Seznam vztahů pro předmět Fyzikální chemie II v Mostě-Velebudicích

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

Konstanty

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

Koeficienty

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

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

Stavové rovnice

viriálová: $z = 1 + B/V_\mathrm{m} + C/V_\mathrm{m}^2 + \cdots$

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

van der Waals: $p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^2}, \qquad a = \frac{27}{64}\frac{R^2T_\mathrm{c}^2}{p_\mathrm{c}}, \qquad b = \frac{1}{8}\frac{RT_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}}$

Redlich-Kwong: $p = \frac{RT}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{T^{1/2}V_\mathrm{m}(V_\mathrm{m} + b)}, \quad a = 0.42748\frac{R^2T_\mathrm{c}^{5/2}}{p_\mathrm{c}}, \quad b = 0.08664\frac{RT_\mathrm{c}}{p_\mathrm{c}}$

směšovací pravidla: $a = \left(\sum_i x_i a_i^{1/2}\right)^2, \qquad b = \sum_i x_i b_i$

Termodynamika

objemová práce: $\mathrm{đ}W = -p_\mathrm{vn}\mathrm{d}V$ 1. věta: $\mathrm{d}U = \mathrm{đ}Q + \mathrm{đ}W$

2. věta: $\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{đ}Q}{T}$ (vratně), $\mathrm{d}S > \frac{\mathrm{đ}Q}{T}$ (nevratně)

entalpie: $H = U + pV$ Helmholtzova energie: $F = U - TS$ Gibbsova energie: $G = U + pV - TS$

Gibbsovy rovnice: $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V, \quad \mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p, \quad \mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\,\mathrm{d}V, \quad \mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$

výpočet entropie: $\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V, \qquad \mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p$

výpočet U, H: $\mathrm{d}U = C_V\,\mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V, \qquad \mathrm{d}H = C_p\,\mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p$

tepelné kapacity: $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \quad C_{p\mathrm{m}} - C_{V\mathrm{m}} = -T\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)^2_{V_\mathrm{m}}}{\left(\frac{\partial p}{\partial V_\mathrm{m}}\right)_T} = TV_\mathrm{m}\frac{\alpha_p^2}{\kappa_T}$

Poissonovy rovnice

$$pV^\kappa = \text{const} \qquad \kappa = \frac{C_{p\mathrm{m}}}{C_{V\mathrm{m}}} \qquad \underline{\text{Mayerův vztah}}: \; C_{p\mathrm{m}} - C_{V\mathrm{m}} = R \text{ (id. plyn)}$$

Jouleův-Thomsonův koeficient:

$$\mu_{\mathrm{JT}} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p} \overset{p\to 0}{=} \frac{T\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}T} - B}{C_{p\mathrm{m}}}$$

Směsi

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

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

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

Aktivita a standardní stavy

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

stav	aktivita	$\gamma_i, \phi_i = 1$ pro
id. plyn při p^{st}	$a_i^{\circ} = \frac{p_i}{p^{\mathrm{st}}}\phi_i = \frac{x_i p}{p^{\mathrm{st}}}\phi_i$	$p_i \to 0$
čistá látka	$a_i^{\bullet} = x_i \gamma_i^{\bullet}$	$x_i \to 1$

nekonečné zředění	$a_i^{[x]}$	$=$	$x_i \gamma_i^{[x]}$	$x_i \to 0$
	$a_i^{[c]}$	$=$	$\frac{c_i}{c^{\mathrm{st}}}\gamma_i^{[c]}$	$c_i \to 0$
	$a_i^{[m]}$	$=$	$\frac{m_i}{m^{\mathrm{st}}}\gamma_i^{[m]}$	$\underline{m}_i \to 0$

Neideální směsi

$\underline{\text{fugacitní koeficient}}$: $RT\ln\phi_i = \mu_i - \mu_i^{\text{id.směs}} = \int_0^p \left(\overline{V}_{\mathrm{m}i} - \frac{RT}{p}\right)\mathrm{d}p$ $\qquad$ $\underline{\text{fugacita}}$: $f_i = \phi_i p_i$

$\underline{\text{Debyeův-Hückelův limitní vztah}}$:

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

Chemická rovnováha

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_{\mathrm{r}}G_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT}\right) = \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i} \qquad \left(= \frac{\text{produkty}}{\text{výchozí látky}}\right)$$

$$\underline{\text{van't Hoff}}: \quad \frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\mathrm{r}}H_{\mathrm{m}}^{\ominus}}{RT^2}$$

Faradayův zákon

$$Q = I\tau = znF$$

Termodynamika článku

Nernstova rov. pro $\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightleftharpoons \mathrm{C} + \mathrm{D}$: $E = E_{\text{red,pravá}} + E_{\text{ox,levá}} = E_{\text{red,pravá}} - E_{\text{red,levá}} = E^{\ominus} - \dfrac{RT}{zF} \ln \dfrac{a_{\mathrm{C}} a_{\mathrm{D}}}{a_{\mathrm{A}} a_{\mathrm{B}}}$

$$\Delta_{\mathrm{r}} G^{\ominus}_{\mathrm{m}} = -zFE^{\ominus} = -RT \ln K \qquad \Delta_{\mathrm{r}} H^{\ominus}_{\mathrm{m}} = zFT^2 \frac{\mathrm{d}(E^{\ominus}/T)}{\mathrm{d}T} \qquad \Delta_{\mathrm{r}} S^{\ominus}_{\mathrm{m}} = zF \frac{\mathrm{d}E^{\ominus}}{\mathrm{d}T} \qquad Q_{\mathrm{m}} = T\Delta_{\mathrm{r}} S_{\mathrm{m}}$$

Ohmův zákon

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

Vodivost elektrolytů

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

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

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

Difuze a viskozita

$$\text{1. Fickův zákon} : \vec{J}_i = -D_i \operatorname{grad} c_i \qquad \text{Stokesův vzorec} : F = 6\pi\eta v r \qquad \text{Einstein-Stokes} : D_i = \frac{k_{\mathrm{B}} T}{6\pi\eta r_i}$$

Gibbsovo fázové pravidlo

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

počet stupňů volnosti; počet složek; počet fází; počet vazných podmínek

Jednosložkové rovnováhy

$$\text{Clapeyron:} \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T}\right)_{\substack{\text{fáz.} \\ \text{rovn.}}} = \frac{\Delta_{\text{fáz}} H_{\mathrm{m}}}{T \Delta_{\text{fáz}} V_{\mathrm{m}}} \qquad \text{Clausius-Clapeyron} : \frac{\mathrm{d} \ln p^{\mathrm{s}}}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_{\text{výp}} H_{\mathrm{m}}}{RT^2} \qquad \text{Antoine:} \ \ln p^{\mathrm{s}} = A - \frac{B}{T + C}$$

VLE směsi

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

Regulární binární roztok

$$G^{\mathrm{E}} = b x_1 x_2 \qquad \ln \gamma_1 = b x_2^2 \qquad \ln \gamma_2 = b x_1^2$$

Nernstův rozdělovací zákon pro rozdělení látky B mezi fáze $^{=}$ a $^{-}$

$$\frac{\overline{\overline{x}}_\mathrm{B}}{\overline{x}_\mathrm{B}} = K_{\mathrm{N}_x}, \qquad \frac{\overline{\overline{c}}_\mathrm{B}}{\overline{c}_\mathrm{B}} = K_{\mathrm{N}_c}$$

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

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

kryoskopie: $\Delta T_{1,\mathrm{tání}} = -K_\mathrm{K}\, \underline{m}_2 \qquad K_\mathrm{K} = \dfrac{RT^2_{\mathrm{tání}} M_1}{\Delta H_{\mathrm{tání},1}}$

ebulioskopie: $\Delta T_{1,\mathrm{varu}} = K_\mathrm{E}\, \underline{m}_2 \qquad K_\mathrm{E} = \dfrac{RT^2_{\mathrm{varu}} M_1}{\Delta H_{\mathrm{výp.},1}}$

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

$$p_2 = K_\mathrm{H} x_2 \qquad \frac{\mathrm{d}\ln K_\mathrm{H}}{\mathrm{d}T} = -\frac{\Delta_{\mathrm{rozp}} H_2^\circ}{RT^2} \qquad (\Delta_{\mathrm{rozp}} H_2^\circ = \text{diferenciální rozpouštěcí entalpie})$$

Kinetika

$$r = \frac{1}{\nu_i}\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}\tau} = k c_\mathrm{A}^\alpha c_\mathrm{B}^\beta \ldots \qquad n = \alpha + \beta + \ldots \qquad \text{Arrhenius: } k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

Povrchové napětí

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

Adsorpce

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

Langmuirova izoterma: $a = a_{1\,\mathrm{vrstva}} \dfrac{bp}{1+bp}$

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

Van't Hoffova rovnice pro osmotický tlak

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