

Předmluva	5
Seznam příkladů	13
Seznam symbolů	15

I. THERMODYNAMIKA ROZTOKŮ NEELEKTROLYTŮ

1. Obecné vztahy	19
1.1. Kriterium rovnováhy	19
1.2. Systém o jedné složce	20
1.2.1. Clapeyronova rovnice	21
1.2.2. Clausius—Clapeyronova rovnice	22
1.3. Systém o více složkách	23
1.3.1. Závislost volné enthalpie na stavových proměnných	23
1.3.2. Chemický potenciál	24
1.3.3. Gibbs—Duhemova rovnice	24
1.3.4. Rovnováha v systému o více složkách a více fázích	26
1.3.5. Fugacita	27
a) Závislost fugacity na tlaku a na teplotě	28
b) Závislost fugacity na složení	30
2. Ideální roztok	30
2.1. Definice ideálního roztoku	30
2.2. Důsledky plynoucí z definice ideálního roztoku	31
2.3. Rovnováha kapalina — pára v ideálních systémech	32
2.3.1. Raoultův zákon	33
2.3.2. Systém o dvou složkách	33
a) Za stálé teploty	33
b) Za stálého tlaku	35
2.3.3. Systém o více složkách	36
3. Reálné roztoky	37
3.1. Aktivita a aktivitní koeficient	39
3.1.1. Definice a standardní stav	39
3.1.2. Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na stavových proměnných	40
a) Závislost na tlaku	40
b) Závislost na teplotě	40
c) Závislost na složení	41

4.	Rovnováha kapalina — pára v reálných systémech	42
4.1.	Složky v kapalně fázi neomezeně mísitelné, plynná fáze ideální	42
4.1.1.	Směšovací a dodatková volná enthalpie	44
4.1.2.	Wohlův rozvoj pro dodatkovou volnou enthalpii	46
4.1.3.	Závislost aktivitních koeficientů komponent na složení roztoku — rovnice Wohlova, Scatchard—Hameroва, van Laarova, Margulesova a symetrická	47
4.1.3.1.	Systém o dvou složkách	47
4.1.3.2.	Systém o třech složkách. Grafické znázornění rovnováhy kapalina — pára v ternárním systému	64
4.1.3.3.	Systém o čtyřech složkách	73
4.1.3.4.	Rovnice Benedictova, Whiteova, Li-Coullova a Yu-Coullova	74
4.1.4.	Relativní těkavost a poměr aktivitních koeficientů	76
4.1.4.1.	Margules—Wohlova rovnice	77
4.1.4.2.	Redlich—Kisterova rovnice	79
4.1.4.3.	Rovnice Clarkova	89
4.1.4.4.	Rovnice Gilmontova a Edwardsova	89
4.1.4.5.	Závislost složení azeotropické směsi na tlaku	90
4.1.5.	Vliv teploty na aktivitní koeficienty	92
4.2.	Složky v kapalně fázi omezeně mísitelné, plynná fáze ideální	96
4.2.1.	Systém o dvou složkách	96
	Stanovení konstant A a B v rovnicích třetího řádu z rozpustnostních dat	99
4.2.2.	Systém o třech složkách	101
4.3.	Aktivitní koeficienty a fyzikální vlastnosti čistých složek	107
4.4.	Plynná fáze reálná	109
4.4.1.	Obecná rovnovážná rovnice	109
4.4.2.	Rozdělovací koeficient K	112
4.4.3.	Korekce na reálné chování plynné fáze za mírných tlaků	114
4.5.	Výpočet rovnováhy kapalina — pára u reálných systémů z nepřímých dat	116
4.5.1.	Dvousložkový systém za stálé teploty	116
4.5.2.	Dvousložkový systém za stálého tlaku	124

II. PRACOVNÍ TECHNIKA

1.	Kriteria čistoty látek	133
1.1.	Konstanty heterogenních rovnováh	134
1.1.1.	Bod varu	134
1.1.2.	Δt jako kritérium čistoty látek	134
1.1.3.	Bod tání	136
1.1.4.	Krystalizační rychlost	138
1.1.5.	Kritické konstanty	139
1.2.	Ostatní fyzikální konstanty	139
1.2.1.	Hustota	139
1.2.2.	Index lomu	139
1.2.3.	Viskositá	139
1.2.4.	Dielektrická konstanta	139
1.3.	Chemické kritérium čistoty látek	140
2.	Teplota a její měření	140
2.1.	Mezinárodní teplotní stupnice	140
2.1.1.	Sekundární teplotní standardy	142

2.2.	Rtuťové teploměry	143
2.2.1.	Druhy rtuťových teploměrů	144
2.2.2.	Zdroje chyb při práci se rtuťovými teploměry	145
2.2.2.1.	Korekce na vyčnívající sloupec	145
2.2.2.2.	Vliv tlaku na údaj teploměru	147
2.2.2.3.	Sekulární změny polohy nulového bodu	147
2.2.2.4.	Deprese nulového bodu	147
2.2.2.5.	Setrvačnost teploměrů	148
2.2.2.6.	Vliv záření	149
2.2.3.	Beckmannův teploměr	149
2.2.4.	Kalibrace teploměrů	150
2.2.4.1.	Bod tání ledu	150
2.2.4.2.	Bod varu vody	151
2.2.4.3.	Komparátory	152
2.3.	Odporový teploměr	153
2.3.1.	Platinový odporový teploměr	153
2.3.1.1.	Popis platinového odporového teploměru	153
2.3.1.2.	Výpočet teploty	154
2.3.2.	Jiné druhy odporových teploměrů	154
2.3.3.	Měření odporu	154
2.4.	Thermočlánky	155
2.4.1.	Princip	155
2.4.2.	Typy thermočlánků	156
2.4.3.	Příprava thermočlánků	157
2.4.4.	Měření thermoelektrické síly	157
2.4.4.1.	Metoda výchylková	157
2.4.4.2.	Metoda kompenzační	158
2.4.5.	Zdroje chyb	158
2.4.6.	Kalibrace thermočlánků	159
2.4.7.	Thermosloupy	160
3.	Tlak a jeho měření	160
3.1.	Jednotky	160
3.2.	Měření atmosférického tlaku	160
3.2.1.	Zbytkový plyn v barometru	161
3.2.2.	Kapilární deprese rtuti	162
3.2.3.	Měření délky rtuťového sloupce	164
3.2.3.1.	Kompensované barometry	164
3.2.3.2.	Paralaxa	164
3.2.4.	Teplotní korekce	165
3.2.5.	Vliv tíhového zrychlení	166
3.3.	Měření nízkých tlaků	166
3.3.1.	Otevřený manometr	166
3.3.2.	Uzavřený manometr	167
3.3.2.1.	Plnění manometru	167
3.3.3.	Zimmerliho manometr	169
3.3.4.	Otevřené manometry na měření nízkých tlaků	170
3.3.5.	Násobné manometry	171
3.3.5.1.	Šikmý manometr	172
3.3.5.2.	Kompensovaný mikromanometr	172

3.3.5.3. Olejové manometry	173
3.3.5.4. McLeodův vakuometr	174
3.3.5.5. Otočný McLeodův vakuometr	176
3.4. Měření vysokých tlaků	177
3.4.1. Rtuťové kolony	177
3.4.2. Uzavřený rtuťový tlakoměr	178
3.4.3. Pístový tlakoměr	179
3.4.4. Bourdonův tlakoměr	179
3.5. Manostaty	179
3.5.1. Manostaty plovákové	180
3.5.1.1. Kartézský manostat	181
3.5.2. Manostat s porézní destičkou	183
3.5.3. Vahadlové regulátory	184
3.5.4. Elektrické regulátory tlaku	185
3.5.4.1. Kompenzovaný manostat	187
3.5.4.2. Kontaktní manometr	187
3.5.4.3. Manostat s kyselinou sírovou	187
3.5.4.4. Rtuťový manostat se šikmým ramenem	188
3.5.4.5. Dvoukapalinový manostat	188
3.5.4.6. Elektronkové relais	190
4. Tense par a body varu	191
4.1. Theoretická část	191
4.1.1. Úvod	191
4.1.2. Rovnice, udávající závislost tense par na teplotě	192
4.1.2.1. Antoineova rovnice	192
4.1.2.2. Calingaert—Davisova rovnice	194
4.1.2.3. Složitější rovnice	194
4.1.3. Semiempirické vztahy, založené na Clausius—Clapeyronově rovnici	194
4.1.3.1. Craftsovo pravidlo	194
4.1.3.2. Ramsay—Youngovo pravidlo	195
4.1.3.3. Dühringovo pravidlo	195
4.1.4. Grafické metody stanovení závislosti tense par na teplotě	196
4.1.4.1. Dühringův diagram	197
4.1.4.2. Cox—Othmerův diagram	197
4.1.5. Odhad kritických dat	198
4.1.5.1. Guldbergovo pravidlo	199
4.1.5.2. Rovnice Meissnera a Reddinga	199
4.1.5.3. Další vztahy	201
4.1.6. Výparná tepla	201
4.1.6.1. Pictet—Troutonovo pravidlo	201
4.1.6.2. Kistiakowského rovnice	201
4.1.6.3. Výpočet výparného tepla z Clapeyronovy rovnice a z empirických vztahů $P - t$	202
4.1.6.4. Výpočet výparného tepla při nízkých tlacích pomocí referenční látky	203
4.1.6.5. Watsonův empirický vztah mezi výparným teplem a kritickou teplotou	203

4.2. Experimentální část	204
4.2.1. Dynamická metoda (měření bodu varu)	204
4.2.1.1. Cottrellův ebuliometr	205
4.2.1.2. Washburnův ebuliometr	205
4.2.1.3. Świętoslawskiho ebuliometr	205
4.2.1.4. Měření kondenzační teploty	208
4.2.1.5. Standardní typy ebuliometrů	209
4.2.1.6. Postup při měření stupně čistoty diferenčním ebuliometrem	210
4.2.1.7. Citlivost ebuliometrických měření na tlak.	210
4.2.1.8. Ebuliometr pro homogenní směsi kapalin	211
4.2.1.9. Měření bodu varu heterogenních směsí	212
4.2.1.10. Stanovení vzájemné rozpustnosti složek binárních a ternárních systémů při bodu varu	213
4.2.2. Metoda statická	214
4.2.2.1. Isoteniskop	214
4.2.2.2. Měření tensí par netěkavých kapalin	215
4.2.3. Mikrometody	215
4.2.3.1. Metoda Smith—Menziesova	216
4.2.3.2. Ostatní mikrometody	216
4.2.4. Některé méně často používané metody	217
4.3. Zpracování pokusných dat.	218
4.3.1. Předběžné posouzení pokusných dat.	218
4.3.2. Grafické předběžné vyrovnání pokusných dat	220
4.3.2.1. Postup při větším počtu bodů	223
4.3.3. Postup při početním vyrovnání pokusných dat metodou nejmenších čtverců	224
5. Přímé experimentální stanovení rovnováhy kapalina — pára	227
5.1. Metoda destilační.	228
5.2. Metoda cirkulační	228
5.2.1. Přístroje s cirkulací parní fáze	230
5.2.1.1. Othmerův přístroj a jeho modifikace	230
5.2.1.2. Dvoupatrový přístroj	235
5.2.1.3. Přístroj Jonesův a jeho modifikace	236
5.2.1.4. Stanovení rovnováhy v systémech omezeně mísitelných	238
5.2.1.5. Měření rovnováhy za nízkých tlaků	239
5.2.1.6. Měření rovnováhy za vysokých tlaků	240
5.2.2. Přístroje s cirkulací parní i kapalně fáze	241
5.2.2.1. Gillespieův přístroj a jeho modifikace	242
5.2.2.2. Altshellerův přístroj	246
5.2.2.3. Scatchardův přístroj	247
5.2.2.4. Ellisův přístroj	248
5.3. Metoda statická	248
5.4. Metoda rosného bodu	248
5.4.1. Přístroj na stanovení rosného bodu a bodu počínajícího varu	250
5.5. Metoda průtoková	251
5.5.1. Colburnův průtokový přístroj	251
5.5.2. Dynamický ebuliometr Cathalův	253

5.5.3. Jednoduchý průtokový přístroj	254
5.5.4. Vysokotlaký průtokový přístroj	255
5.6. Diskuse přístrojů a metod k přímému stanovení rovnováhy kapalina — pára	256
5.7. Konsistence naměřených dat	257

III. ROVNOVÁŽNÁ DATA KAPALINA — PÁRA, UVEŘEJNĚNÁ DO DUBNA 1954

Abecední seznam podle složek systémů	267
Literatura	297
Rejstřík	317