace rozdělovacích koeficientů | 287 |
| 6.3.6 | Termodynamický popis rovnováhy kapalina-kapalina v ternárních systémech pomocí dodatkové Gibbsovy energie | 288 |
| 6.3.7 | Použití ternárních parametrů | 290 |
| 6.3.8 | Výpočet složení koexistujících fází u ternárního systému | 291 |

7 ROVNOVÁHA KAPALINA-TUHÁ LÁTKA 295

| | | |
|-------|---|-----|
| 7.1 | Experimentální stanovení fázového diagramu | 295 |
| 7.1.1 | Základní typy $s - l$ diagramů u binárních systémů | 295 |
| 7.1.2 | Rovnováha $s - l$ u ternárních systémů | 300 |
| 7.2 | Kvantitativní popis $s - l$ rovnováhy u binárního systému | 301 |
| 7.2.1 | Závislost rozpustnosti tuhé látky na teplotě | 308 |
| 7.2.2 | Závislost rozpustností solí na teplotě | 310 |
| 7.3 | Rovnováha mezi dvěma tuhými fázemi | 312 |
| 7.3.1 | Jednoduchá kombinace $s - l$, $s - s$ a $l - l$ rovnováhy | 315 |
| 7.4 | Vznik sloučeniny mezi oběma složkami v tuhé fázi | 319 |
| 7.4.1 | Termodynamický popis křivky liquidu, která odpovídá rozkladu sloučeniny Z | 319 |
| 7.5 | Výpočet rovnováhy $s - l$ u ternárních systémů | 322 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Dodatek I. | Empirické a semiempirické rovnice pro bezrozměrnou dodatkovou Gibbsovu energii $Q = G^E/(RT)$ u binárních systémů a některé další termodynamické veličiny | 326 |
|------------|---|-----|

| | | |
|-------------|--|-----|
| Dodatek II. | Výpočet termodynamických funkcí v binárním systému na základě bezrozměrné molární Gibbsovy směšovací energie G či bezrozměrné dodatkové Gibbsovy energie Q | 331 |
|-------------|--|-----|

| | | |
|--------------|--|-----|
| Dodatek III. | Výpočet termodynamických funkcí v binárním systému na základě aktivit nebo aktivitních koeficientů obou složek | 332 |
|--------------|--|-----|

| | | |
|-------------|---|-----|
| Dodatek IV. | Vztahy pro výpočet derivací Q , $\ln \gamma_i$, Q_{11} a Q_{111} podle parametrů pro Wilsonovu, NRTL a UNIQUAC rovnici | 334 |
|-------------|---|-----|

| | | |
|------------|---|-----|
| Dodatek V. | 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 | 336 |
|------------|---|-----|

| | | |
|-------------|---|-----|
| Dodatek VI. | Relace mezi různě definovanými aktivitními koeficienty rozpuštěné látky u binárního systému | 338 |
|-------------|---|-----|

| | |
|---|------------|
| Dodatek VII. Konstanty Wilsonovy rovnice pro vybrané systémy | 339 |
| Dodatek VIII. Zákon o šíření chyb | 340 |
| Dodatek IX. Metoda nejmenších čtverců - soustava normálních rovnic | 341 |
| Dodatek X. Odhadová metoda MOSCED | 346 |