

Úvodní info

firefox file:///home/jiri/www/fch/cz/pomucky/fchab/FCHA.html

1/29

AB01

Jiří Kolafa

Ústav fyzikální chemie

VŠCHT Praha, budova A, místnost 402 (4. p. nad zadním vchodem)

jiri.kolafa@vscht.cz

+420 22044 4257

Web předmětu:

https://ufch.vscht.cz → Studium

↓

Bakalářské předměty

B403001 Fyzikální chemie A → stránka předmětu

B403002 Fyzikální chemie B → stránka předmětu

URL:

http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/fchab/FCHA.html

http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/fchab/FCHB.html

A402

4. patro

4th floor

výtah

lift

Hegelova spirála

aplikovaná na

vývoj výuky

fyzikální

chemie

na VŠCHT

1952

1995

2020

Georg Wilhelm Friedrich Hegel

Exotická skupenství a další dělení

traj/traj.sh:simul/plasticice/p.sh

6/29

AB01

plazma; kvark-gluonové plazma

pevná látka:

amorfní

krystal

kvazikrystal

plastický krystal

časový krystal

klatrát I

Penroseův 2D kvazikrystal

nematic

smectic A

smectic C

credit: Wikipedia

kapalné krystaly

superkritická tekutina

degenerovaná hmota (elektronová, neutronová)

Boseův-Einsteinův kondenzát, Fermiho kondenzát

supratekutá kapalina, supravodivá pevná látka

kvazičástice/excitate (v pevné látce nebo kapalině)

aktivní hmota

Co je to fyzikální chemie

2/29

AB01

mikroskopický přístup (elektrony, jádra): FCH AB %

kvantová chemie 0 %

spektroskopie 1 %

mikroskopický přístup (atomy):

statistická termodynamika, simulace 3 %

kinetická teorie plynů 1 %

chemická kinetika (mechanismy) 3 %

spektroskopie, difrakce, AFM, ... 0 %

mezoskopický přístup (molekuly, částice):

povrchy, koloidy, nano 7 %

supramolekulární chemie 0 %

makroskopický přístup (kontinuum):

(klasická) termodynamika+elektrochemie 75 %

chemická kinetika (formální) 3 %

nerovnovážná termodynamika 7 %

credit: https://lawofthermodynamicsinfo.com/what-is-thermodynamic-system/

Fáze

simulant -N600 -I3 -Pho=0.23,g=-.01;simulant -I2 -N1000 -Pstride=10

7/29

AB01

fáze = oblast systému, ve které se vlastnosti spojitě mění v prostoru

(mezi)fázové rozhraní

Podle počtu fází máme systém:

homogenní (jedna fáze)

heterogenní (více fází)

vzduch

olej

voda

Základní pojmy

3/29

AB01

okolí

okolí

okolí

systém (soustava)

Systém:

izolovaný (isolated) – nevyměňuje ani hmotu ani energii (termoska)

uzavřený (closed) – nevyměňuje hmotu, vyměňuje energii (láhev piva, balonek)

otevřený (open) – vyměňuje hmotu i energii (člověk)

credit: https://lawofthermodynamicsinfo.com/what-is-thermodynamic-system/

Veličina

8/29

AB01

(v klasické termodynamice) je vlastnost systému vyjádřená reálným číslem

Též: fyzikálně-chemická veličina, termodynamická veličina, termodynamická funkce, termodynamická proměnná, stavová veličina, stavová funkce, stavová proměnná

termodynamické veličiny jsou jen funkcí stavu

teplo, práce závisí na cestě

Teplo a práce nejsou termodynamické veličiny – vztahují se k ději (procesu)

Veličiny pro homogenní systém:

intenzivní – nezávisí na dělení systému na části (teplota, tlak, hustota, koncentrace)

extenzivní – jsou součtem částí (objem, hmotnost)

Podíl extenzivních veličin (má-li to smysl) je intenzivní veličina ($\rho = m/V$)

na 1 kg

na 1 mol

na 1 m³

Měrné (specifické) veličiny, molární veličiny a hustoty (objemové veličiny) jsou intenzivní:

$$Y = mY_{sp} = nY_m = VY_{vol}$$

Výměna energie

4/29

AB01

Dva typy energie:

práce W – na základě vnějších sil (Aristotelés 4. stol. př.n.l., Newton 1687)

teplo Q – na základě teplotního rozdílu (více později...)

flogiston 1667, kalorická teorie Lavoisier 1783 (ale: O₂)

Benjamin Thompson 1797 (vrtání dělových hlavní)

Julius Robert von Mayer 1842

James Prescott Joule 1843 (mechanický ekvivalent tepla)

Znaménková konvence:

energie dodaná do systému

energie odebraná (systém vydává energii)

$W > 0$ dodávám práci (mlýn)

$W < 0$ systém koná práci (motor)

$Q > 0$ endotermický děj (smažení hranolků)

$Q < 0$ exotermický děj (hoření v kamnech)

$Q = 0$ adiabatický děj (výbuch)

credit: obrázek Wikipedia

Stav systému a rovnováha

9/29

AB01

Stav je definován intenzivními proměnnými (teplota, tlak, složení pomocí molárních zlomků, ...).

Velikost pak např. vhodnou extenzivní proměnnou (pro více fází proměnnými) (např. hmotnost).

Stav se nemění = termodynamická rovnováha:

mechanická (tlaková)

tepelná (teplotní) (více později...)

koncentrační

fázová

chemická

Druhy rovnováhy vzhledem k poruše:

stabilní (k malé: lokálně, k velké: globálně)

nestabilní (malá porucha vede k velké změně)

lokálně stabilní a globálně nestabilní = metastabilní

neutrální

Skupenství

simulant

5/29

AB01

dělení { podle základních mechanických vlastností

dělení { podle struktury

plyn (g)

kapalina (l)

pevná (tuhá) látka (s)

tekutiny

kondenzované

Děj (proces)

10/29

AB01

název děje

druh děje

značení

izotermický

konstantní teplota

[T]

izobarický

konstantní tlak

[p]

izochorický

konstantní objem

[V]

adiabatický

systém nevyměňuje s okolím teplo

[ad.]

izentropický

konstantní entropie

[S]

izentalpický

konstantní entalpie

[H]

Děj

vratný (rovnovážný) (pomalé tání)

nevratný (nerovnovážný) (slazení čaje)

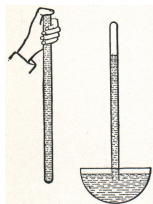
cyklický (kruhový): počáteční stav = konečný stav (spalovací motor)

stacionární (ustálený tok, pro otevřený systém) = stav nezávisí na čase, ale systém není v rovnováze (plynová kamna)

U nevratného děje se [T] / [p] vztahují k okolí (termostat / barostat), uvnitř systému se mění a nejsou přesně definovány!

Tlak

11/29
AB01



Tlak je síla (absolutní hodnota vektoru síly) působící kolmo na jednotku plochy

$$p = \frac{F}{A}$$

V tekutinách nezávisí na směru

← Torricelliho pokus

Magdeburské polokoule →



- (absolutní) tlak (*absolute pressure*) – vzhledem k vakuu
- relativní tlak, přetlak (*gauge pressure*) – vzhledem k atmosféře
- diferenční tlak, tlakový rozdíl (*differential pressure*) – rozdíl mezi dvěma místy

Tlak

12/29
AB01

Jednotky: $\text{Pa} = \text{N/m}^2 = \frac{\text{kg m s}^{-2}}{\text{m}^2} = \text{kg m}^{-1} \text{s}^{-2}$

bar = 100 000 Pa

atm (standardní nebo fyzikální atmosféra) = 101 325 Pa

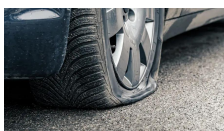
at (technická atmosféra) = 98 066.5 Pa

torr = mm Hg = 1 atm/760

psi = *pound of force per square inch* $\approx$ 6895 Pa,

též PSI, psia (absolute), psig (gauge)

$$1 \text{ psi} = \frac{1 \text{ lb} \times g}{(1 \text{ in})^2} = \frac{0.45359237 \text{ kg} \times 9.80665 \text{ m s}^{-2}}{(0.0254 \text{ m})^2} = 6894.7573 \text{ Pa}$$



Příklad. V garáži, kde byl atmosférický tlak jedna atmosféra, nahustil pan Novák pneumatiku na tlak 1 atmosféra. Vypočítejte tlak v pneumatice v Pa.

$$1 \text{ atm} + 1 \text{ at} = 199\,391.5 \text{ Pa}$$



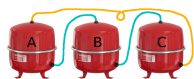
Nultý termodynamický zákon

13/29
AB01

Teplota se chová jako tlak:

- Transitivity rovnováhy:

$$A \stackrel{\text{rovn.}}{\sim} B \text{ a } B \stackrel{\text{rovn.}}{\sim} C \Rightarrow A \stackrel{\text{rovn.}}{\sim} C$$



Pak existuje funkce t (nikoliv nutně reálná) taková, že $A \stackrel{\text{rovn.}}{\sim} B \Rightarrow t(A) = t(B)$ (B může být teploměr)

- Pro tepelnou rovnováhu dále máme uspořádat: podle toku tepla umíme říct, kdy $t(A) < t(B)$ a kdy naopak systém A+B po zrovnovážení bude mít teplotu $t(A) \leq t(A+B) \leq t(B) \Rightarrow t(A)$ je reálné číslo (termodynamická veličina)

- Postulujeme proto „nultý termodynamický zákon“:

Existuje empirická teplota

... ale nevíme, zda tato teplota má dobré vlastnosti (je „rovnoměrná“) (např. vodní teploměr blízko teploty 4°C je špatný)

Starší terminologie: „Nultá věta termodynamická“

Historie měření teploty

14/29
AB01

- 1592 Galileo Galilei: vzduch (teplota závisela také na tlaku vzduchu)
- 1612 Santorio Santori: kapalina v zatavené trubce (kapiláře)
- Ole C. Rømer, Daniel G. Fahrenheit: lín $\sim$ 1700, rtuť 1714
- 19. stol. bimetal (roztahnost dvou kovů)
- 19. stol. plynový teploměr (referenční)
- 1821, Thomas Johann Seebeck: termočlánek (napětí na styku dvou kovů)
- 1871 C. W. Siemens, 1932 C. H. Meyers: platinový odporový teploměr
- 20. stol. polovodičový termočlánek
- 21. stol. infračervený (též laserový) teploměr



D. G. Fahrenheit

credit: Wikipedia

Ideální plyn

15/29
AB01

Ideální plyn se skládá z částic, které spolu (téměř) neinteragují.

= limita reálného plynu za dostatečně nízkých hustot (částice jsou daleko od sebe).

Ideální plyn v chemii

- Ideální plyn je (obecně) složen z molekul.
- Soubor částic se chová klasicky (nepotřebují kvantovou statistiku). Vnitřní stupně volnosti molekuly se mohou chovat kvantově (nekonstantní tepelná kapacita).

Ideální plyn ve fyzice

+

- Ideální plyn je (často) jednoatomový.
- Podle podmínek jsou částice:
 - bosony (Boseova-Einsteinova statistika),
 - fermiony (Fermiho-Diracova statistika),
 - aproximované klasicky (Maxwellova-Boltzmannova statistika).

angl.: *ideal gas* a *perfect gas* se často nerozlišují někdy *ideal* = molekulový, *perfect* = atomový jindy *ideal* = konst. tepelná kapacita (= ideální i ke kalorické rovnici), *perfect* = závisí na teplotě

Ideální fermionový plyn má vyšší tlak než ideální bosonový plyn

Stavová rovnice ideálního plynu (historie)

firefox file:///home/jiri/vyuka/prednasky/html/ldpl.html 16/29
AB01

- [t]: $pV = \text{const}(t)$ (R. Boyle 1662, E. Mariotte 1676)

- [p]: necht' t je „rtuťová Celsiova teplota“. Pak $V(t) = V(0^\circ\text{C}) \frac{273.15 + t/^\circ\text{C}}{273.15}$ (J. Charles 1787, J. Dalton 1801, J. L. Gay-Lussac 1802)

$$T = t + 273.15 \text{ K} \Rightarrow V/T = \text{const}(p)$$

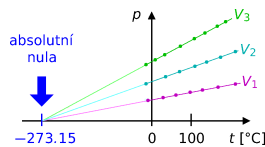
- [V]: $p(t) = p(0^\circ\text{C}) \frac{273.15 + t/^\circ\text{C}}{273.15} \Rightarrow p/T = \text{const}(V)$ (G. Amontons $\sim$ 1699, J. L. Gay-Lussac 1802)

Důsledek: $pV/T = \text{const}$ (závisí na množství látky), ozn. nR

$$pV = nRT \text{ nebo } pV_m = RT \text{ nebo } p = RT/V_m$$

$$R = 8.314\,462\,618\,153\,24 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (přesně)}$$

$$J = \text{Pa m}^3 = \text{kPa dm}^3 = \text{MPa cm}^3$$



Atomy nebo kontinuum

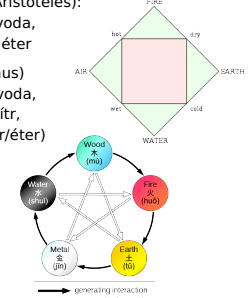
17/29
AB01

Atomy

- Řecko, 5–3. stol. př. n. l. (Leukippos, Démokritos, Epikúros):
 - atomy železa jsou pevné a tvrdé a mají háčky
 - vodní atomy jsou hladké a kluzké
 - atomy soli jsou ostré a špičaté
 - atomy vzduchu jsou lehké, pohyblivé, všepromokavé

Kontinuum

- Řecko, 5–3. stol. př. n. l. – evropský středověk (Empedoklés, Aristotelés):
 - 4 živly (země, voda, vzduch, oheň); éter
- Indie (hinduismus)
 - 5 živlů (země, voda, oheň, vzduch/vítr, prázdno/prostor/éter)
- Čína:
 - 5 živlů (země *tchu*, kov *t'in*, voda *šuej*, dřevo *mu*, oheň *chuo*)

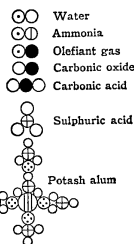


credit: obrázky Wikipedia

Atomy nebo kontinuum

18/29
AB01

- (17. stol.) René Descartes – atomy s háčky
- (1702) Isaac Newton: korpuskulární teorie světla
- (1738) Daniel Bernoulli: Hydrodynamika první myšlenky kinetické teorie plynů
- (1803) John Dalton
 - Hydrogen
 - Nitrogen
 - Carbon
 - Oxygen
 - ⊕ Sulphur
 - ⊕ Phosphorus
 - ⊕ Alumina
 - ⊕ Soda
 - ⊕ Potash
 - Copper
 - Lead

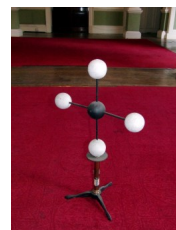


- (17. stol.) flogiston
- (17. stol.) Christian Huygens: vlnová teorie světla
- (1675) I. Newton: éter (ether, aether) zprostředkovává interakci
- Antoine-Laurent Lavoisier: kyslík (1772–8), caloríc (1783)
- (18. stol.) fluidum elektriny (Benjamin Franklin)
- (18. stol.) voda, sůl, země, oheň, vzduch (Joseph Black)

Atomy nebo kontinuum

19/29
AB01

- (1856) Archibald Couper:
 - CH_3
 - CH_2 –OH
 - O
- (1860–1865) August Wilhelm von Hofmann: kuličkové (stick-and-ball) modely (dodnes se zachovaly barvy) → → → → →
- (1859) J. C. Maxwell – rozložení rychlostí v plynu
- (1865) Gay-Lussac, Loschmidt – počet atomů v jednotce objemu plynu, Avogadro (na mol)
- konec 19. stol. – termodynamika (Ludwig Boltzmann, Max Planck, Rudolf Clausius, Josiah Willard Gibbs)
- (zač. 19. stol.) vlnová teorie světla (Fresnel, Maxwell, Young)
- (konec 19. stol.) Maxwellovy rovnice, ether



methan

credit: obrázky Wikipedia

Ideální plyn

15/29
AB01

Ideální plyn se skládá z částic, které spolu (téměř) neinteragují.

= limita reálného plynu za dostatečně nízkých hustot (částice jsou daleko od sebe).

Ideální plyn v chemii

- Ideální plyn je (obecně) složen z molekul.
- Soubor částic se chová klasicky (nepotřebují kvantovou statistiku). Vnitřní stupně volnosti molekuly se mohou chovat kvantově (nekonstantní tepelná kapacita).

Ideální plyn ve fyzice

+

- Ideální plyn je (často) jednoatomový.
- Podle podmínek jsou částice:
 - bosony (Boseova-Einsteinova statistika),
 - fermiony (Fermiho-Diracova statistika),
 - aproximované klasicky (Maxwellova-Boltzmannova statistika).

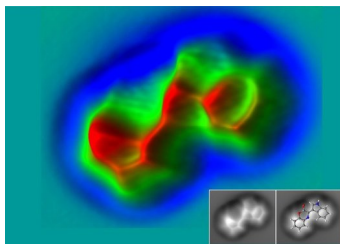
angl.: *ideal gas* a *perfect gas* se často nerozlišují někdy *ideal* = molekulový, *perfect* = atomový jindy *ideal* = konst. tepelná kapacita (= ideální i ke kalorické rovnici), *perfect* = závisí na teplotě

Ideální fermionový plyn má vyšší tlak než ideální bosonový plyn

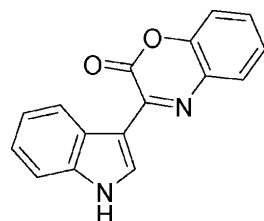
Atomy nebo kontinuum

20/29
AB01

Ernst Mach – pozitivismus: „zákony vždy obsahují méně než fakta“



Cephalandole A / AFM



credit: IBM Research Zurich, Nature News via www.popsi.com

„atomy jsou kuličky“ – ale tato představa přestává platit za velmi nízkých teplot

Atomy a kontinuum21/29AB01

(1877) Boltzmann – diskrétní energie

(1900) Max Planck – záření černého tělesa

(1905) A. Einstein – difuze, fotoefekt

(1913) N. Bohr – semiklasický model atomu

(1915) A. Einstein: obecná teorie relativity (kontinuum!)

Kvantová teorie:

(1924) Luis de Broglie – „vlny hmoty“

(1925) W. Heisenberg, M. Born – maticová mechanika E. Schrödinger – vlnová mechanika

(1927) W. Heisenberg – princip neurčitosti

Kvantová teorie pole:

Dirac, Feynman, Pauli. . .

Kvantová chemie:

(1927) Heitler, London: H₂

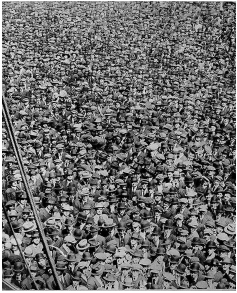
(1928) L. Pauling, John C. Slater

(1929) Friedrich Hund, Robert S. Mulliken, Hartree-Fock, . . .

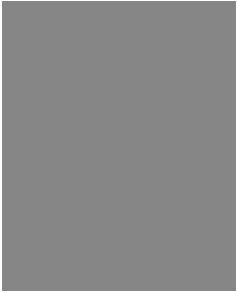
(. . . 1965) Kohn-Sham (DFT)

Statistická termodynamika (mechanika)22/29AB01

Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



→



Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1simulant-j0 -N100 -Prho=.0123/29AB01

Molekula = hmotný bod (jednoatomový ideální plyn, perfect gas)

N molekul o hmotnosti m_i v krychli o hraně L

Rychlost molekuly i je v_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})

Po odrazu: v_{i,x} → -v_{i,x}

Podruhé narazí do stěny za t = 2L/v_{i,x}

Síla = změna hybnosti za jednotku času

Hybnost $\vec{p} = m\vec{v}$

Změna hybnosti = ΔP_x = 2m_iv_{i,x}

Průměrná síla způsobená nárazy jedné molekuly:

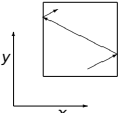
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{t} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

Tlak je síla ode všech N molekul dělená plochou

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N F_{i,x}}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3}$$

Kinetická energie jedné molekuly je

$$\frac{1}{2} m_i |\vec{v}_i|^2 \equiv \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_i (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2)$$



používáme klasickou mechaniku

Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 224/29AB01

Kinetická energie plynu = vnitřní energie (pro jednoatomový plyn)

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2$$

⇒

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3} = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{kin}}}{V}$$

Jinak napsáno

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \stackrel{!}{=} nRT$$

⇒ kinetická energie ideálního plynu je empirická teplota

Teplota je mírou kinetické energie

Předpoklady:

Tlak je výsledkem **zprůměrovaných** nárazů molekul

Použili jsme **klasickou mechaniku**

Kvantové efekty za nízkých teplot: $p < \frac{nRT}{V}$ pro bosony, $p > \frac{nRT}{V}$ pro fermiony (projev se v B)

Důsledky25/29AB01

Stavová rovnice:

$$pV = nRT = Nk_B T$$

též termická stavová rovnice

Energie:

$$U \equiv E_{\text{kin}} = \frac{3n}{2} RT = \frac{3N}{2} k_B T$$

též kalorická stavová rovnice = vnitřní energie

kde jsme zavedli Boltzmannovu konstantu:

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

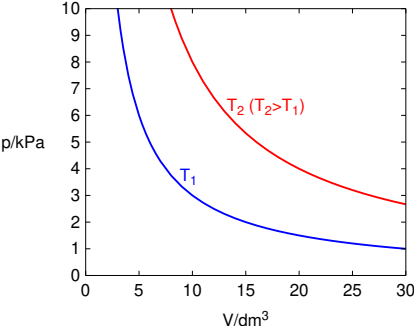
Od 20.05.2019 je **definováno**
k_B = R/N_A = 1.380649 × 10⁻²³ J K⁻¹,
N_A = 6.02214076 × 10²³ mol⁻¹,
a tedy **přesně**
R = 8.31446261815324 J mol⁻¹ K⁻¹



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)
credit: scienceworld.wolfram.com/biography/Boltzmann.html
(obě stavové rovnice budeme potřebovat pro zavedení entropie)

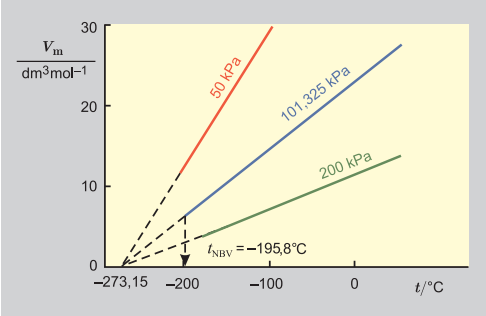
Izotermie – ideální plyn26/29AB01

$$pV = nRT = \text{const}$$
$$p = \frac{nRT}{V}$$



Izobary – ideální plyn27/29AB01

$$V_m = \frac{RT}{p} = \text{const} \times T$$



Směs ideálních plynůfirefox https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/28/29AB01

Molekuly ideálního plynu navzájem neinteragují, a proto platí:

Daltonův zákon (aditivita tlaků), součet je přes k složek:

$$p = \frac{RT}{V} n = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i = \sum_{i=1}^k \left(n_i \frac{RT}{V} \right) = \sum_{i=1}^k p_i$$

Parciální tlak:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} = x_i \frac{RT}{V} n = x_i p$$

molární zlomek: $x_i = \frac{n_i}{n}$

Amagatův zákon (aditivita objemů):

$$V = \frac{RT}{p} n = \frac{RT}{p} \sum_{i=1}^k n_i = \sum_{i=1}^k \left(n_i \frac{RT}{p} \right) = \sum_{i=1}^k V_i$$

Příklad. Jaký je parciální tlak CO₂ ve vzduchu? Atmosférický tlak je 100 kPa.

Hustota ideálního plynu29/29AB01

Jedna složka: $\varrho = \frac{m}{V} = \frac{Mn}{V} = \frac{pM}{RT}$

Směs: $\varrho = \frac{m}{V} = \frac{\sum_i M_i n_i}{V} = \frac{p \sum_i M_i x_i}{RT} = \frac{p \bar{M}}{RT}$

(Číselně) střední molární hmotnost: $\bar{M} = \sum_i M_i x_i$

Příklad: Vypočítejte hustotu suchého vzduchu při teplotě 25 °C a tlaku 1 atm.
Data: vzduch = 21 % O₂ + 78 % N₂ + 1 % Ar, M(Ar) = 40 g mol⁻¹

$$\bar{M} = 0.21 \times 32 + 0.78 \times 28 + 0.01 \times 40 = 28.96 \div 29 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}, \varrho = \frac{101325 \times 0.029}{8.314 \times 298} = \underline{1.19 \text{ [kg m}^{-3}\text{]}}$$

Příklad: Kolik unese 1 m³ objemu balonu plněného vodíkem?

$$\Delta \bar{M} = 29(\text{vzduch}) - 2(\text{vodík}) = 27 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}, \Delta \rho = 1.10 \text{ kg m}^{-3}$$

(Kdyby bylo v balonu vakuum místo vodíku, unesl by balon 1.19 kg na m³.)