Seznam vztahů pro bakaláře (1.9. 2006)

Důležité konstanty

$R = 8{,}314\ \mathrm{J.mol^{-1}K^{-1}}$; $N_A = 6{,}022\,.10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$; $h = 6{,}626\,.10^{-34}\ \mathrm{Js}$; $c = 2{,}998\,.10^{8}\ \mathrm{ms^{-1}}$; $e = 1{,}602\,.10^{-19}\ \mathrm{C}$; $F = 96485\ \mathrm{C\,mol^{-1}}$;
$k_B = R/N_A = 1{,}381.10^{-23}\ \mathrm{JK^{-1}}$; $m_e = 9{,}1095\,.10^{-31}\ \mathrm{kg}$; $m_n = 1{,}675\,.10^{-27}\ \mathrm{kg}$; $m_p = 1{,}676\,.10^{-27}\ \mathrm{kg}$; $\varepsilon_0 = 8{,}854\,.10^{-12}\ \mathrm{Fm^{-1}}$;
$\mu_0 = 1{,}257\,.10^{-6}\ \mathrm{Hm^{-1}}$; $R_\infty = 1{,}098\,.10^{7}\ \mathrm{m^{-2}}$ (pro vodík) ; $\sigma = 5{,}670\,.10^{-8}\ \mathrm{Wm^{-2}K^{-4}}$; $\kappa = 6{,}672\,.10^{-11}\ \mathrm{Nm^2kg^{-2}}$

Vyjádření koncentrace

$$n = m/M \;;\quad x_i = \frac{n_i}{\sum_{j=1}^{k} n_j} \;;\quad w_i = \frac{m_i}{\sum_{j=1}^{k} m_j} \;;\quad \phi_i = \frac{V_i^\bullet}{\sum_{j=1}^{k} V_j^\bullet} \;;\quad V_{m,i}^\bullet = \frac{V_i^\bullet}{n_i} \;;\quad \underline{m}_i = n_i/m_{rozpouštědlo} \;;\quad c_i = n_i/V \;;\quad \varphi = \frac{p_i}{p_i^\varnothing}$$

Stavové chování čistých látek a směsí

Koeficienty izobarické roztažnosti, izotermní stlačitelnosti a isochorické rozpínavosti:

$$\alpha_p = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p \;;\quad \kappa_T = -\frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial p}\right)_T \;;\quad \beta_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$pV = nRT \;;\quad z = \frac{pV}{nRT} \;;$$

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

parciální tlak: $p_i = px_i$; Daltonův zákon $p = \sum_j p_j(T,V,n_i)$; Amagátův zákon: $V = \sum_j V_j(T,p,n_i)$

I. – III. termodynamická věta

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

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

Derivace implicitní funkce: $\left(\dfrac{\partial y}{\partial Z}\right)_x \left(\dfrac{\partial Z}{\partial x}\right)_y \left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_Z = -1$

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

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \;;\quad C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

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

$$dS = \frac{C_V}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \;;\quad dS = \frac{C_p}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp$$

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Poissonovy rovnice: $pV^\kappa = konst_1$; $TV^{\kappa-1} = konst_2$; $Tp^{\frac{1-\kappa}{\kappa}} = konst_3$, kde $\kappa = \dfrac{C_{pm}}{C_{Vm}}$

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

Obrácený Carnotův tepelný stroj: $\beta = \dfrac{Q_1}{w} = \dfrac{T_1}{T_2 - T_1}$; $Q_1 + w = -Q_2$; Q_1 – teplo odebrané chladnějšímu 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 : $\Delta H_r^o = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \Delta H_{i,sl}^o = -\sum_{i=1}^{k} \nu_i \Delta H_{i,sp}^o$

Termodynamika homogenních směsí

Ideální směs:

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

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

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

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

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

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet}(T,p) + RT\ln a_i = \mu_i^{\bullet}(T,p) + RT\ln \gamma_i x_i \,; \qquad \mu_i = \mu_i^{[c]}(T,p) + RT\ln a_i = \mu_i^{[c]}(T,p) + RT\ln \gamma_i^{[c]} \frac{c_i}{c^{\mathrm{o}}}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\mathrm{o}}(T,p_{st}) + RT\ln a_i = \mu_i^{\mathrm{o}}(T,p_{st}) + RT\ln \frac{p_i}{p_{st}} \,; \qquad \mu_i = \mu_i^{[m]}(T,p) + RT\ln a_i = \mu_i^{[m]}(T,p) + RT\ln \gamma_i^{[m]} \frac{m_i}{\underline{m}^{\mathrm{o}}}$$

Fázové rovnováhy

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

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

jednosložkové fázové rovnováhy:

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

vícesložkové fázové rovnováhy:

rovnováha kapalina-pára: $py_i = \gamma_i x_i \phi_i^{\varnothing} p_i^{\varnothing}$; azeotrop : $y_i = x_i$ pro $i = 1,2,......k$

Raoultův + Daltonův zákon: $p = \sum_{i=1}^{k} p_i = \sum_{i=1}^{k} x_i p_i^{\varnothing}$; $py_i = x_i p_i^{\varnothing}$

rovnováha kapalina-plyn: Henryho zákon: $p_i = K_{H,i} x_i$;

rovnováha kapalina-kapalina: $a_i^{(l_1)} = a_i^{(l_2)}$

rozdělovací koeficient: $K_{x,i} = \frac{x_i^{(l_2)}}{x_i^{(l_1)}}$ nebo $K_{c,i} = \frac{c_i^{(l_2)}}{c_i^{(l_1)}} = \frac{n_i^{(l_2)}/V_2}{n_i^{(l_1)}/V_1}$

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

Zvýšení bodu varu: $\Delta T = K_E \underline{m}_2 = K_E \frac{m_2}{M_2 m_1}$, kde $K_E = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta H_{1,výp}}$;

Snížení bodu tání: $\Delta T = K_k \underline{m}_2 = K_k \frac{m_2}{M_2 m_1}$, kde $K_k = \frac{RT_1^2 M_1}{\Delta H_{1,tání}}$

Chemická rovnováha

$0 = \sum_{i=1}^{k} \nu_i R_i$ ($\nu_i < 0$ u výchozích látek)

$\xi = \frac{n_i - n_i^{počáteční}}{\nu_i}$; $\alpha = \frac{n_i^{počáteční} - n_i}{n_i^{počáteční}}$ (α je definováno pro klíčovou složku)

$$\Delta G_r \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \mu_i = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \left(\mu_i^{o} + RT\ln a_i\right) = \Delta G_r^{o} + RT\ln \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i}$$

v rovnováze: $K = \prod_{i=1}^{k} a_{i,rov}^{\nu_i} = \exp\left[-\frac{\Delta G_r^{o}}{RT}\right]$

Plynná směs: $a_i = \frac{p_i}{p^{st}}$; $p_{st} = 101{,}325$ kPa

Kapalná směs (v závislosti na volbě standardního stavu): $a_i = \gamma_i x_i$; $a_i^{[c]} = \gamma_i^{[c]} \frac{c_i}{c^{o}}$; $a_i^{[\underline{m}]} = \gamma_i^{[\underline{m}]} \frac{\underline{m}_i}{\underline{m}^{o}}$

Teplotní závislost rovnovážné konstanty: $\left(\frac{d\ln K}{dT}\right)_P = \frac{\Delta H_r^{o}}{RT^2}$

Elektrochemie

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

Faradayův zákon: $n = \frac{Q}{zF} = \frac{I\tau}{zF}$

Elektrodový potenciál pro elektrodovou reakci $\nu A^{z+} + \nu z^{+} e^{-} = A_\nu$ je $E = E^{0}_{A^{z+}/A} - \frac{RT}{\nu z^{+} F} \ln \frac{a_{A_\nu}}{\left(a_{A^{z+}}\right)^{\nu}}$

Elektromotorické napětí galvanického článku: $EMN = E_{red,\,pravá} + E_{ox,levá} = E_{red,\,pravá} - E_{red,levá} = E^{0} - \frac{RT}{zF}\ln \prod_{i=1}^{k} a_i^{\nu_i}$;

$\Delta G^{0} = -zFE^{0} = -RT\ln K$; $\frac{d\left(E^{0}/T\right)}{dT} = \frac{\Delta H^{0}}{zFT^{2}}$; $\frac{dE^{0}}{dT} = \frac{\Delta S^{0}}{zF}$

Chemická kinetika

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

Teplotní závislost rychlostní konstanty: $\frac{d\ln k}{dT} = \frac{E^{*}}{RT^{2}}$

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

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

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

Vysvětlení některých symbolů

horní index		
o - ve standardním stavu	• - vlastnost čisté látky	∅ - nasycený stav
idp - ve stavu ideálního plynu	[c] - standardní stav c^0 = 1 mol/dm^3	[$\underline{m}$] - standardní stav $\underline{m}^0$ = 1 mol/kg
dolní index		
st - ve standardním stavu	*c* - kritická veličina	*rov* - hodnota veličiny pro rovnovážný stav
sl - slučovací	*sp* - spalné	*r* - redukovaná veličina (stavové chování) nebo reakční veličina (termochemie, chemické rovnováhy)