

# Obsah

ÚVOD . . . . .	3
<b>1 Kritický bod, kritické veličiny a jejich odhad</b>	<b>9</b>
1.1 Kritický bod a jeho vlastnosti . . . . .	9
1.2 Kritické exponenty . . . . .	11
1.3 Určování kritických veličin . . . . .	14
1.4 Odhad kritických veličin . . . . .	15
<b>2 Stavové chování plynů a kapalin</b>	<b>19</b>
2.1 Experimentální stanovení stavového chování . . . . .	19
2.1.1 Tabele dat o stavovém chování . . . . .	23
2.2 Příčiny reálného chování . . . . .	24
2.2.1 Klasifikace sil mezi molekulami . . . . .	25
2.2.2 Mezimolekulární potenciál . . . . .	27
2.2.3 Vzájemné působení nestejných molekul . . . . .	29
2.3 Viriální stavová rovnice . . . . .	30
2.3.1 Závislost viriálních koeficientů na složení . . . . .	33
2.3.2 Výpočet druhého viriálního koeficientu na základě párového potenciálu . . . . .	33
2.3.3 Empirické odhady pro druhý a třetí viriální koeficient . . . . .	35
2.3.4 Výpočet viriálních koeficientů u směsi na základě znalosti viriálních koeficientů čistých látek . . . . .	39
2.4 Stavové rovnice . . . . .	40
2.4.1 Podmínky kladené na stavové rovnice . . . . .	41
2.4.2 Kubické stavové rovnice . . . . .	43
2.4.3 Van der Waalsova rovnice . . . . .	43
2.4.4 Redlichova-Kwongova rovnice . . . . .	44
2.4.5 Redlichova-Kwongova-Soaveho rovnice . . . . .	45
2.4.6 Empirické víceparametrové stavové rovnice . . . . .	46
2.4.7 Benedictova-Webbova-Rubinova (BWR) rovnice a její rozšíření . . . . .	46
2.4.8 Optimalizované stavové rovnice . . . . .	48
2.4.9 Aplikace stavových rovnic na směsi . . . . .	49
2.4.10 Výpočet objemu (hustoty), teploty či látkového množství ze stavové rovnice . . . . .	53

2.5	Teorém korespondujících stavů . . . . .	56
2.5.1	Dvoupřímý parametrův teorém korespondujících stavů . . . . .	56
2.5.2	Tříparametrův teorém korespondujících stavů . . . . .	57
2.5.3	Porovnání Lydersenových a Pitzerových tabulek . . . . .	59
2.5.4	Pseudokritické veličiny . . . . .	60
2.5.5	Kayovy pseudokritické veličiny . . . . .	60
2.5.6	Joffeho pseudokritické veličiny . . . . .	61
2.5.7	Van der Waalova aproximace . . . . .	61
2.5.8	Leeovy-Keslerovy pseudokritické veličiny . . . . .	62
2.5.9	Pseudokritické veličiny s nastavitelnými parametry . . . . .	62
2.5.10	Teorém korespondujících stavů s jednou či dvěma referenčními látkami . . . . .	64
2.6	Stavové chování kapalin . . . . .	65
2.6.1	Koeficient roztažnosti, stlačitelnosti a rozpínivosti . . . . .	65
2.6.2	Odhad objemu kapalin . . . . .	67
2.6.3	Metody pro odhad objemu kapaliny při normálním bodu varu . . . . .	68
2.6.4	Metody pro odhad objemu (hustoty) nasycených kapalin . . . . .	68
2.6.5	Doporučení pro odhad hustoty nasycené kapaliny . . . . .	70
2.6.6	Určení hustot kapalin za vyšších tlaků . . . . .	71
2.6.7	Závislost hustoty kapalin na složení (při konstantní teplotě a tlaku) . . . . .	71
2.7	Empirické vztahy pro odhad stavového chování směsí . . . . .	73
2.7.1	Daltonův zákon . . . . .	73
2.7.2	Amagatův zákon . . . . .	75
2.7.3	Bartlettovo pravidlo . . . . .	76
2.7.4	Joffeho pravidlo . . . . .	77
2.7.5	Modifikované Joffeho pravidlo . . . . .	78
2.7.6	Hodnocení empirických pravidel . . . . .	78
<b>3</b>	<b>TERMODYNAMICKÉ VLASTNOSTI LÁTEK</b> . . . . .	<b>81</b>
3.1	Základní rovnice a pojmy . . . . .	81
3.1.1	Technická práce . . . . .	82
3.1.2	Přeměna tepla na práci . . . . .	83
3.1.3	Druhá a třetí věta termodynamická . . . . .	85
3.1.4	Další termodynamické funkce. Jejich vlastnosti a využití . . . . .	86
3.1.5	Extenzivní kritéria rovnováhy . . . . .	88
3.1.6	Vyrovňávání teplot u dvou podsystémů . . . . .	90
3.1.7	Podmínky termodynamické stability systému . . . . .	93
3.1.8	Závislost termodynamických veličin na $T, p$ a $T, V$ . . . . .	94
3.2	Výpočet termodynamických veličin u ideálního plynu . . . . .	96
3.2.1	Standardní hodnoty termodynamických veličin . . . . .	96
3.3	Doplňkové veličiny reálného plynu . . . . .	99

3.3.1	Vztahy pro výpočet doplňkových veličin pro nezávisle proměnné $T, p, x$ . . . . .	101
3.3.2	Vztahy pro výpočet doplňkových veličin pro nezávisle proměnné $T, V_m, x$ . . . . .	103
3.3.3	Přehled vztahů pro výpočet doplňkových termodynamických veličin . . . . .	105
3.3.4	Výpočet doplňkových veličin na základě TKS . . . . .	106
3.3.5	Výpočet doplňkových veličin na základě stavových rovnic . . . . .	109
3.3.6	Výpočet termodynamických veličin pomocí $Q$ -veličin a jejich definice . . . . .	113
3.3.7	Výpočet termodynamických veličin podle Amagatova zákona . . . . .	118
3.3.8	Výpočet tlaku nasycených par a výparné entalpie u čisté látky ze stavové rovnice . . . . .	121
3.4	Výpočet tepla a práce při různých dějích . . . . .	124
3.4.1	Výpočet tepla, objemové a technické práce . . . . .	124
3.4.2	Počáteční stav systému . . . . .	125
3.4.3	Určení konečného stavu při vybraných dějích . . . . .	125
3.4.4	Typ 0. Neřešíme žádnou nelineární rovnici . . . . .	127
3.4.5	Typ 1. Řešíme jednu nelineární rovnici . . . . .	127
3.4.6	Typ 2. Řešíme dvě nelineární rovnice . . . . .	130
3.4.7	Výpočet tepla u heterogenního systému . . . . .	132
3.4.8	Izoentalpický děj a Jouleův-Thomsonův koeficient . . . . .	134
3.4.9	Exergie . . . . .	137
3.5	Parciální molární veličiny . . . . .	138
3.5.1	Výpočet parciálních molárních veličin z veličin molárních . . . . .	140
3.5.2	Mrazkova a van Nessoova metoda stanovení parciálních molárních veličin z experimentálních dat . . . . .	143
3.5.3	Výpočet parciálních molárních veličin u ideální směsi ideálních plynů . . . . .	144
3.5.4	Výpočet parciálních molárních veličin na základě tlakového viriálního rozvoje . . . . .	145
3.5.5	Výpočet parciálních molárních veličin u systému, který se řídí Amagatovým zákonem . . . . .	148
3.5.6	Parciální molární konstanty stavových rovnic . . . . .	148
3.5.7	Výpočet parciálního molárního objemu pro nezávisle proměnné $T, V_m, x$ , respektive $T, p, x$ . . . . .	149
3.5.8	Odvození vztahu pro parciální molární Gibbsovu energii a fugacitu složky . . . . .	152
3.5.9	Výpočet parciálních molárních veličin ze stavových rovnic pomocí $Q$ -funkcí . . . . .	154
3.5.10	Výpočet parciálních molárních veličin na základě TKS . . . . .	156
3.5.11	Výpočet maximálního obsahu vody v plynu . . . . .	158
	Literatura . . . . .	160