

Úvodní info

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

1/24
AB01

Jiří Kolafa
Ústav fyzikální chemie
VŠCHT Praha, budova A, místnost 325 (zadním vchodem)
jiri.kolafa@vscht.cz
220 444 257

Web předmětu:

<https://ufch.vscht.cz> → Studium

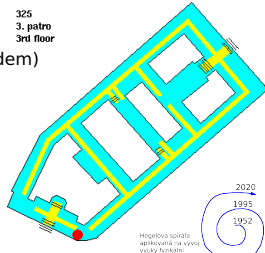
↓
Bakalářské předměty

B403001 **Fyzikální chemie A** → stránka předmětu
B403002 **Fyzikální chemie B** → stránka předmětu

URL:

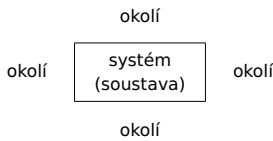
<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/fchab/FCHA.html>

<http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/fchab/FCHB.html>



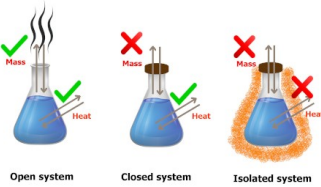
Základní pojmy

3/24
AB01



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**)

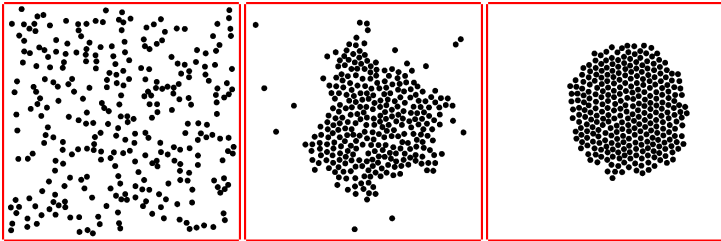


Skupenství

[simulant] 5/24
AB01

dělení { podle základních mechanických vlastností
 { podle struktury

- plyn (g)
- kapalina (l) } **tekutiny**
- pevná (tuhá) látka (s) } **kondenzované**



Fáze

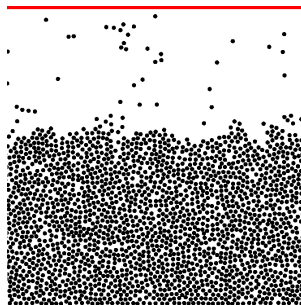
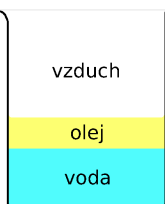
[simulant -N600 -I3 -Prho=0.23,g=-.01;simulant -I2 -N1000 -Pstride=10] 7/24
AB01

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)



Co je to fyzikální chemie

2/24
AB01

- mikroskopický přístup (elektrony, jádra):
 - 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+elchem 75 % ← 19. stol.
 - chemická kinetika (formální) 3 %
 - nerovnovážná termodynamika 7 %



Výměna energie

4/24
AB01

Dva typy energie:

- teplo Q – na základě teplotního rozdílu (**více později...**)
Benjamin Thompson 1797 (vrtání dělových hlavní)
Julius Robert von Mayer 1842
James Prescott Joule 1843 (mechanický ekvivalent tepla)
- práce W – na základě vnějších sil

Znaménková konvence:

- + energie dodaná do systému
- energie odebraná

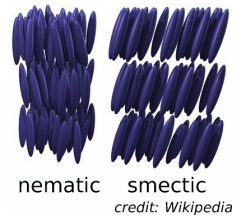
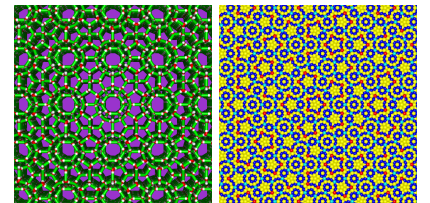
$W < 0$ systém koná práci (**motor**)
 $W > 0$ dodávám práci (**mlýn**)

$Q > 0$ endotermický děj (**smažení hranolků**)
 $Q < 0$ exotermický děj (**hoření v kamnech**)
 $Q = 0$ adiabatický děj (**výbuch**)

Exotická skupenství a další dělení

[traj/traj.simul/plasticice/p.sh] 6/24
AB01

- plazma; kvark-gluonové plazma
- pevná látka:
 - amorfní
 - krystal
 - kvazikrystal
 - plastický krystal
 - časový krystal
- kapalné krystaly
- superkritická tekutina
- degenerovaná hmota (elektronová, neutronová)
- Boseův-Einsteinův kondenzát, Fermiho kondenzát
- supratekutá kapalina, supravodivá pevná látka
- kvazičástice/excitace (v pevné látce nebo kapalině)
- aktivní hmota



Veličina

8/24
AB01

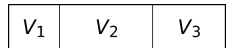
(v klasické termodynamice) je vlastnost systému vyjádřená reálným číslem

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

- termodynamické veličiny jsou jen funkcí stavu **nadmořská výška**
 - teplo, práce závisí na cestě **kolik jsme vylezli/slezli**
- Teplu 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:

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

Stav systému a rovnováha 9/24 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

Děj (proces) 10/24 AB01

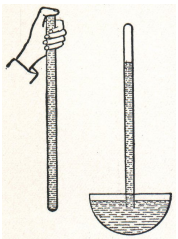
název děje	druh děje	značení
izotermický	konstantní teplota	[T]
izobarický	konstantní tlak	[p]
izochorický	konstantní objem	[V]
adiabatický	systém nevyměňuje s okolím teplo	[ad.]
izoentropický	konstantní entropie	[S]
izoentalpický	konstantní entalpie	[H]

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 11/24 AB01



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

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

V tekutinách nezávisí na směru
← Toricelliho 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 12/24 AB01

Jednotky: Pa, 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* ≈ 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.

$$1.993915 \text{ Pa} \approx 2 \text{ bar}$$

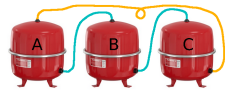


Nultý termodynamický zákon 13/24 AB01

Teplota se chová jako tlak:

- Transitivity rovnováhy:

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



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

- Pro tepelnou rovnováhu dále máme uspořádání: 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“:

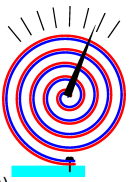
Existuje empirická teplota

... 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 14/24 AB01

- 1592 Galileo vzduch (teplota závisela také na tlaku vzduchu)
- 1612 Santorio Santorii kapalina v zatavené trubce (kapiláře)
- Ole C. Rømer, Daniel G. Fahrenheit líh ~ 1700, rtuť 1714
- 19. stol. bimetal (roztavnost dvou kovů)
- 19. stol. plynový teploměr (referenční)
- 1821, Thomas J. Seebeck termočlánek (napětí na styku dvou kovů)
- 1932 C. H. Meyers platinový odporový teploměr
- 20. stol. polovodičový termočlánek



D. G. Fahrenheit
credit: Wikipedia

Stavová rovnice ideálního plynu (historie) 15/24 AB01

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

= limita reálného plynu za velmi nízkých hustot

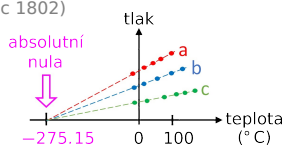
- [t]: $pV = \text{const}(t)$ (R. Boyle 1662, E. Mariotte 1676)

- [p]: nechť 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]: $p(t) = p(0^\circ\text{C}) \frac{273.15 + t/^\circ\text{C}}{273.15}$

$$\Rightarrow p/T = \text{const}(V) \text{ (J. L. Gay-Lussac 1802)}$$



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

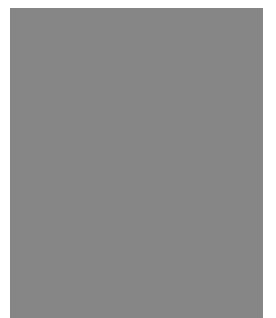
$$pV = nRT \text{ nebo } pV_m = RT \text{ nebo } p = RT/V_m$$

$$R = 8.31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \text{ (přesně)}$$

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

Statistická termodynamika (mechanika) 16/24 AB01

Makroskopické veličiny jsou výsledkem zprůměrovaného chování mnoha částic



Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1

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

N molekul o hmotnosti m_i v krychli o hraně L

Rychlost molekuly i je $\vec{v}_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})$

Po odrazu: $v_{i,x} \rightarrow -v_{i,x}$

Podruhé narazí do stěny za $\tau = 2L/v_{i,x}$

Síla = změna hybnosti za jednotku času

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

Změna hybnosti = $\Delta p_x = 2m_i v_{i,x}$

Průměrná síla způsobená nárazy jedné molekuly:

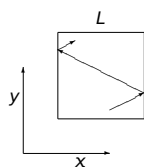
$$F_{i,x} = \frac{\Delta p_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

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

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



Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 2

Kinetická energie plynu = vnitřní energie (pro jednoatomový plyn)

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

⇒

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

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**.

Za nízkých teplot se chování ideálního plynu odchyluje od $p = nRT/V$. Následkem kvantové statistiky je tlak bosonového plynu (He) menší, fermionového větší.

Důsledky

Stavová rovnice:

$$N = nN_A$$

$$pV = nRT = Nk_B T$$

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:

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



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

credit: scienceworld.wolfram.com/biography/Boltzmann.html

(obě stavové rovnice budeme potřebovat pro zavedení entropie)

Od 20.05.2019 je **definováno**

$k_B = R/N_A = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$,

$N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$,

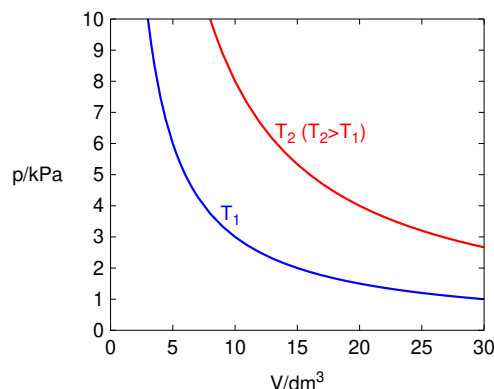
a tedy **přesně**

$R = 8.31446261815324 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

Izotermie - ideální plyn

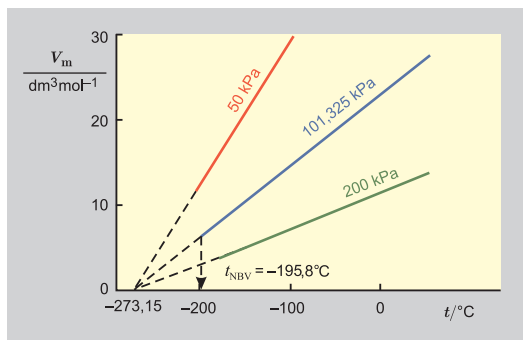
$$pV = nRT = \text{const}$$

$$p = \frac{nRT}{V}$$



Izobary - ideální plyn

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



Směs ideálních plynů

Molekuly ideálního plynu navzájem neinteragují, a proto platí:

Daltonův zákon (aditivita tlaků):

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

Parciální tlak:

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

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.

Stavová rovnice obecně

Ideální plyn:

$$pV = nRT \text{ nebo } pV_m - RT = 0 \text{ nebo } p = \frac{RT}{V_m}$$

Obecně (do nádoby daného objemu v termostatu dáme homogenní tekutinu a měříme tlak):

$$f(p, T, V, n) = 0 \text{ nebo } f(p, T, V_m) = 0 \text{ nebo } p = p(T, V_m)$$

Směs - ideální plyn:

$$p = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i = \frac{RT}{V_m} \sum_{i=1}^k x_i$$

Obecně:

$$f(p, T, V, n_i) = 0 \text{ nebo } f(p, T, V_m, x_i) = 0$$

angl. *equation of state*, zkratky EOS, EoS

přesněji též „termická stavová rovnice“

Zobecnění: $(p, V) \rightarrow$ (intenzita magnetického pole, magnetizace) ...

Hustota ideálního plynu

Jedna složka:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{Mn}{V} = \frac{pM}{RT}$$

Směs:

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

(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, $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$

$$\rho = 1.184 \text{ kg m}^{-3}$$