

A SKUPENSKÉ STAVY HMOTY A JEJICH KINETICKÁ TEORIE

Ú V O D	Str.	3
P L Y N Y		3
IDEÁLNÍ PLYN		3
Jednoduchý kinetický model		3
Počet nárazů na stěnu		3
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		
Jednoduchý model		19
Relativní rychlost		19
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
K A P A L I N Y	42
STAVOVÉ CHOVÁNÍ ČISTÝCH KAPALIN	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
SMĚSI KAPALIN - ROZTOKY	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
P E V N Ě L Á T K Y	61
MOLEKULÁRNĚ GEOMETRICKÝ OBRAZ	61
Mikro- a makrostrukturní popis krystalu	61
Základní krystalové bunky	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
MOLEKULÁRNĚ KINETICKÝ OBRAZ	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
 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 P O V R C H E M	 87
RŮZNÉ FORMY STYKU NĚKOLIKA FÁZÍ	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 směsí látek	98
Adsorpce z roztoků na povrch pevné látky	99
Vícevrstevná adsorpce	99
Disperzní soustavy	103
 B TERMODYNAMIKA	 105
=====	
Ú V O D	105
ZÁKLADNÍ POJMY	105
System, jeho stav a vlastnosti	105
Energie a práce	106
Energie	106
Práce	107
Jednotlivé typy práce	108
Práce objemová	108
Práce elektrická, povrchová	110
 P R V N Í V Ě T A T E R M O D Y N A M I C K Á	 111
JEDNODUCHÉ APLIKACE I.VĚTY TERMODYNAMICKÉ	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
 APLIKACE I.VĚTY NA CHEMICKÉ REAKCE - TERMOCHEMIE	 120
Energetické změny při chemické reakci	120
Základní pojmy	120
Termochemické zákony	122
ΔH_{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
 DRUHÁ VĚTA TERMODYNAMICKÁ	 133
 CYKLICKÉ DĚJE	 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
 IRREVERSIBILNÍ DĚJE	 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
Mísení ideálních plynů volnou difuzí	144
Převod tepla	145
Entropie a pravděpodobnost	145
Boltzmannova věta	145
Výpočet změny entropie pomocí pravděpodobnosti	147
 SPOJENÍ I. a II.VĚTY TERMODYNAMICKÉ	 148
Nové termodynamické funkce	148
Helmholtzova volná energie	149
Gibbsova volná energie	150
Rozšíření pojmu charakteristických funkcí	152
Derivace termodynamických funkcí	153
 TŘETÍ VĚTA TERMODYNAMICKÁ	 155
Princip nedosažitelnosti absolutní teplotní nuly	155
Nulová hodnota entropie při absolutní nule tepelné	156
Výpočet absolutních hodnot entropií	157
 ZMENA GIBBSOVY ENERGIE PŘI CHEMICKÉ REAKCI	 158
Výpočet pomocí změn entropie	158

Slučovací změny Gibbsovy energie	159
Gibbs-Helmholtzova rovnice	161
Diferenciální vyjádření rovnice	161
Integrovaný tvar rovnice	163
T E R M O D Y N A M I K A S M Ě S Í L Á T E K	163
PARCIÁLNÍ MOLÁRNÍ VELIČINY	164
Obecné vztahy	164
Extenzivní vlastnosti směsi	164
Gibbs-Duhemova věta	165
Grafické znázornění parciálních molárních veličin	166
Rozpouštěcí a zředovací tepla	167
CHEMICKÉ POTENCIÁLY	168
Vyjádření chemického potenciálu a jeho význam	168
I. věta termodynamiky pro otevřené soustavy	168
Popis soustavy složené z k- složek a r-fází pomocí μ	170
Obecná formulace termodynamických rovnováh pomocí μ	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
F Á Z O V É R O V N O V Á H Y	184
ROVNOVÁHY V DVOUFÁZOVÉ JEDNOSLOŽKOVÉ SOUSTAVĚ	184
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
ROVNOVÁHY V DVOUFÁZOVÉ DVOUSLOŽKOVÉ SOUSTAVĚ	189
Dvofázové 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
Dvofázové soustavy s oběma složkami v obou fázích	195
Rovnováha mezi roztokem úplně mísitelných kapalin a parou u ideálních systémů	195
Azeotropické systémy	199
Destilace a rektifikace	201
Rovnováha mezi roztokem plynu a plynou 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 Systémy s azeotropem	206 207
ROVNOVÁHY V KONDENZOVANÝCH DVOUSLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH	210
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
ROVNOVÁHY V KONDENZOVANÝCH TŘÍSLOŽKOVÝCH SOUSTAVÁCH	218
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
C H E M I C K É R O V N O V Á H Y	226
ROVNOVÁŽNÁ KONSTANTA	226
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
SLOŽENÍ ROVNOVÁŽNÉ SMĚSI	238
Výpočet rovnovážného složení	238
Změny rovnovážného složení	239
Závislost na teplotě	239
Závislost na tlaku	239
Závislost na počátečním složení	240
AFINITA CHEMICKÉ REAKCE	240
Termodynamický popis reakční soustavy mimo rovnováhu	240
Různé způsoby vyjádření afinity	242

ROVNOVÁHY V SILOVÝCH POLÍCH 243

F DODATEK 244
=====

- 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