

1.	<u>Základní pojmy a definice . . . (Velich)</u>	5
1.1	Termodynamický systém a jeho okolí	5
1.2	Veličiny, důležité pro popis termodynamického systému	5
1.3	Legendrovy transformace	6
1.4	Užitečná pravidla pro vyjádření parciálních derivací termodynamických funkcí	7
1.5	Některé významné termodynamické vztahy	9
2.	<u>Termodynamika jednofázových plyných a kapalných soustav (Velich)</u>	13
2.1	Stavové chování plynů	13
2.2	Kritický stav - kontinuita plyného a kapalného stavu	16
2.3	Teorém korespondujících stavů (TKS)	17
2.4	Rozšířený teorém korespondujících stavů	18
2.5	Stavové chování kapalin	19
2.6	Výpočet kritických veličin a dalších parametrů stavových rovní	19
3.	<u>Termodynamické funkce v jednosložkových soustavách . (Velich)</u>	21
3.1	Základní vztahy platné pro ideální plyn	21
3.2	Základní vztahy platné pro reálné plyny a kapaliny	22
3.3	Volba standardních stavů	22
3.4	Odvození integrálních vztahů pro výpočet termodynamických veličin	23
3.5	Určování hodnot termodynamických veličin	24
4.	<u>Termodynamika vícesložkových soustav . . . (Velich)</u>	28
4.1	Termodynamické funkce ve vícesložkových soustavách	28
4.2	Homogenní funkce, Eulerova věta	29
4.3	Volba standardních stavů	29
4.4	Odvození integrálních vztahů pro výpočet termodynamických veličin	30
4.5	Určování hodnot termodynamických veličin směsí	30
4.5.1	Výpočet termodynamických veličin z experimentálních dat o stavovém chování směsi látek	30
4.6	Parciální molární veličiny	31
4.6.1	Gibbs-Duhemova věta	33
4.6.2	Odvození integrálních vztahů pro výpočet parciálních molárních veličin na základě stavového chování směsí	34
4.6.3	Vyhodnocení parciálních molárních veličin z experimentálních dat	35
4.6.4	Parciální molární enthalpie a diferenciální rozpouštěcí a zřehovací teplo	38
5.	<u>Chemický potenciál a funkce odvozené z chemického potenciálu (Velich)</u> . .	40
5.1	Vlastnosti a použití chemického potenciálu	40
5.1.1	Parciální derivace chemického potenciálu	40
5.1.2	Chemický potenciál jako kritérium rovnováhy	41
5.1.3	Gibbsovo fázové pravidlo	43
5.2	Fugacita a fugacitní koeficient	43
5.2.1	Závislost fugacity na tlaku, teplotě a složení	45
5.2.2	Vyjádření fugacitního koeficientu složek v plyné fázi	46
5.3	Definice ideálního roztoku	47
5.3.1	Roztoky ideálních a reálných plynů	47
5.3.2	Termodynamický model ideálního roztoku	48
5.4	Aktivita a aktivitní koeficient	50
5.4.1	Volba standardních stavů	51
5.4.2	Závislost aktivity a aktivitního koeficientu na stavových proměnných . . .	52

6.	<u>Termodynamika vícefázových soustav . . . (Velich)</u>	54
6.1	Fázové změny v jednosložkových soustavách	54
6.1.1	Závislost Gibbsovy energie na teplotě u pevné, kapalné a plynné fáze	54
6.1.2	Závislost Gibbsovy energie na tlaku u pevné, kapalné a plynné fáze	55
6.1.3	Vzájemné srovnání závislostí $G \cdot T$ a $P \cdot T$ u jednosložkového termodynamického systému	57
6.1.4	Diagramy $G \cdot T$ a kritický bod	57
6.1.5	Fázové diagramy v jednosložkových soustavách	58
6.1.6	Fázové přechody I. a II. řádu	61
6.2	Vztahy mezi rovnovážným tlakem a teplotou v jednosložkové soustavě	62
6.2.1	Clapeyronova rovnice	62
6.2.2	Rovnováha kapalina-pára v jednosložkové soustavě	63
6.2.3	Srovnávací metody pro určení tenze páry	65
6.2.4	Výparné teplo a jeho závislost na teplotě	66
6.3	Fázové změny ve dvousložkových soustavách	68
6.3.1	Rovnováha v dvoufázové dvousložkové soustavě, kdy jedna fáze je jednosložková - koligativní vlastnosti molekul	68
6.3.2	Experimentální stanovení aktivitních koeficientů složek v roztocích elektrolytů kryoskopickou metodou	70
6.3.3	Rovnováha v dvoufázové dvousložkové soustavě, kdy obě složky jsou přítomny v obou fázích	72
6.3.3.1	Rovnováha kapalina-pára v dvousložkových soustavách v pojetí Lewisově	72
6.3.4	Směšovací a dodatková Gibbsova energie	80
6.3.5	Závislost dodatkové Gibbsovy energie na složení	81
6.3.5.1	Wohlův rozvoj	81
6.3.6	Úpravy Wohlvy rovnice třetího stupně pro dvousložkové soustavy	83
6.3.6.1	Redlichův-Kisterův rozvoj	84
6.3.6.2	Wilsonovy rovnice	85
6.3.6.3	Význam konstant A, B ve van Laarově a Margulesově rovnici 3. stupně a jejich závislost na tlaku a teplotě	86
6.3.6.4	Určení konstant A, B van Laarovy a Margulesovy rovnice	87
6.3.6.5	Určení konstant Redlichovy-Kisterovy rovnice	89
6.4	Rovnováha kapalina-pára v soustavě o třech složkách	89
6.4.1	Ideální soustavy	89
6.4.2	Reálné soustavy	90
6.5	Rovnováha kapalina-kapalina	91
6.5.1	Termodynamická podmínka vzniku dvou oddělených kapalných fází	93
6.5.2	Stanovení konstant A a B v rovnicích třetího stupně z rozpustnostních dat	95
6.5.3	Rovnováha kapalina-kapalina v tříložkové soustavě	96
6.5.3.1	Rozdělovací koeficient	98
6.5.3.2	Výpočet složení rovnovážných kapalných fází	99
7.	<u>Soustavy s chemickou reakcí . . . (Velich)</u>	100
7.1	Stavové veličiny reagujících soustav	100
7.2	Reakční tepla - termochemie	102
7.3	Experimentální termochemie	103
7.3.1	Typy kalorimetrů	104
7.3.2	Reakční kalorimetrie	105
7.3.2.1	Enthalpiometrická analýza	106
7.3.2.2	Princip použití enthalpiometrických metod pro stanovení reakčních tepel a studium kinetiky chemických reakcí	106
7.3.3	Metody vysokoteplotní dynamické kalorimetrie . . . (Šolc)	108
7.3.4	Měření teploty v kalorimetrii	112

7.	Rovnováha chemických reakcí	113
7.4.1	Vztah mezi změnou Gibbsovy energie a rovnovážnou konstantou	113
7.4.2	Rovnovážná konstanta v homogenní soustavě při různých standardních stavech	115
7.4.2.1	Homogenní plynná soustava	115
7.4.2.2	Kapalné roztoky	116
7.4.3	Vliv tlaku a teploty na rovnovážnou konstantu chemické reakce	117
7.4.3.1	Závislost rovnovážné konstanty na teplotě	117
7.4.3.2	Závislost rovnovážné konstanty na tlaku	118
7.4.4	Kriterium pro posouzení uskutečnitelnosti chemické reakce z termodynamického hlediska	118
7.4.5	Metody určení standardní reakční Gibbsovy energie a rovnovážné konstanty	119
7.4.6	Heterogenní chemické rovnováhy	121
7.4.7	Složení rovnovážné směsi	121
7.4.8	Simultanní chemické rovnováhy	123
8.	<u>Fázové rovnováhy v anorganické technologii</u> (Šolc)	125
8.1	Zopakování základních pojmů	125
8.1.1	Gibbsovo pravidlo fází	125
8.2	Dvousložkové systémy	126
8.2.1	Přehled typů diagramů dvousložkových soustav	126
8.2.2	Rovnováha mezi tuhou fází a parou	131
8.2.3	Systém kapalina pára v blízkosti kritického stavu	132
8.3	Třísložkové soustavy	134
8.3.1	Znázorňování ternárních soustav v trojúhelníkovém diagramu	134
8.3.1.1	Polytermní tříložkový diagram	135
8.3.1.2	Soustava dvou solí S_1 a S_2 tvořících hydráty	138
8.3.1.3.1	Podvojná sloučenina kongruentně rozpustná	139
8.3.1.3.2	Podvojná sloučenina nekongruentně rozpustná	140
8.3.1.4	Soustavy s potrojnými sloučeninami	141
8.3.1.5	Soustavy tvořící tuhé roztoky	142
8.3.2	Znázorňování ternárních soustav v pravoúhlých souřadnicích	142
8.3.2.1	Soustavy s jednoduchými solemi	143
8.3.2.2	Soustavy, v nichž vznikají hydráty solí	146
8.3.2.3	Soustavy s podvojnými sloučeninami	146
8.3.3	Třísložkové soustavy, průmět polytermního diagramu	148
8.3.3.1	Jednoduchý systém s ternárním eutektikem	148
8.3.3.2	Podvojná sloučenina s kongruentním táním	149
8.3.3.3	Podvojná sloučenina tající nekongruentně	150
8.3.3.4	Soustava s více podvojnými sloučeninami	150
8.3.3.5	Soustava, tvořící potrojnou sloučeninu	151
8.3.3.6	Příklad diagramu ternárních taveninových soustav	152
8.4	Čtyřsložkové soustavy	154
8.4.1	Systémy tvořené třemi sloučeninami (solemi) se společným iontem a vodou	154
8.4.1.1	Ortogonální projekce	154
8.4.1.2	Klinografická projekce (Jäneckeho)	156
8.4.1.3	Soustavy s jednoduchými složkami	157
8.4.1.4	Soustavy se složkami tvořícími hydrát	157
8.4.1.5	V soustavě vznikají podvojně sloučeniny	158
8.4.2	Soustava dvou solí bez společného iontu	160
8.4.2.1	Ortogonální projekce	161
8.4.2.2	Klinografická projekce (Jäneckeho)	161
8.4.2.3	Diagram rozpustnosti soustavy $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$	163

<u>Dodatky</u> (Velich)	165
Základy termodynamiky	165
Přehled důležitých partiálních derivací termodynamických funkcí (Tabulka I)	179
Empirické vztahy pro výpočet viriálních koeficientů z experimentálních dat (Tabulka II)	181
Integrální vztahy pro výpočet termodynamických veličin pro nezávisle proměnné T , P a T , v (Tabulka III)	182
Vztahy pro výpočet termodynamických veličin z generalizovaného kompresibilitního faktoru $z = f(T_r, P_r)$ (Tabulka IV)	183
Výpočet termodynamických veličin podle van der Waalsovy rovnice (Tabulka V)	184
Výpočet termodynamických veličin podle Redlichovy-Kwongovy rovnice (Tabulka V)	184
Integrální vztahy pro výpočet termodynamických veličin směsi pro nezávisle proměnné T , P , x_1 , x_2 , ..., T , v , x_1 , x_2 , ... (Tabulka VI)	185
Integrální vztahy pro výpočet partiálních molárních veličin pro nezávisle proměnné T , P , x_1 , x_2 , ..., T , v , x_1 , x_2 , ... (Tabulka VII)	187
Literatura	189
Seznam symbolů	190
Obsah	193