

Seznam vztahů pro předměty Fyzikální chemie A (N403035) a B (N403040)

Pro použití na cvičení a při zápočtových testech. Seznam není povolen při zkouškové písemce!

Konstanty

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \quad N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1} \quad p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$$

Koeficienty

$$\text{izobarické roztažnosti: } \alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \text{izotermické stlačitelnosti: } \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\text{izochorické rozpínavosti: } \beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad \text{kompresibilitní faktor: } z = \frac{pV}{nRT}$$

Stavové rovnice

$$\text{viriálová: } z = 1 + B/V_m + C/V_m^2 + \dots$$

$$\text{tlakový viriálový rozvoj: } z = 1 + B \left(\frac{p}{RT} \right) + (C - B^2) \left(\frac{p}{RT} \right)^2 + \dots$$

$$\text{van der Waals: } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad a = \frac{27}{64} \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{1}{8} \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\text{Redlich-Kwong: } p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} V_m (V_m + b)}, \quad a = \frac{1}{9(2^{1/3} - 1)} \frac{R^2 T_c^{5/2}}{p_c}, \quad b = \frac{2^{1/3} - 1}{3} \frac{RT_c}{p_c}$$

$$\text{Směšovací pravidla: } a^{1/2} = \sum_i x_i a_i^{1/2}, \quad b = \sum_i x_i b_i$$

Poissonovy rovnice

$$pV^\kappa = \text{const} \quad \kappa = \frac{C_{pm}}{C_{Vm}}$$

Termodynamika

$$\text{objemová práce: } \delta W = -p_{\text{vn}} dV \quad \text{1. věta: } dU = \delta Q + \delta W$$

$$\text{2. věta: } dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ (vratně), } dS > \frac{\delta Q}{T} \text{ (nevratně)}$$

$$\text{entalpie: } H = U + pV \quad \text{Helmholtzova energie: } F = U - TS \quad \text{Gibbsova energie: } G = U + pV - TS$$

$$\text{Gibbsovy rovnice: } dU = TdS - pdV, \quad dH = TdS + Vdp, \quad dF = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp$$

$$\text{výpočet entropie: } dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\text{výpočet } U, H: dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV, \quad dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

$$\text{tepelné kapacity: } \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p, \quad C_{pm} - C_{Vm} = TV_m \frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$$

Směsi

směšovací veličiny: $Y^M = Y_m - \sum_{i=1}^k x_i Y_{mi}^\bullet$ $[p, T]$ dodatkové veličiny: $Y^E = Y_m - Y_m^{\text{id. směs}}$ $[p, T]$

$$Y_m^{\text{id. směs}} = \begin{cases} \sum_i Y_{mi}^\bullet & \text{pro } Y = U, H, C \\ \sum_i Y_{mi}^\bullet + RT \sum_i x_i \ln x_i & \text{pro } Y = G, F \\ \sum_i Y_{mi}^\bullet - R \sum_i x_i \ln x_i & \text{pro } Y = S \end{cases} \quad [p, T]$$

parciální molární veličiny: $\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}}$ Euler: $Y = \sum_i n_i \bar{Y}_i$ chemický potenciál: $\mu_i = \bar{G}_i$

Aktivita a standardní stavy

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

stav	aktivita	$\gamma_i, \phi_i = 1$ pro		$a_i^{[x]} = x_i \gamma_i^{[x]}$	$x_i \rightarrow 0$
id. plyn při p^{st}	$a_i^\ominus = \frac{p_i}{p^{\text{st}}} \phi_i = \frac{x_i p}{p^{\text{st}}} \phi_i$	$p_i \rightarrow 0$	nekonečné zředění	$a_i^{[c]} = \frac{c_i}{c^{\text{st}}} \gamma_i^{[c]}$	$c_i \rightarrow 0$
čistá látka	$a_i^\bullet = x_i \gamma_i^\bullet$	$x_i \rightarrow 1$		$a_i^{[m]} = \frac{m_i}{m^{\text{st}}} \gamma_i^{[m]}$	$\underline{m}_i \rightarrow 0$

Neideální směsi

fugacitní koeficient: $RT \ln \phi_i = \mu_i - \mu_i^{\text{id. směs}} = \int_0^p \left(\bar{V}_{mi} - \frac{RT}{p} \right) dp$

Debyeův-Hückelův limitní vztah:

$$I_c = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \quad \ln \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I_c} \quad \ln \gamma_{\pm} = -A z_+ |z_-| \sqrt{I_c} \quad A_{\text{voda}, 25^\circ\text{C}} = 1,176 \text{ dm}^3/2 \text{ mol}^{-1/2}$$

Chemická rovnováha

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \right) = \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i} \quad \left(= \frac{\text{produkty}}{\text{výchozí látky}} \right)$$

$$\text{van't Hoff: } \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT^2}$$

Faradayův zákon

$$Q = I\tau = znF$$

Termodynamika článku

$$A + B \rightleftharpoons C + D : \quad E = E_{\text{red, pravá}} + E_{\text{ox, levá}} = E_{\text{red, pravá}} - E_{\text{red, levá}} = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C a_D}{a_A a_B}$$

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

Ohmův zákon

$$U = RI, \quad I = KU \quad \left(K = \frac{1}{R} = \text{vodivost} \right), \quad K = \frac{A}{l} \kappa \quad \left(\kappa = \text{měrná vodivost (konduktivita)} \right)$$

Vodivost elektrolytů

$$\text{molární vodivost} : \lambda = \frac{\kappa}{c} \quad \text{limitní molární vodivost} : \lambda^\infty = \lim_{c_{\text{ionty}} \rightarrow 0} \frac{\kappa}{c_{\text{ionty}}} \quad \left(c_{\text{ionty}} = \sum_i c_i \right)$$

$$\text{Kohlrauschův zákon} : \lambda^\infty = \sum_i \nu_i \lambda_i^\infty \quad \text{převodová čísla} : t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{\nu_i \lambda_i^\infty}{\lambda^\infty} \quad \left(I = \sum_i I_i \right)$$

$$\text{pohyblivost} : u_i = \frac{v_i}{\mathcal{E}} \quad (\text{intenzita el. pole} = \mathcal{E} = E/l) \quad \lambda_i^\infty = u_i z_i F$$

Gibbsovo fázové pravidlo

$$v = k - f + 2 - C$$

počet stupňů volnosti počet složek počet fází počet vazných podmínek

Jednosložkové rovnováhy

$$\text{Clapeyron} : \left(\frac{dp}{dT} \right)_{\text{fáz. rovn.}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_m}{T \Delta_{\text{fáz}} V_m} \quad \text{Clausius-Clapeyron} : \frac{d \ln p^s}{dT} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_m}{RT^2} \quad \text{Antoine} : \ln p^s = A - \frac{B}{T + C}$$

VLE směsi

$$\text{Raoult (id. směs)} : p_i = p y_i = x_i p_i^s \quad \text{Dalton} : p = \sum_i p_i \quad \text{nemísitelné kapaliny} : p_i = p_i^s$$

Regulární binární roztok

$$G^E = b x_1 x_2 \quad \ln \gamma_1 = b x_2^2 \quad \ln \gamma_2 = b x_1^2$$

Ebulioskopie a kryoskopie (1)=rozpuštědlo, (2)=rozpuštěná látka

$$\text{ideální roztok, (1s) a (2s) se nemísí:} \quad \left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H_{2,\text{tání}}}{RT^2}$$

$$\text{kryoskopie: } \Delta T_{1,\text{tání}} = -K_K m_2 \quad K_K = \frac{RT_{\text{tání}}^2 M_1}{\Delta H_{\text{tání},1}}$$

$$\text{ebulioskopie: } \Delta T_{1,\text{varu}} = K_E m_2 \quad K_E = \frac{RT_{\text{varu}}^2 M_1}{\Delta H_{\text{výp.},1}}$$

Henryho zákon (1)=rozpuštědlo, (2)=rozpuštěný plyn

$$p_2 = K_H x_2 \quad \frac{d \ln K_H}{dT} = -\frac{\bar{H}_2^\ominus}{RT^2} \quad (\bar{H}_2^\ominus = \text{diferenciální rozpuštěcí entalpie})$$

Kinetika

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{dt} = k c_A^\alpha c_B^\beta \dots \quad n = \alpha + \beta + \dots \quad \text{Arrhenius: } k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

Elektrické vlastnosti molekul

polarizace molekuly: $\vec{\mu} = \alpha \vec{\mathcal{E}}$

Mossottiho rovnice pro molární polarizovatelnost: $P_m = \frac{N_A \alpha}{3\epsilon_0} = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} V_m$ ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$)

molární refrakce: $R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V_m$ ($n^2 = \epsilon_r$ v optickém oboru)

atomová molární polarizovatelnost: $P_{m,at} = P_m - R_m$

Debyeův vztah: $P_m = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right)$ ((druhý člen) je orientační polarizace)

Spektroskopie

De Broglie: $p\lambda = h$, ($h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$)

vlnčet rotačního přechodu: $\tilde{\nu} = B[J_2(J_2 + 1) - J_1(J_1 + 1)] = 2J_2 B$ (protože $J_1 = J_2 - 1$)

rotační konstanta: $B = \frac{h}{8\pi^2 c I}$

moment setrvačnosti pro dvouatomovou molekulu: $I = l^2 m_{\text{red}} \quad \frac{1}{m_{\text{red}}} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$

harmonický oscilátor: $f = \kappa x \quad E = hc\tilde{\nu}_0 \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (v \rightarrow v \pm 1)$, kde $\kappa = 4\pi^2 c^2 \tilde{\nu}_0^2 m_{\text{red}}$

Povrchové napětí

$$\text{Laplace : } \Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad \text{Kelvin : } RT \ln\left(\frac{p_r^s}{p_\infty^s}\right) = \frac{2\gamma V_m^{(\ell)}}{r}$$

Adsorpce

Freundlichova izoterma: $a = \frac{m_{\text{adsorbát}}}{m_{\text{adsorbent}}} = a_0 p^{1/n}$

Langmuirova izoterma: $a = a_{1 \text{ vrstva}} \frac{bp}{1 + bp}$

izoterma BET: $a = a_{1 \text{ vrstva}} \cdot \frac{C p_{\text{rel}}}{(1 - p_{\text{rel}}) [1 + (C - 1)p_{\text{rel}}]}$ ($p_{\text{rel}} = p/p^s$)

Viskozita

$$\text{Stokesův vzorec : } F = 6\pi\eta vr$$

Van't Hoffova rovnice pro osmotický tlak

$$p_{\text{osm}} = cRT$$