

# A SKUPENSKÉ STAVY HMOTY A JEJICH KINETICKÁ TEORIE

	Str.
Ú V O D	3
P L Y N Y	3
IDEÁLNÍ PLYN	3
Jednoduchý kinetický model	3
Počet nárazů na stěnu	4
Tlak plynů	4
Energie molekul	4
Přesnější kinetický model	5
Rozdělení směrů rychlostí molekul	5
Počet nárazů a tlak	6
Rozdělení velikostí rychlostí	6
Střední hodnoty	7
Počet nárazů a tlak	7
Maxwell-Boltzmannův rozdělovací zákon	8
Pojem pravděpodobnosti	8
Podmíněný extrém - Lagrangeova metoda	9
Určení koeficientů v rozdělovací funkci	11
Přehled výsledků	12
Zobecnění pomocí partiční funkce	12
Důsledky Maxwell-Boltzmannova rozdělení	14
Počet stupňů volnosti, ekvipartiční princip	14
Nejpravděpodobnější rychlost, střední rychlost, střed čtverců rychlostí	16
Chování ideálních plynů ve směsi	16
Počet molekul s energií nad jistou mez	17
SRÁŽKY MOLEKUL V PLYNECH	19
Srážky molekul jediného plynu	19
Jednoduchý model	19
Relativní rychlost	20
Srážky molekul dvou různých druhů	20
Volná dráha a střední volná dráha	21
DĚJE ZÁVISLÉ NA STŘEDNÍ VOLNÉ DRÁZE (TRANSPORTNÍ JEVY)	22
Makroskopický obraz	22
Diferenciální rovnice proudícího kontinua	22
Druhý Fickův zákon	23
Molekulárně kinetický obraz transportních jevů	24
Transport vlastností H - obecný model	24
Transport hmoty, tepla, hybnosti	25
Transportní jevy ve směsi plynů	26
Difusní koeficient směsi plynů	26
REÁLNÝ PLYN	27
Korekce stavové rovnice ideálního plynu	27
Korekce na objem molekul	28
Korekce na přitažlivé síly	28
Van der Waalsova stavová rovnice	29
Rozbor a význam rovnice	29
Tlak nasycené páry	32
Určení kritických veličin	33
Redukovaná van der Waalsova rovnice	34
Generalizovaný kompresibilitní diagram	35

Teorem korespondujících stavů	37
Redukovaná rovnice pro tensi páry	37
Pravidlo o redukovaných bodech varu	38
Pravidlo Koppovo	38
Pravidlo Troutonovo	39
Verifikace van der Waalsovy rovnice a jiné stavové rovnice	40
Stavové rovnice směsi reálných plynů	41
<b>K A P A L I N Y</b>	42
<b>STAVOVÉ CHOVÁNÍ ČISTÝCH KAPALIN</b>	42
Molekulárně kinetický obraz kapalin	42
Stavové rovnice kapalin	44
Úpravy van der Waalsovy rovnice	44
Generalizovaný expanzní diagram	45
Redukované veličiny - Surdinovy vztahy	46
Transportní jevy v čistých kapalinách	46
Koeficient viskozity	46
Mezimolekulární síly a struktura kapalin	48
Disperzní síly	48
Síly chemické povahy	49
Tekuté krystaly	50
Povrchové napětí kapalin	51
Molekulárně kinetický model	51
Molární povrchová energie	52
Závislost molární povrchové energie a povrchového napětí na teplotě	52
Parachor	52
<b>SMĚSI KAPALIN - ROZTOKY</b>	53
Molekulárně kinetický obraz	53
Osmotický tlak	53
Projevy osmotického tlaku	54
Osmotická práce	55
Různé způsoby vyjadřování koncentrací	56
Transportní jevy v roztocích a směsích kapalin	57
Koeficient viskozity	57
Koeficient difuze	57
Povrchové napětí roztoků a směsí kapalin	58
Osmotická práce a změna povrchového napětí	58
Naadsorbované množství	59
Závislost povrchového napětí na složení roztoku	60
<b>P E V N Ě L Á T K Y</b>	61
<b>MOLEKULÁRNĚ GEOMETRICKÝ OBRAZ</b>	61
Mikro- a makrostrukturní popis krystalu	61
Základní krystalové buny	61
Makroskopický popis ploch	63
Koordinační čísla a typy mřížek	63
Výzkum struktury krystalů rentgenovými paprsky	67
Interference záření na krystalové mřížce	67
Určení rozměrů mřížky	68
Určení typů mřížky	70
Mapa elektronových hustot	72
Princip experimentálního postupu rentgenové analýzy	72
<b>MOLEKULÁRNĚ KINETICKÝ OBRAZ</b>	75
Klasický lineární oscilátor	75

Rovnice vibračního pohybu	75
Energie lineárního oscilátoru	77
Dulong-Petitovo pravidlo	77
Kvantový lineární oscilátor	78
Kvantová hypotéza	78
Rozdělení energií a jejich střední hodnota	78
Einsteinova funkce	80
Debyeova teorie atomových tepel	80
Tání krystalu	82
Molární tepelné kapacity sloučenin	83
Tuhá látka ve styku se svou kapalinou a parou	85
Vazebné síly v krystalech	86
<b>S O U S T A V Y S V E L K Ý M S P E C I F I C K Ý M</b>	
<b>P O V R C H E M</b>	87
<b>RŮZNÉ FORMY STYKU NĚKOLIKA FÁZÍ</b>	88
Povrchové jevy malých částic	88
Mezipovrchové napětí	88
Tvar kapek na podložce	88
Kapilární elevace a deprese	90
Visící kapka	90
Pevná částice ve styku s kapalinou	91
Tense par nad malými kapkami	92
Povrchové filmy	94
Nerozpustné povrchové filmy	94
Rozpustné povrchové filmy	96
Langmuirova adsorpční izoterma	97
Adsorpce ze směsi látek	98
Adsorpce z roztoků na povrch pevné látky	99
Vícevrstevná adsorpce	99
Disperzní soustavy	103
<b>B T E R M O D Y N A M I K A</b>	105
=====	
<b>Ú V O D</b>	105
<b>ZÁKLADNÍ POJMY</b>	105
Systém, jeho stav a vlastnosti	105
Energie a práce	106
Energie	106
Práce	107
Jednotlivé typy práce	108
Práce objemová	108
Práce elektrická, povrchová	110
<b>P R V N Í V Ě T A T E R M O D Y N A M I C K Á</b>	111
<b>JEDNODUCHÉ APLIKACE I.VĚTY TERMODYNAMICKÉ</b>	112
Základní procesy	112
Procesy izochorické	112
Procesy izobarické	113
Tepelné kapacity	114
Procesy adiabatické	117

Některé speciální děje	118
Expanse plynu do vakua	118
Joule-Thompsonův pokus	118
<b>APLIKACE I. VĚTY NA CHEMICKÉ REAKCE - TERMOCHEMIE</b>	120
Energetické změny při chemické reakci	120
Základní pojmy	120
Termochemické zákony	122
$\Delta H$ reakce jako funkce reakčních komponent	122
Výpočet tepelného zabarvení reakce	124
Slučovací enthalpie	124
Spalná enthalpie	125
Vazebné energie	127
Tepla fázových přechodů	130
Závislost reakčních tepel na teplotě	131
Kirchhoffův zákon	131
Reakční teplota	132
<b>DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMICKÁ</b>	133
<b>CYKLICKÉ DĚJE</b>	133
Plocha uzavřené křivky a práce	133
Kruhové děje ideálního plynu	134
Carnotův cyklus	134
Formulace entropie	136
Obecný cyklus ideálního plynu	137
Carnotův cyklus s obecnou látkou	139
<b>IRREVERSIBILNÍ DĚJE</b>	141
Cyklický děj s nevratnými kroky	141
Význam entropie pro ireversibilní děje	142
Příklady na vzrůst entropie při ireversibilních dějích	144
Expanse ideálního plynu do vakua	144
Míšení ideálních plynů volnou difuzí	144
Převod tepla	145
Entropie a pravděpodobnost	145
Boltzmannova věta	145
Výpočet změny entropie pomocí pravděpodobnosti	147
<b>SPOJENÍ I. a II. VĚTY TERMODYNAMICKÉ</b>	148
Nové termodynamické funkce	148
Helmholtzova volná energie	149
Gibbsova volná energie	150
Rozšíření pojmu charakteristických funkcí	152
Derivace termodynamických funkcí	153
<b>TŘETÍ VĚTA TERMODYNAMICKÁ</b>	155
Princip nedosažitelnosti absolutní teplotní nuly	155
Nulová hodnota entropie při absolutní nule tepelné	156
Výpočet absolutních hodnot entropií	157
<b>ZMENA GIBBSOVY ENERGIE PŘI CHEMICKÉ REAKCI</b>	158
Výpočet pomocí změn entropie	158

Slučovací změny Gibbsovy energie	159
Gibbs-Helmholtzova rovnice	161
Diferenciální vyjádření rovnice	161
Integrovaný tvar rovnice	163
<b>T E R M O D Y N A M I K A      S M Ě S Í      L Á T E K</b>	<b>163</b>
<b>PARCIÁLNÍ MOLÁRNÍ VELIČINY</b>	<b>164</b>
Obecné vztahy	164
Extenzivní vlastnosti směsi	164
Gibbs-Duhemova věta	165
Grafické znázornění parciálních molárních veličin	166
Rozpouštěcí a zřehovací tepla	167
<b>CHEMICKÉ POTENCIÁLY</b>	<b>168</b>
Vyjádření chemického potenciálu a jeho význam	168
I. věta termodynamiky pro otevřené soustavy	168
Popis soustavy složené z k- složek a r- fází pomocí $\mu$	170
Obecná formulace termodynamických rovnováh pomocí $\mu$	171
Obecné podmínky termodynamické rovnováhy	171
Gibbsův zákon fází	173
Závislost chemického potenciálu na tlaku, teplotě a složení	175
Derivace chemického potenciálu	175
Chemický potenciál ideálního plynu	176
Fugacita	176
Aktivita	180
Volba standardních stavů	182
Duhem-Margulesova rovnice	183
<b>F Á Z O V É   R O V N O V Á H Y</b>	<b>184</b>
<b>ROVNOVÁHY V DVOUFÁZOVÉ JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVĚ</b>	<b>184</b>
Rovnováha kapalina - pára	184
Tense páry jako funkce teploty	184
Rovnováha pára - tuhá látka	185
Rovnováha kapalina - tuhá látka	185
Rovnováha mezi dvěma modifikacemi	186
Fázové diagramy v jednosložkové soustavě	186
Diagramy s jedním trojným bodem	186
Diagram s několika trojnými body	187
Obě fáze pod nestejnými tlaky	189
<b>ROVNOVÁHY V DVOUFÁZOVÉ DVOUSLOŽKOVÉ SOUSTAVĚ</b>	<b>189</b>
Dvoufázové soustavy s jednou fází jednosložkovou	189
Rovnováha roztoku a páry čistého rozpouštědla	189
Rovnováha roztoku s čistým vymrzlým rozpouštědlem	192
Rovnováha roztoku s čistým kapalným rozpouštědlem	193
Rovnováha nasyceného roztoku s čistou tuhou látkou	194
Dvoufázové soustavy s oběma složkami v obou fázích	195
Rovnováha mezi roztokem úplně mísitelných kapalin a parou	195
u ideálních systémů	199
Azeotropické systémy	201
Destilace a rektifikace	201
Rovnováha mezi roztokem plynu a plynnou fází	203
Rovnováha dvou omezeně mísitelných kapalin	204
Dvou- a třífázové soustavy s oběma složkami v obou fázích	206

Rovnováha pára - kapalina s omezenou mísitelností složek v kapalně fázi bez azeotropu	206
Systémy s azeotropem	207
<b>ROVNOVÁHY V KONDENZOVANÝCH DVOUSLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH</b>	<b>210</b>
Složky netvoří chemickou sloučeninu	210
Přehled typů fázových rovnováh	210
Příklady fázových diagramů v kondenzovaných soustavách	211
Složky tvoří chemickou sloučeninu	214
Sloučenina je stálá v tuhé fázi i v tavenině	214
Sloučenina je stálá jen v tuhé fázi	215
Proměření izobarických diagramů v kondenzovaných dvousložkových soustavách	217
<b>ROVNOVÁHY V KONDENZOVANÝCH TŘÍSLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH</b>	<b>218</b>
Trojúhelníkové diagramy	218
Rovnováhy omezeně mísitelných kapalin	219
Jediná dvojice omezeně mísitelných kapalin	219
Více dvojic omezeně mísitelných kapalin	220
Rozdělovací koeficient	221
Rovnováhy tuhých solí a jejich nasycených roztoků	222
Rovnováhy, kdy složky netvoří sloučeninu	222
Rovnováhy, kdy složky tvoří sloučeninu	222
Rovnováha tuhých látek a taveniny v třísložkové soustavě	223
Rovinné diagramy při různých teplotách	223
Prostorový diagram	224
<b>CHEMICKÉ ROVNOVÁHY</b>	<b>226</b>
<b>ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA</b>	<b>226</b>
Podmínky chemické rovnováhy	226
Změny počtu molů reakčních komponent	226
Řešení diferenciální rovnice chemické rovnováhy	227
Guldberg-Waageův zákon a rovnovážná konstanta chemické reakce	228
Výpočet rovnovážné konstanty a její závislost na tlaku a teplotě	230
Van t Hoffova reakční izobara a izoterma	230
Různé způsoby vyjádření rovnovážné konstanty v homogenních systémech	232
Rovnovážná konstanta ve směsi ideálních plynů	233
Rovnovážná směs reálných plynů	234
Rovnováha v roztocích	234
Heterogenní chemické rovnováhy	235
Simultánní chemické rovnováhy	236
<b>SLOŽENÍ ROVNOVÁŽNÉ SMĚSI</b>	<b>238</b>
Výpočet rovnovážného složení	238
Změny rovnovážného složení	239
Závislost na teplotě	239
Závislost na tlaku	239
Závislost na počátečním složení	240
<b>AFINITA CHEMICKÉ REAKCE</b>	<b>240</b>
Termodynamický popis reakční soustavy mimo rovnováhu	240
Různé způsoby vyjádření afinity	242

## F. DODATEK

F.1. Počet nárazů a tlak	244
F.2. Zpřesněný počet nárazů na stěnu a tlak	245
F.3. Výpočet některých integrálů	245
F.4. Výpočet kovolumu	246
F.5. Výraz pro difuzní koeficient	247
F.6. Normálový tvar roviny	249
F.7. Výpočet Debyeovy funkce	249
F.8. Tense par nad malými kapkami	250
F.9. Stavová rovnice rozpustného povrchového filmu	250
F.10. Azeotropy	251
F.11. Rovnováha v gravitačním poli	253
F.12. Adsorpční rovnováha	254

## O B S A H

