



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

Reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/15.0247



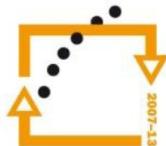
evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Lecture vocabulary:

State	stav	combine	kombinovat
Equation	rovnice	common	běžný
Pressure	tlak	formulation	formulace, tvar
Volume	objem	deviation	odchylka
Temperature	teplota	finite	konečný
Quantity	veličina	behaviour	chování
Unit	jednotka	interactions	interakce
Gas	plyn	compressibility	stlačitelnost
Value	hodnota	correction	oprava, korekce
Mass	hmota, hmotnost	cohesion	koheze, přilnavost, soudržnost
Current	proud (adj. současný)	dew	rosa
Amount	množství	superheated liquid	přehřátá kapalina
Substance	látka	impossible	nemožný
Intensity	intenzita	vapor	pára
Base, basic	základní	critical	kritický
Derived	odvozený	solve	řešit
Extensive	extenzivní	set of equations	soustava rovnic
Intensive	intenzivní	following	následující
Specific	specifický (tj. vztažený na jednotku hmotnosti)	expression	výraz
Composed of	složený z	obtain	získat
Set	soubor	by application	aplikací, použitím
Random	náhodný	trick	trik, finta
Move	pohybovat se	so-called	takzvané
Interact	interagovat	reduced quantities	redukované veličiny
Point	bod	dissappear	zmizet
Particle	částice	common	společný, jednotný
Obey	řídit se	corresponding state	korespondující stav
Law	zákon		
State	stav		
Amenable	podléhající, přístupný		
Increase, decrease	zvýšení, snížení		
Bubble	bublina		
Rise	stoupat		
Surface (opposite = bulk)	povrch (vnitřek)		
occupy	zabírat, zaujmít, okupovat		
proportional	úměrný		
directly	<i>přímo</i>		
inversely	<i>nepřímo (též indirektly)</i>		
rate	rychlosť		
container	nádoba		
square root	odmocnina		
density	hustota		
molecular weight	molekulární hmotnost		
sum	součet, suma		
mixture	směs		
individual	jednotlivý		
component	složka		
given	daný, určitý		
liquid	kapalina		
equilibrium	rovnováha		

Introduction to Physical Chemistry

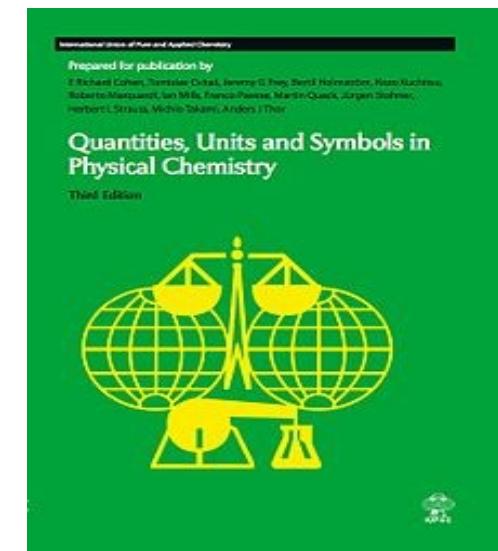
Lecture 1

- Quantities, units and symbols in Physical Chemistry
- Ideal and real gas - gas laws
- Equation of state of the ideal gas
- Equations of state of real gases

Quantities, units and symbols in Physical Chemistry

physical quantity = numerical value x unit

Physical quantity	Symbol for quantity
length	l
mass	m
time	t
electric current	I
thermodynamic temperature	T
amount of substance	n
luminous intensity	I_v



Seven **base** quantities, others are **derived** quantities

Extensive / intensive / specific / molar quantities

Obeys:

- the ideal gas laws,
- a simplified equation of state,
- is amenable to analysis under statistical mechanics

Ideal gas

- a theoretical gas composed of a set of randomly-moving, non-interacting point particles

Properties:

- randomly-moving
- non-interacting
- point particles
- may be mono- di- atomic etc.





evropský
sociální
fond v ČR



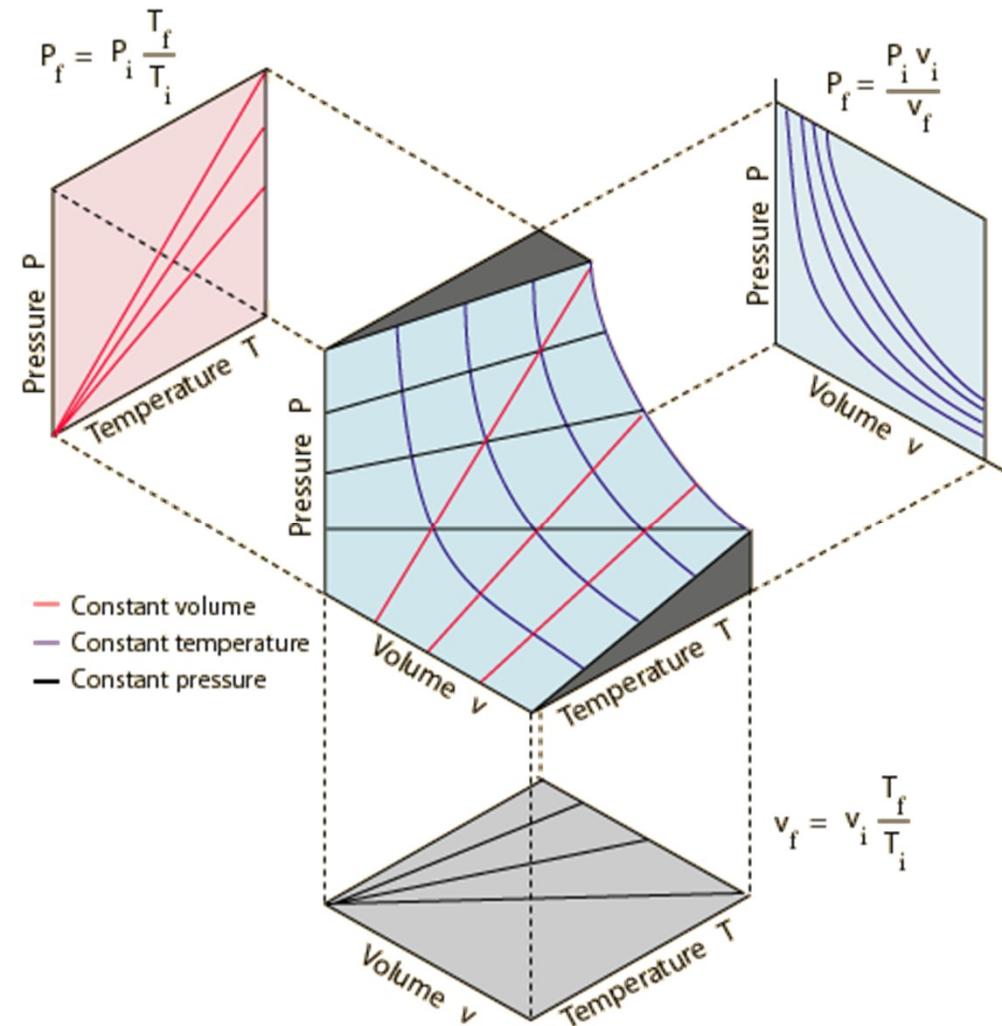
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ



Ideal gas laws



❖ Increase in size of bubbles as they rise to the surface

Other ideal gas laws

Avogadro's law:

the volume occupied by an ideal gas is proportional to the amount of moles (or molecules) present in the container.

Graham's law:

the rate at which gas molecules diffuse is inversely proportional to the square root of its density. Combined with Avogadro's law (i.e. since equal volumes have equal number of molecules) this is the same as being inversely proportional to the root of the molecular weight.

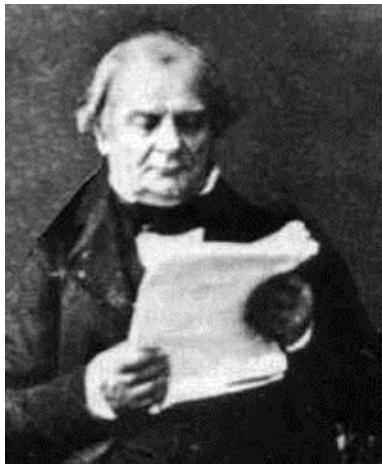
Dalton's law of partial pressures:

the pressure of a mixture of gases simply is the sum of the partial pressures of the individual components.

Henry's law:

at a constant temperature, the amount of a given gas dissolved in a given type and volume of liquid is directly proportional to the partial pressure of that gas in equilibrium with that liquid.

Ideal gas laws combine into the:



Equation of state

$$pV_m = R(T_{celsius} + 273.15)$$

↓ originally 267

1834 Émile Clapeyron

For:

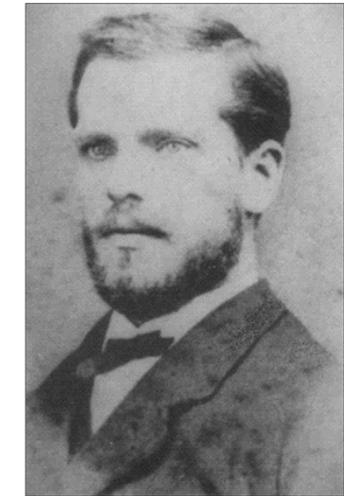
a given **amount of gas** (1 mole), **standard pressure** (101.325 kPa) and **temperature** (0°C) the **volume** of gas is: **22.42x10⁻³m³**

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} = \frac{101.3 \cdot 10^3 \times 22.42 \cdot 10^{-3}}{273.15} = 8.314 \equiv R \left[\frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} \text{ or } \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right]$$

The common formulations are:

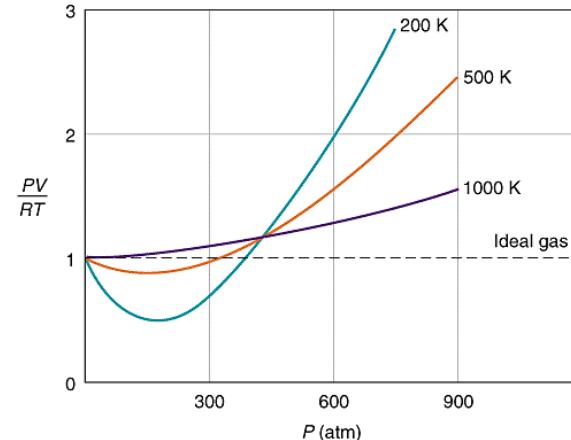
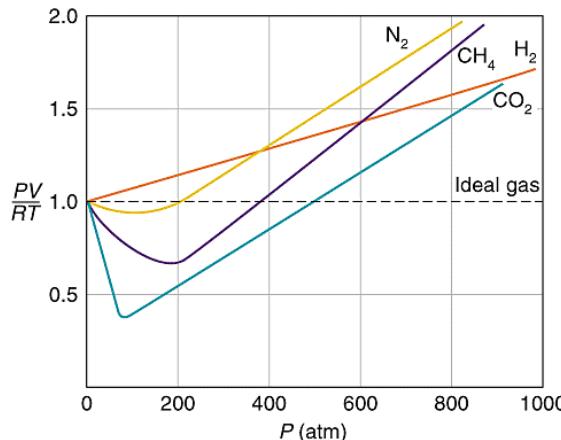
$$pV = nRT \quad \text{and} \quad \frac{p}{M} = \rho RT$$

Real gas



Deviations from ideal behaviour are caused by:

- finite volume of gas molecules
- interactions between molecules
- can be expressed by ***compressibility factor***



Van der Waal's equation

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Correction for finite volume of molecules
Correction for cohesion pressure

Van der Waals equation of state

to the left of point F normal liquid

to the right of point G normal gas

Light blue curves supercritical isotherms

Red curve critical isotherm

Dark blue curves isotherms below the critical temperature

Green sections metastable states

Point F boiling point

Point G dew point

Point K critical point



Line FG

equilibrium of liquid and gaseous phases

Section FA

superheated liquid

Section F'A

stretched liquid ($p < 0$)

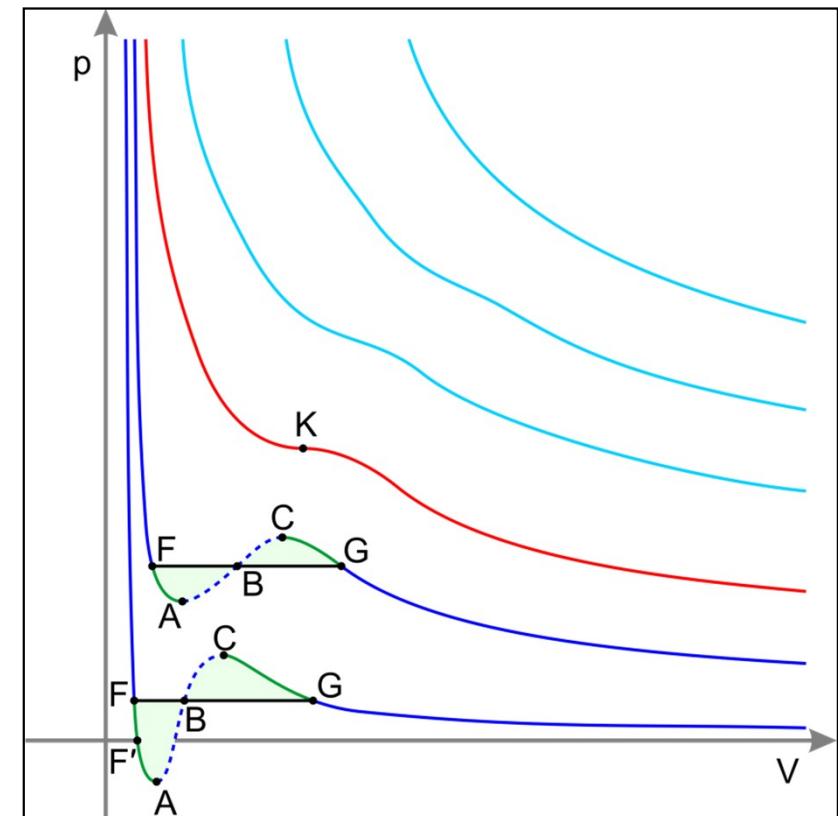
Section AC

analytic continuation of isotherm,

physically impossible

Section CG

supercooled vapor



Van der Waals equation and critical parameters

The critical point is an inflection on the critical isotherm.

$$\left(p_k + \frac{a}{V_{m,k}^2} \right) (V_{m,k} - b) = RT_k$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_k} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_k} = 0$$

By solving the set of these three equations following expressions are obtained:

$$p_k = \frac{a}{27b^2}; \quad V_{m,k} = 3b; \quad T_k = \frac{8a}{27Rb}$$



evropský
sociální
fond v ČR



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenční schopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

By application of an interesting mathematical trick, i.e. by substitution of the so-called reduced quantities defined as:

$$p_{red} = \frac{p}{p_k}; V_{m,red} = \frac{V_m}{V_{m,k}}; T_{red} = \frac{T}{T_k}$$

into vW equation, its reduced form is obtained:

$$\left(p_{red} + \frac{3}{V_{red}^2} \right) (3V_{red} - 1) = 8T_{red}$$

Note that the parameters a and b disappeared, the equation is common for all gasses.

This is the manifestation of the **Theorem of corresponding states**:

If two liquid or gaseous substances have the same reduced pressure
and the same reduced temperature
their reduced volume is the same as well
they are in the corresponding state



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenčeschopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

Equations of state of real gases

Redlich–Kwong model

$$RT = p(V_m - b) + \frac{a}{V_m(V_m - b)T^{1/2}}(V_m - b)$$

The Virial equation derives from a perturbative treatment of statistical mechanics

$$PV_m = RT \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} \right)$$

There are numerous other real gas state equations (Berthelot and modified Berthelot, Dieterici, Clausius, Peng–Robinson, Wohl, Beattie–Bridgeman, Benedict–Webb–Rubin)



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenčníchopnost

INVESTICE
DO ROZVOJE
VZDĚLÁVÁNÍ

