

Seznam vztahů z Fyzikální a koloidní chemie – magisterský kurz (květen 2013)

Důležité konstanty

$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$; $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$; $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$; $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$;
 $k_B = R/N_A = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$; $m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $m_n = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $m_p = 1,676 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$; $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$;
 $\mu_0 = 1,257 \cdot 10^{-6} \text{ Hm}^{-1}$; $\kappa = 6,672 \cdot 10^{-11} \text{ Nm}^2\text{kg}^{-2}$

Vyjádření koncentrace

$$n = m/M; \quad x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^k n_j}; \quad w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^k m_j}; \quad \phi_i = \frac{V_i^*}{\sum_{j=1}^k V_j^*}; \quad V_{m,i}^* = \frac{V_i^*}{n_i}; \quad \bar{m}_i = n_i/m_{\text{rozpuštědlo}}; \quad c_i = n_i/V; \quad \varphi = \frac{p_i}{p_i^s}$$

Stavové chování čistých látek a směsí

$$z = \frac{pV}{nRT}; \quad \text{Viriální rozvoje: } z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots; \quad z = 1 + \frac{p}{RT}[B' + C'p + \dots]$$

Teorém korespondujících stavů: $z = f(T_r, p_r)$; $z = f(T_r, V_r^{\text{NO}})$; $z = f(p_r, V_r^{\text{NO}})$; $T_r = \frac{T}{T_c}$; $p_r = \frac{p}{p_c}$; $V_r^{\text{NO}} = \frac{V_m}{V_c^{\text{NO}}} = \frac{V_m p_c}{RT_c}$

Van der Waalsova stavová rovnice: $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$; $a = \frac{27(RT_c)^2}{64 p_c}$; $b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$; $B = b - \frac{a}{RT}$

Směsi: $a = \left(\sum_{j=1}^k x_j a_j^{0,5}\right)^2$; $b = \sum_{j=1}^k x_j b_j$; $T_c' = \sum_{j=1}^k x_j T_{c,j}$; $p_c' = \sum_{j=1}^k x_j p_{c,j}$; $(V_c^{\text{NO}})' = \sum_{j=1}^k x_j \frac{RT_{c,j}}{p_{c,j}}$

Koeficienty izobarické roztažnosti a izotermní stlačitelnosti: $\alpha_p = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$; $\kappa_T = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T$

I. – III. termodynamická věta

$$\Delta U = Q + W; \quad dW_{\text{objemová}} = -p_{\text{vnější}} dV; \quad dS \geq \frac{dQ}{T}; \quad \lim_{T \rightarrow 0} S = 0; \quad H = U + pV; \quad F = U - TS; \quad G = H - TS$$

Jestliže $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x dy$ je totální diferenciál, pak $\left(\frac{\partial^2 Z}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 Z}{\partial y \partial x}\right)$

Derivace implicitní funkce: $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -1$

$$dU = TdS - pdV; \quad dH = TdS + Vdp; \quad dF = -SdT - pdV; \quad dG = -SdT + Vdp$$

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p; \quad C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v; \quad C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$dU = C_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dV; \quad dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp; \quad dS = \frac{C_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dV; \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

Poissonovy rovnice: $pV^\kappa = \text{konst}_1$; $TV^{\kappa-1} = \text{konst}_2$; $Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = \text{konst}_3$, kde $\kappa = \frac{C_{pm}}{C_{vm}}$

Jouleův-Thomsonův koeficient: $\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T / \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

fugacita: $G_m(T, p) - G_m^\circ(T, p^{\text{st}}) = RT \ln \frac{f}{p^{\text{st}}}$; plyn: $RT \ln \frac{f}{p} = RT \ln \varphi = \int_0^p \left(V_m - \frac{RT}{p}\right) dp$

Carnotův tepelný stroj: $\eta = \frac{-W}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}$; $\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0$; Q_2 – teplo přijaté od zásobníku s vyšší teplotou ($T_2 > T_1$)

Obrácený Carnotův tepelný stroj: $\beta = \frac{Q_1}{W} = \frac{T_1}{T_2 - T_1}$; $Q_1 + W = -Q_2$; Q_1 – teplo odebrané chladnějším zásobníku ($T_2 > T_1$)

Termochemie

Pro chemickou reakci ve tvaru $0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i$ (kde u výchozích látek $\nu_i < 0$) platí: $\Delta_r H^\ominus = \sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sl} H_i^\ominus = -\sum_{i=1}^k \nu_i \Delta_{sp} H_i^\ominus$

Termodynamika homogenních směsí

Ideální směs:

$$Y_{m,\text{id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i Y_{m,i}^* \quad \text{kde } Y_m = H, U, C_p, C_V; \quad S_{m,\text{id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i S_{m,i}^* - R \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i; \quad F_{m,\text{id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i F_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i;$$

$$G_{m,\text{id. směs}} = \sum_{i=1}^k x_i G_{m,i}^* + RT \sum_{i=1}^k x_i \ln x_i$$

Směšovací, dodatkové a parciální molární veličiny ($Y = H, U, G, F, S, C_p, C_V$):

$$Y^M = Y_{m,\text{směs}} - \sum_{i=1}^k x_i Y_{m,i}^*; \quad Y^E = Y_{m,\text{směs}} - Y_{m,\text{id. směs}}; \quad \bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y_{m,\text{směs}}}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}; \quad Y_{m,\text{směs}} = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i; \quad Y_{\text{směs}} = n Y_{m,\text{směs}}$$

Chemický potenciál: $\mu_i = \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

$$\mu_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^*(T, p) + RT \ln \gamma_i x_i; \quad \mu_i = \mu_i^{[c]}(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^{[c]}(T, p) + RT \ln \gamma_i^{[c]} \frac{c_i}{c^{\text{st}}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\circ}(T, p^{\text{st}}) + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ}(T, p^{\text{st}}) + RT \ln \frac{f_i}{p^{\text{st}}}; \quad \mu_i = \mu_i^{[m]}(T, p) + RT \ln a_i = \mu_i^{[m]}(T, p) + RT \ln \gamma_i^{[m]} \frac{m_i}{m^{\text{st}}}$$

fugacita složky ve směsi: $f_i = p x_i \varphi_i$; Lewisovo-Randallovo pravidlo: $f_i = x_i f_i^* = p x_i \varphi_i^*$

Chemická rovnováha

$$0 = \sum_{i=1}^k \nu_i R_i \quad (\nu_i < 0 \text{ u výchozích látek}); \quad \xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}; \quad \alpha = \frac{n_{i,0} - n_i}{n_{i,0}} \quad (\alpha \text{ je definováno pro klíčovou složku})$$

$$\Delta_r G \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^{\ominus} + RT \ln a_i) = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$

v rovnováze: $K = \prod_{i=1}^k a_{i,\text{rov}}^{\nu_i} = \exp \left[-\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT} \right]; \quad \text{Teplotní závislost rovnovážné konstanty: } \left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{RT^2}$

Plynná směs: $a_i = \frac{f_i}{f_i^{\circ}} = \frac{f_i}{p^{\text{st}}}; \quad p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$

Kapalná směs (v závislosti na volbě standardního stavu): $a_i = \gamma_i x_i; \quad a_i^{[c]} = \gamma_i^{[c]} \frac{c_i}{c^{\text{st}}}; \quad a_i^{[m]} = \gamma_i^{[m]} \frac{m_i}{m^{\text{st}}}$

Chemická rovnováha v roztocích elektrolytů

Disociace elektrolytu typu $B_{\nu_+} A_{\nu_-}$: $a_{\pm} = \left[(a_+)^{\nu_+} (a_-)^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}; \quad \gamma_{\pm} = \left[(\gamma_+)^{\nu_+} (\gamma_-)^{\nu_-} \right]^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$

Iontová síla: $I = \frac{1}{2} \sum_{\text{ionty v roztoku}} m_i z_i^2; \quad \text{Debyeův-Hückelův limitní zákon: } \ln \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$

Hendersonova-Hasselbalchova rovnice (pufr):

$$[\text{H}^+] \doteq K_a \frac{c_{\text{acid}}}{c_{\text{base}}} \quad (\text{pokud koncentrace } \text{OH}^- \text{ a } \text{H}^+ \text{ iontů zanedbatelné v porovnání s } c_{\text{acid}} \text{ a } c_{\text{base}})$$

Elektrochemie

anoda – elektroda, kde probíhá oxidace; katoda – elektroda, kde probíhá redukce

Faradayův zákon: $n = \frac{Q}{zF} = \frac{I\tau}{zF}; \quad \text{Odpor, vodivost roztoků elektrolytů: } \rho = \frac{1}{\kappa}; \quad \kappa = \frac{k}{R}; \quad \lambda = \frac{\kappa}{c}; \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda^{\infty}} \quad (\text{pro nízké } c);$

Kohlrauschův zákon: $\lambda^{\infty} = \nu_+ \lambda_{+}^{\infty} + \nu_- \lambda_{-}^{\infty} = z_+ \nu_+ \lambda_{+,e}^{\infty} + z_- \nu_- \lambda_{-,e}^{\infty}$

převodová čísla: $t_{\text{kation}} + t_{\text{anion}} = 1; \quad t_{\text{ion}} = \frac{Q_{\text{ion}}}{q} = \frac{\nu_{\text{ion}} \lambda_{\text{ion}}}{\lambda} = \frac{\nu_{\text{ion}} u_{\text{ion}} z_{\text{ion}} F}{\lambda}$ kde ion = kation nebo anion;

Elektrodový potenciál pro elektrodovou reakci $\nu A^{z+} + \nu z e^- = A_{\nu}$ je $E = E_{A^{z+}|A}^{\ominus} - \frac{RT}{\nu z F} \ln \frac{a_{A_{\nu}}}{(a_{A^{z+}})^{\nu}}$

Elektromotorické napětí galvanického článku: $E = E_{\text{red,právní}} + E_{\text{ox,levá}} = E_{\text{red,právní}} - E_{\text{red,levá}} = E^{\ominus} - \frac{RT}{zF} \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i};$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -zFE^{\ominus} = -RT \ln K; \quad \frac{d(E^{\ominus}/T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{zFT^2}; \quad \frac{dE^{\ominus}}{dT} = \frac{\Delta_r S^{\ominus}}{zF}$$

Chemická kinetika

Rychlostní rovnice: $r = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \stackrel{[V]}{=} \frac{1}{V_i} \frac{dc_i}{d\tau} = k_c \prod_{i=1}^n c_i^{n_i}$; tlakové vyjádření pro plynou fázi: $r = \frac{1}{V_i} \frac{dp_i}{d\tau} = k_p \prod_{i=1}^n p_i^{n_i}$; $k_c = k_p (RT)^{n-1}$

Teplotní závislost rychlostní konstanty: $k_c = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$

Integrovaný tvar rychlostní rovnice pro reakci 2.řádu typu $A+B \rightarrow C$ (dílčí řády = 1) pro $c_{A0} \neq c_{B0}$:

$$\frac{1}{c_{B0} - c_{A0}} \ln \frac{c_{A0}(c_{B0} - x)}{c_{B0}(c_{A0} - x)} = k\tau \quad \text{kde } x = c_{A0} - c_A$$

Výpočet poločasu reakce pro $n \neq 1$ (typ reakce $A \rightarrow \text{Produkty}$; $-\frac{dc_A}{d\tau} = kc_A^n$): $\tau_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1)k} c_{A0}^{1-n}$

Bočné reakce prvního řádu $\begin{matrix} A \xrightarrow{k_1} B \\ A \xrightarrow{k_2} C \end{matrix}$: $\frac{dc_A}{d\tau} = -(k_1 + k_2)c_A$; $\frac{dc_B}{d\tau} = k_1 c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$; $\frac{dc_C}{d\tau} = k_2 c_{A0} \exp[-(k_1 + k_2)\tau]$

Následné reakce prvního řádu $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$: $c_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} c_{A0} [\exp(-k_1\tau) - \exp(-k_2\tau)]$; $c_{A0} = c_A + c_B + c_C$

Vratné reakce typu $A \rightleftharpoons B$: $k_1 c_{A,rov}^{n_A} - k_2 c_{B,rov}^{n_B} = 0$

v případě, že obě reakce jsou 1. řádu, platí $K = \frac{k_1}{k_2}$; $x = \frac{k_1 c_{A0} - k_2 c_{B0}}{k_1 + k_2} \{1 - \exp[-(k_1 + k_2)\tau]\}$ kde $x = c_{A0} - c_A$

Chemické reaktory (reakce $A \rightarrow P$) - Průtočný reaktor s pístovým tokem: $-\frac{dc_A}{d(V/F)} = r$

Průtočný ideálně promíchávaný reaktor $\frac{c_{A0} - c_A}{(V/F)} = r$

kvantový výtěžek: $\Phi = \frac{\text{počet zreagovaných molekul výchozí látky}}{\text{počet absorbovaných fotonů}}$

Mechanismy reakcí:

princip ustáleného stavu: $\frac{dc_{A^\#}}{d\tau} = 0$;

princip předřazené rovnováhy pro reakci $A+B \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AB^\# \xrightarrow{k_2} P$: $K = \frac{k_1}{k_{-1}} \doteq \frac{c_{AB^\#}}{c_A c_B}$

Lindemannův mechanismus: $A \rightarrow B$; $A+A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} A+A^\#$; $A^\# \xrightarrow{k_2} B$; $\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 \frac{k_1 c_A^2}{k_2 + k_{-1} c_A}$

Homogenní katalýza: $A+B \rightarrow AB$; $A+X \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} AX$; $AX+B \xrightarrow{k_2} AB+X$; $\frac{dc_{AB}}{d\tau} = k_2 c_{AX} c_B$;

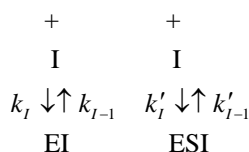
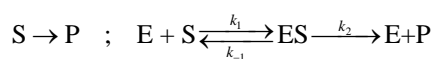
obecně: $\frac{dc_{AB}}{d\tau} = -\frac{dc_A}{d\tau} = \frac{k_1 k_2 c_{X0}}{k_1 c_A + k_{-1} + k_2 c_B} c_A c_B$

Enzymová katalýza: $S \rightarrow P$; $E+S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES \xrightarrow{k_2} E+P$; $\frac{dc_P}{d\tau} = k_2 c_{ES}$

předpoklad $c_{E0} = c_E + c_{ES}$

$$\frac{dc_{ES}}{d\tau} = k_1 c_E c_S - k_{-1} c_{ES} - k_2 c_{ES} = 0; \quad \frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_2}{K_M} c_E c_S = k_2 \frac{c_{E0} c_S}{K_M + c_S} = k_2 \frac{c_{E0}}{K_M/c_S + 1}$$

Reverzibilní inhibice:



$$v = -\frac{dc_S}{d\tau} = \frac{dc_P}{d\tau} = \frac{k_2 c_{E0}}{\alpha K_M/c_S + \alpha'} = \frac{v_{\max}}{\alpha K_M/c_S + \alpha'}$$

$$\alpha = 1 + \frac{k_I}{k_{I-1}} c_I = 1 + K c_I = \frac{c_E + c_{EI}}{c_E}$$

$$\alpha' = 1 + \frac{k'_I}{k'_{I-1}} c_I = 1 + K' c_I = \frac{c_{ES} + c_{ESI}}{c_{ES}}$$

Heterogenní katalýza: $A \rightarrow B$; $A+L_v \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} A.L \xrightarrow{k_3} B$; $K_{\text{ads}} = \frac{c_{A.L}}{c_A c_{L_v}}$; $\theta = \frac{c_{A.L}}{c_{L_0}} = \frac{K_{\text{ads}} c_A}{1 + K_{\text{ads}} c_A}$; $\frac{dc_B}{d\tau} = k_3 c_{A.L} = \frac{k_3 K_{\text{ads}} c_A c_{L_0}}{1 + K_{\text{ads}} c_A}$

Fázové rovnováhy

počet stupňů volnosti: $\nu = k - f + 2 - C$

podmínky rovnováhy za konstantní teploty T a tlaku p : $dG = 0$; $\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(f)}$; $f_i^{(1)} = f_i^{(2)} = \dots = f_i^{(f)}$

jednosložkové fázové rovnováhy:

Clapeyronova rovnice: $\frac{dp^s}{dT} = \frac{\Delta_{fáz} H_m}{T \Delta V_m}$; Clausiova-Clapeyronova rovnice: $\frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{fáz} H_m}{RT^2}$;

vícesložkové fázové rovnováhy:

rovnováha kapalina-pára: $\phi_i p y_i = \gamma_i x_i \phi_i^s p_i^s$; Raoultův + Daltonův zákon: $p = \sum_{i=1}^k p_i = \sum_{i=1}^k x_i p_i^s$ a $p y_i = x_i p_i^s$; azeotrop: $y_i = x_i$

rovnováha kapalina-plyn: Henryho zákon: $f_i = K_{H,i} x_i$; $\frac{d \ln K_H}{dT} = -\frac{\bar{H}_2^\infty}{RT^2}$

rovnováha kapalina-kapalina: $a_i^{(1)} = a_i^{(2)}$; rozdělovací koeficient: $K_{x,i} = \frac{x_i^{(2)}}{x_i^{(1)}}$ nebo $K_{c,i} = \frac{c_i^{(2)}}{c_i^{(1)}} = \frac{n_i^{(2)}/V_2}{n_i^{(1)}/V_1}$

po k -té extrakci stejným množstvím V_2 čistého rozpouštědla 2 z rozpouštědla 1 zbude v roztoku $n_{i,zbytek} = n_{i,0} \left(\frac{V_1}{V_1 + K_{c,i} V_2} \right)^k$

rovnováha kapalina-tuhá fáze: $\ln \gamma_i^{(1)} x_i^{(1)} = \int_{T_1}^T \frac{\Delta_{tání} H_i}{RT^2} dT$

Koligativní vlastnosti (dolní index 1 označuje rozpouštědlo, 2 rozpuštěnou složku)

Zvýšení bodu varu: $\Delta T = K_E m_2$, kde $K_E = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta_{vyp} H_1}$; Snížení bodu tání: $\Delta T = K_K m_2$, kde $K_K = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta_{tání} H_1}$

Osmotický tlak: $\pi = -\frac{\phi_1 RT \ln x_1}{V_1^*}$ kde ϕ_1 je osmotický koeficient; $\pi = RT \sum_{i=2}^n c_i$;

Fázová rozhraní

$dU = TdS - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$; $dH = TdS + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$; $dF = -SdT - pdV + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$;

$dG = -SdT + Vdp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$

$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p}$; $\sigma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial A} \right)_{T,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial A} \right)_T + \gamma = -T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T} \right)_A + \gamma = Q^s + \gamma$

Teplotní závislost povrchového napětí (Eötvösova rovnice): $\frac{d}{dT} (\gamma V_m^{2/3}) = -k$

Laplaceova-Youngova rovnice: $p^i - p^e = \gamma \frac{dA}{dV} = \gamma \cdot \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ (kulovitá částice: $p^i - p^e = \frac{2\gamma}{r}$)

Kelvinova rovnice: $RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = \pm \frac{2\gamma M}{\rho r}$ + kapka, - vnitřek bubliny

$RT \ln \frac{p_r^s}{p_\infty^s} = -\frac{2\gamma M}{\rho R} \cos \Theta$ pro tenkou kapiláru o kruhovém průřezu

úhel smáčení na tuhé podložce: $\gamma_{sg} = \gamma_{sl} + \gamma_{lg} \cos \theta$

smáčecí teplo $\Delta_{sm} H = A \left[T \cdot \cos \theta \cdot \left(\frac{\partial \gamma_{lg}}{\partial T} \right)_{A,p} + T \cdot \gamma_{lg} \cdot \left(\frac{\partial \cos \theta}{\partial T} \right)_{A,p} - \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \right]$

chování pevné částice v rozhraní mezi kapalnou a plynnou fází ($V_{těleso} \cdot \rho^{(s)} - V_{ponor} \cdot \rho^{(l)}) \cdot g = -\gamma_{lg} \cdot L \cdot \cos \theta$

Rozestírací koeficient: $S_{A/B} = W_a - W_k = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB}$; $W_k = 2\gamma_A$; $W_a = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB}$

Povrchové filmy: $\pi = \gamma_{rozpouštědlo} - \gamma$; $\pi(A_m - \sigma_m) = RT$

Gibbsova adsorpční isoterma: $\Gamma_{2,1} = -\frac{1}{RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln a_2} \right)_{T,p} = -\frac{a_2}{RT} \left(\frac{d\gamma}{da_2} \right)_{T,p}$

měření povrchového a mezifázového napětí: kapilární elevace: $\gamma_{\text{lg}} = \frac{h\rho g R}{2 \cos \theta}$

vyvažování destičky: $F = 2(d+t)\gamma \cos \theta = 2d\gamma$

max. přetlak v bublině $p = h\rho g + \frac{2\gamma}{r}$

vážení kapky: $V(\rho_1 - \rho_2)g\Phi = 2\pi R\gamma$

odtrhávání prstence: $\gamma = \frac{F}{4\pi \cdot r_p} \cdot \phi$

Langmuirova adsorpční isoterma: $a = a_m \frac{bp}{1+bp}$; Freundlichova adsorpční isoterma $a = kp^{1/n}$;

Izoterma BET: $a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{\text{rel}}}{(1-p_{\text{rel}}) \cdot [1+(C-1)p_{\text{rel}}]}$; $C = \exp \left(-\frac{Q_{\text{ads}} - Q_{\text{kond}}}{RT} \right)$

binární směs: $\Omega_2 = n^{\text{celk}} (x_2^{\text{celk}} - x_2^{\text{roztok}}) = n^{\text{povrch}} (x_2^{\text{povrch}} - x_2^{\text{roztok}}) = n_2^{\text{povrch}} x_1^{\text{roztok}} - n_1^{\text{povrch}} x_2^{\text{roztok}} = x_1^{\text{roztok}} \left(n_2^{\text{povrch}} - n_1^{\text{povrch}} \frac{n_2^{\text{roztok}}}{n_1^{\text{roztok}}} \right)$;

Freundlichův typ: $\Omega_2 = k_1 \cdot c_2^\alpha \cdot c_1 - k_2 \cdot c_1^\beta \cdot c_2$ (místo c_i mohou být x_i – konstanty numericky jiné)

Langmuirův typ: $\Omega_2 = a_2 \frac{b_2 c_2}{1+b_2 c_2} c_1 - a_1 \frac{b_1 c_1}{1+b_1 c_1} c_2$ (místo c_i mohou být x_i – konstanty numericky jiné)

Diferenciální adsorpční teplo: $\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_a = -\frac{Q_{\text{dif}}(a)}{RT^2}$; integrální adsorpční teplo: $Q_{\text{int}}(a) = \frac{1}{a} \int_0^a Q_{\text{dif}}(a) da$

Elektrická dvojrůžka: $-\frac{\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{\sqrt{I}}{k + \sqrt{I}}$; $V = V_0 \exp(-x/l)$; $l = \left(\frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot k_B \cdot T}{e^2 \cdot \sum(z_i^2 v_{io})} \right)^{1/2} = \frac{\text{konst.}}{I^{1/2}}$

Elektroforéza a sedimentační potenciál: $u_i = \frac{v}{E} = C \cdot \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o}{\eta} \cdot \zeta$; $U_{\text{sed}} = C \cdot \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot \zeta \cdot N}{\eta \cdot \kappa} \cdot V_{\text{částice}} \cdot (\rho - \rho_o) \cdot g \cdot \Delta h$

Elektroosmóza a potenciál proudění: $\dot{V} = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot \zeta \cdot I}{\eta \cdot \kappa}$; $U_p = \frac{\epsilon_r \cdot \epsilon_o \cdot \zeta \cdot p}{\eta \cdot \kappa}$

Disperzní systémy

$$F_W(r) = \frac{d m(r)}{m \cdot d r}; \quad \int_0^\infty F(r) d r = 1; \quad Q(r) = \int_r^\infty F(r) d r = 1 - \int_0^r F(r) d r = 1 - I(r); \quad \frac{d I(r)}{d r} = F(r); \quad \frac{d Q(r)}{d r} = -F(r)$$

sedimentace

$V_i \rho_i g - V_i \rho_o g - f_i u_{i,\text{sed}} = 0$; $y_i = u_{i,\text{sed}} \tau$ - v gravitačním poli v ustáleném stavu

$V_i \omega^2 x_i \rho_i - V_i \omega^2 x_i \rho_o - f_i u_{i,\text{sed}} = 0$; $u_{i,\text{sed}} = \frac{dx_i}{d\tau} = \frac{V_i \omega^2 x_i}{f_i} (\rho_i - \rho_o)$ - v odstředivém poli v ustáleném stavu

Stokesova rovnice: $f_i = 6\pi\eta_o r_i$ - pro kulové částice

sedimentační koeficient: $s = \frac{V_i}{f_i} (\rho_i - \rho_o) = \frac{M D_i}{RT} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho} \right)$

sedimentační rovnováha v gravitačním poli: $u_{i,\text{sed}} = u_{i,\text{dif}}$; $\frac{V_i g}{f_i} (\rho_i - \rho_o) = -\frac{D_i}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{T,p}$; $\ln c = -\frac{Mg}{RT} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho} \right) y + \text{konst}$

sedimentační rovnováha v odstředivém poli: $u_{i,\text{sed}} = u_{i,\text{dif}}$; $\frac{V_i \omega^2 x}{f_i} (\rho_i - \rho_o) = +\frac{D_i}{c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial x} \right)_{T,p}$; $\ln c = \frac{M \omega^2}{2RT} \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho} \right) x_i^2 + \text{konst}$

Difuze

$J_i = \frac{dn_i}{Ad\tau} = u_i c_i$

1. Fickův zákon: $J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial y}$; $u_{i,\text{dif}} = -\frac{k_B T}{f_i c_i} \left(\frac{\partial c_i}{\partial y} \right)_{T,p}$; Einsteinova rovnice: $D_i = \frac{k_B T}{f_i}$; Einsteinova-Stokesova rovnice $D_i = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_i}$

2. Fickův zákon: $\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2}$; $c_i(y, \tau) = \frac{n_0}{A(\pi D_i \tau)^{1/2}} \exp\left(-\frac{y^2}{4D_i \tau}\right)$ (je to rovnice pro konkrétní uspořádání systému !)

osmotický tlak: $\pi = \sum_i c_i RT$; $\Delta\pi = RT \left(\sum_i c_i^{\text{II}} - \sum_i c_i^{\text{I}} \right)$;

$$\pi = RT \cdot \left(\frac{c_{w2}}{M_2} + B \cdot c_{w2}^2 + C \cdot c_{w2}^3 + \dots \right) \text{ kde } c_{w2} = c_2 M_2; \quad \bar{M}_N = \frac{RT}{\lim_{c_{w2} \rightarrow 0} (\pi / c_{w2})}$$

Donnanovy rovnováhy: $(c_K)_I^{z_A} \cdot (c_A)_I^{z_K} = (c_K)_{II}^{z_A} \cdot (c_A)_{II}^{z_K}$

rheologické vlastnosti: $\tau_{xy} = \frac{F_x}{A} = -\eta \frac{du_x}{dy}$; $\eta = \frac{2}{3} \frac{(RM)^{1/2}}{N_A \cdot \pi^{3/2} \cdot \sigma^2} T^{1/2}$; $\ln \eta = A + \frac{B}{T}$; $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi + B\varphi^2 + C\varphi^3 + \dots)$

Vysvětlení některých symbolů

| | | |
|--|---|---|
| \bar{H}_2^\ominus diferenciální rozpouštěcí entalpie plynné složky | | |
| horní index | | |
| o standardní stav čistá složka ve stavu ideálního plynu za teploty soustavy a tlaku p^{st} | • standardní stav čistá složka v daném skupenství za teploty a tlaku soustavy | ⊖ obecný standardní stav |
| (g) veličina odpovídající plynné fázi | [c] standardní stav $c^0 = 1 \text{ mol/dm}^3$ | [\underline{m}] standardní stav $\underline{m}^{st} = 1 \text{ mol/kg}$ |
| (l) veličina odpovídající kapalně fázi | + vlastnost vztahující se ke kationtu | - vlastnost vztahující se k aniontu |
| st ve standardním stavu | ∞ nekonečné zředění | |
| dolní index | | |
| c kritická veličina | rov hodnota veličiny pro rovnovážný stav | sl slučovací |
| sp spalné | r redukováná veličina (stavové chování) nebo reakční veličina (termochemie, chemické rovnováhy) nebo se vztahuje k zakřivenému povrchu o poloměru r | 0 počáteční stav nebo veličiny týkající se čistého rozpouštědla |
| ∞ rovinný povrch | I, II – označení jednotlivých částí systému | |