

# Úvodní info

Jiří Kolafa

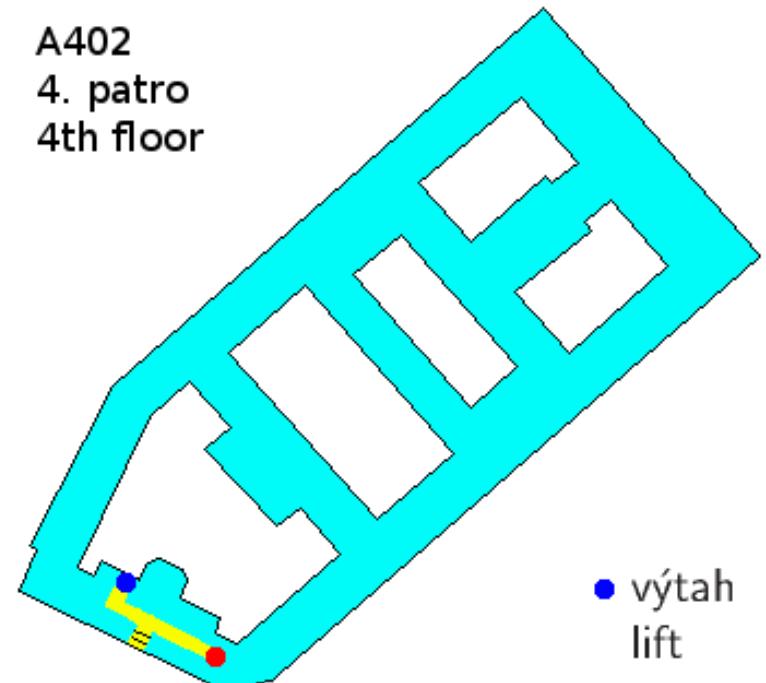
Ústav fyzikální chemie

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

jiri.kolafa@vscht.cz

+420 22044 4257

A402  
4. patro  
4th floor



## Web předmětu:

<https://ufch.vscht.cz> → Studium



Bakalářské předměty

B403001 [Fyzikální chemie A](#) → [stránka předmětu](#)

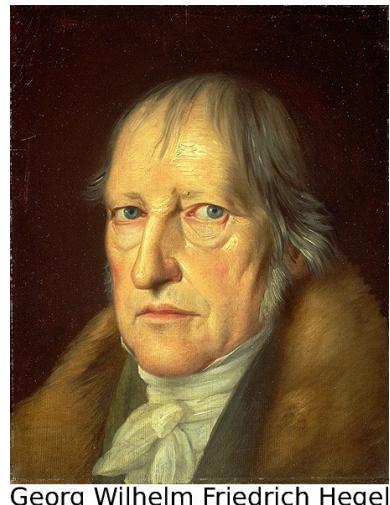
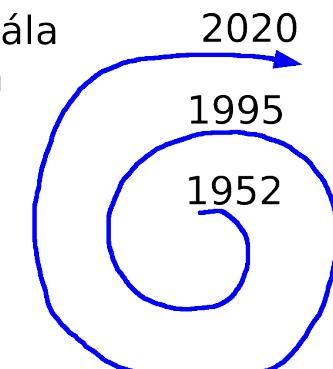
B403002 [Fyzikální chemie B](#) → [stránka předmětu](#)

## URL:

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

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

Hegelova spirála  
aplikovaná na  
vývoj výuky  
fyzikální  
chemie  
na VŠCHT

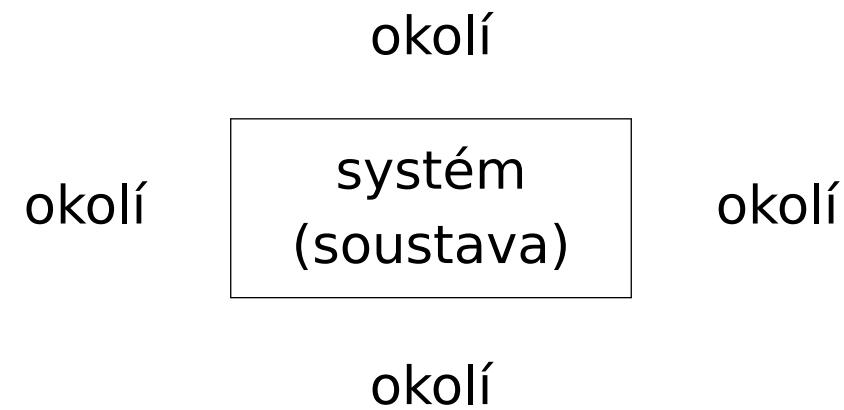


Georg Wilhelm Friedrich Hegel

# Co je to fyzikální chemie

- 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 %**





## 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/>

# Výměna energie

## 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:  $O_2$ )  
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)

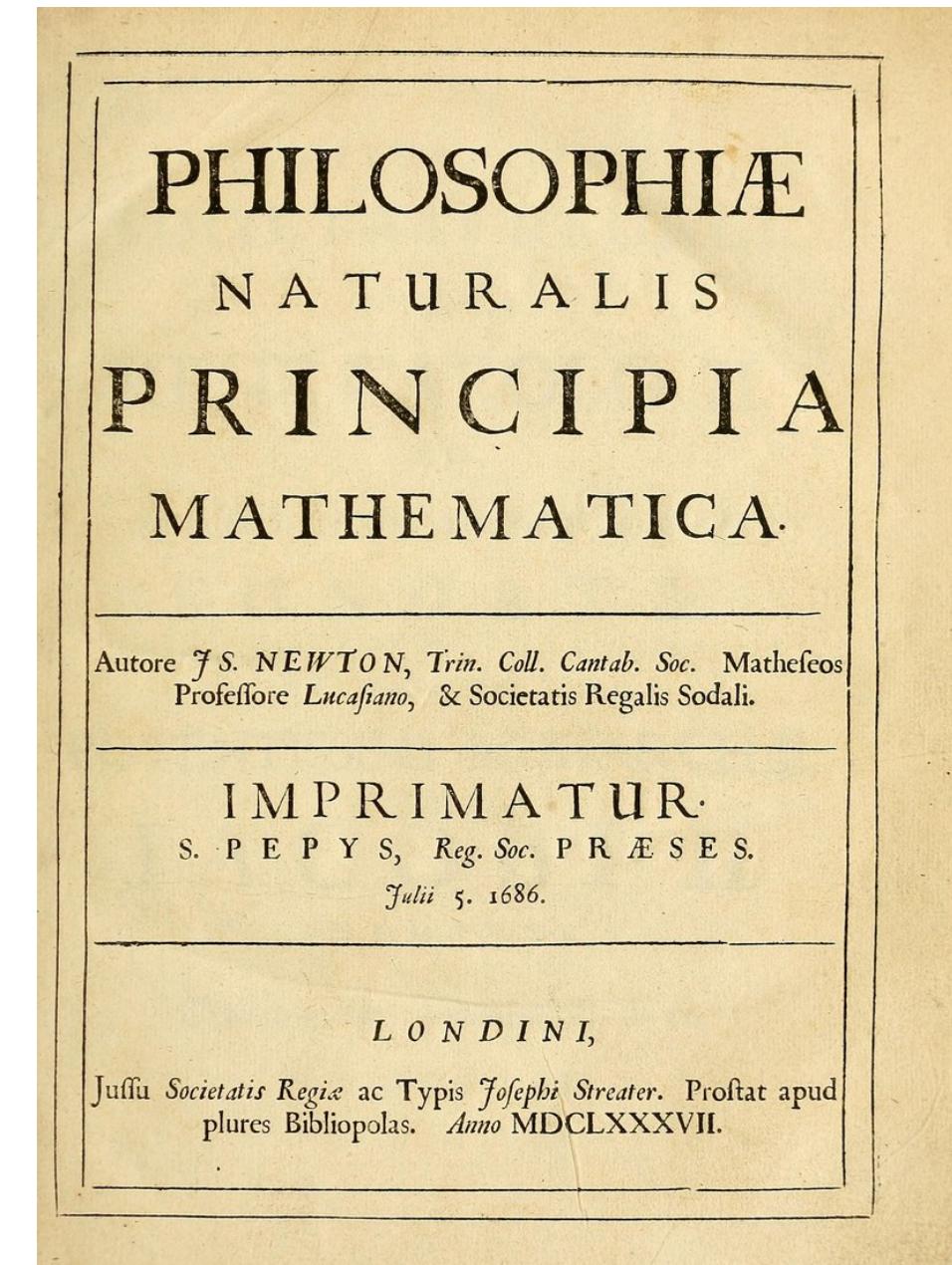
$W > 0$  dodávám práci (mlýn)

$W < 0$  systém koná práci (motor)

$Q > 0$  endotermický děj (smažení hranolků)

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

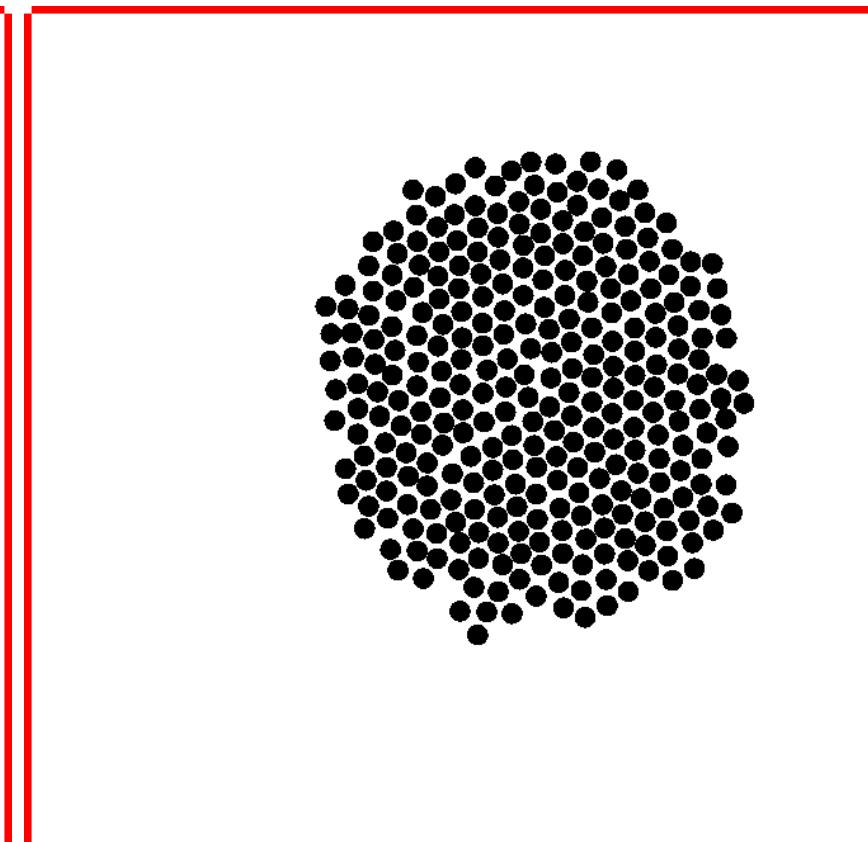
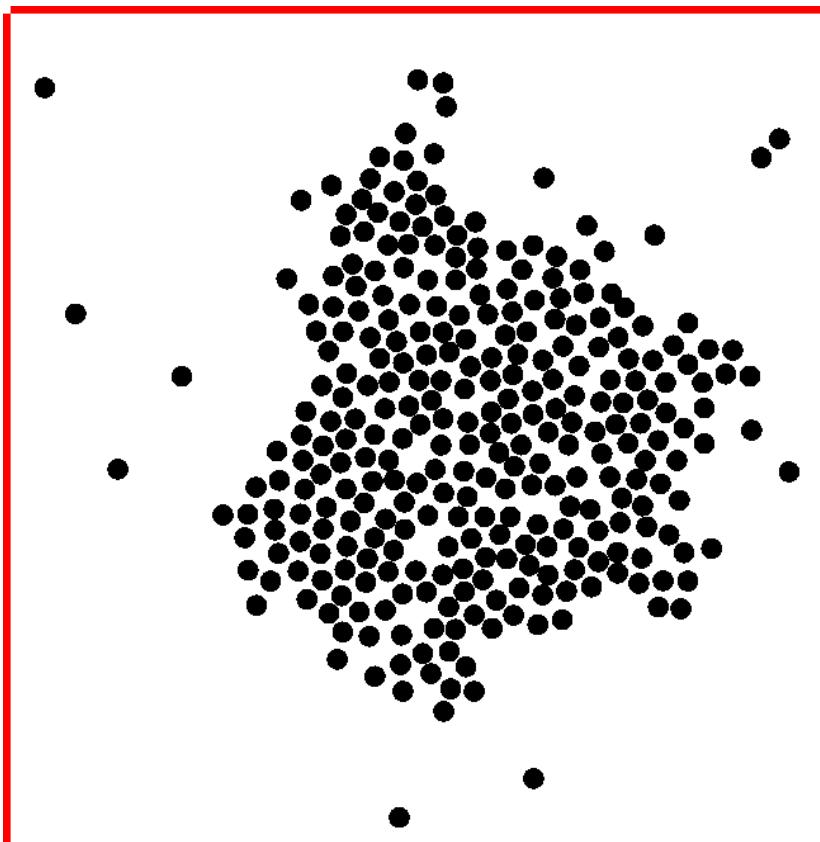
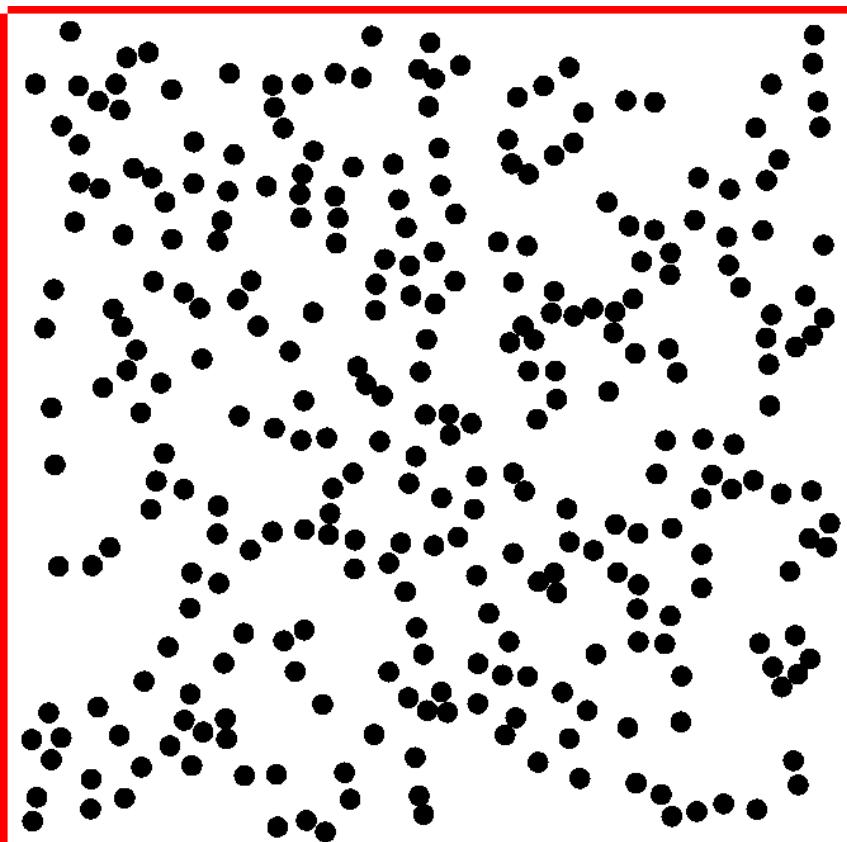
$Q = 0$  adiabatický děj (výbuch)



# Skupenství

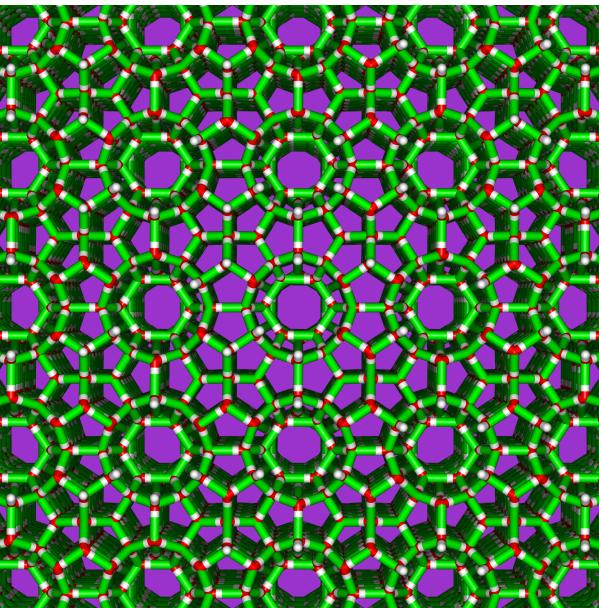
dělení { podle základních mechanických vlastností  
          { podle struktury

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

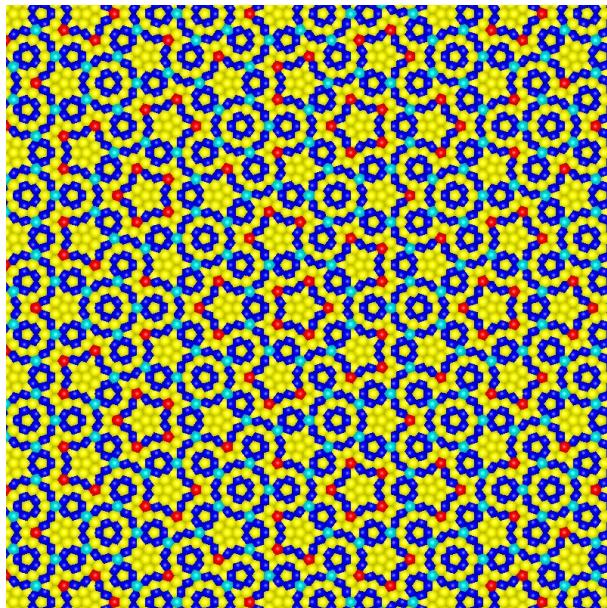


# Exotická skupenství a další dělení

- plazma; kvark-gluonové plazma
- pevná látka:
  - amorfní
  - krystal
  - kvazikrystal
  - plastický krystal
  - časový krystal

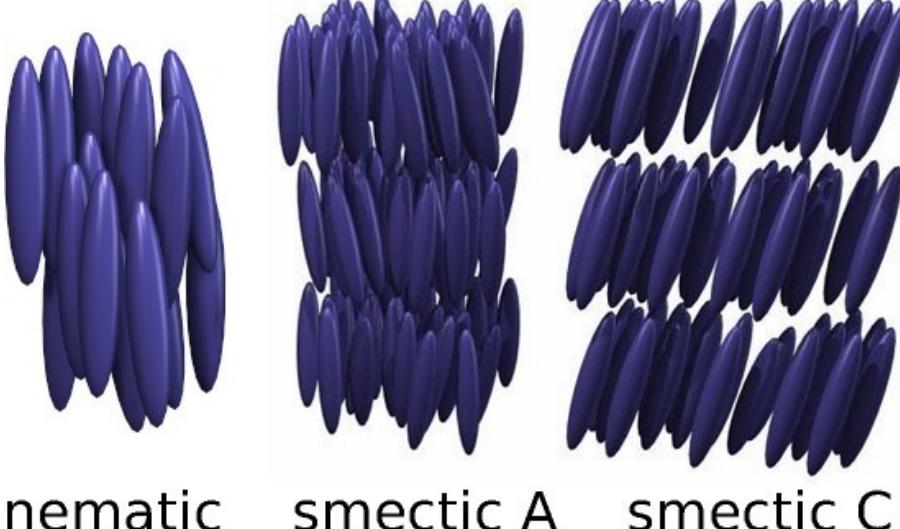


klatrát I



Penroseův 2D kvazikrystal

- 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



nematic

smectic A

smectic C

# Fáze

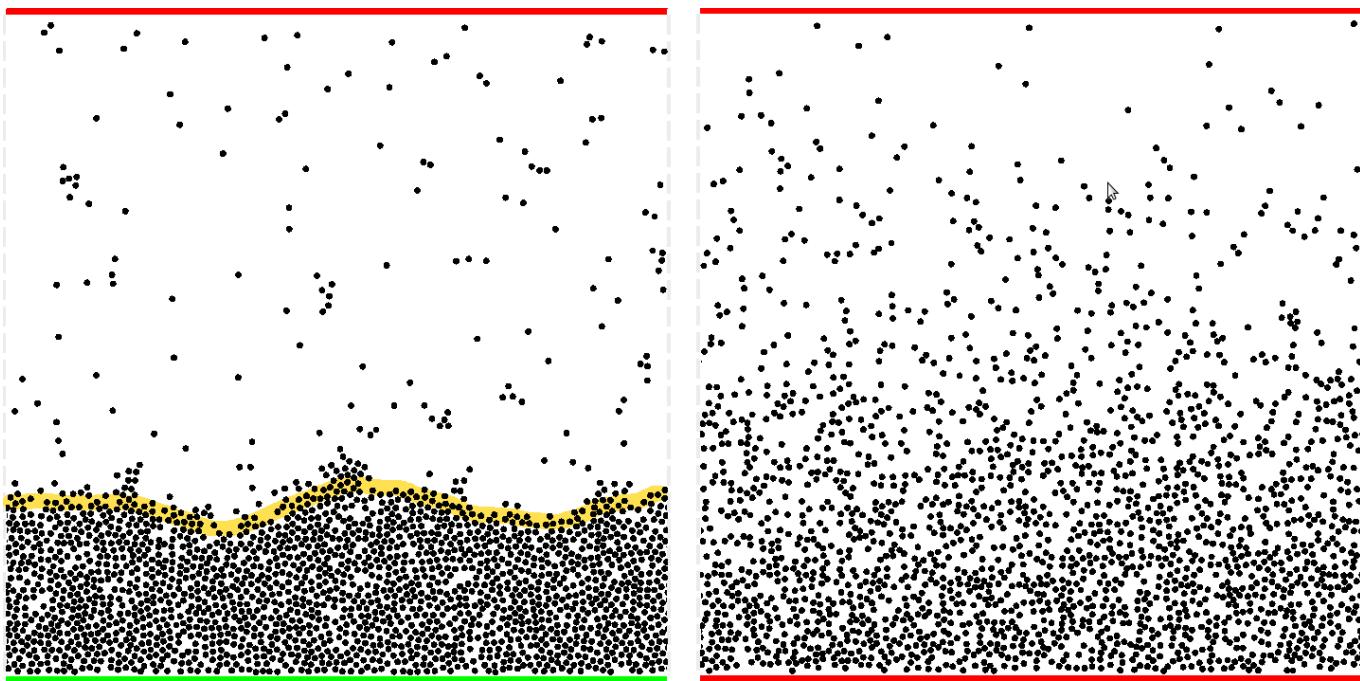
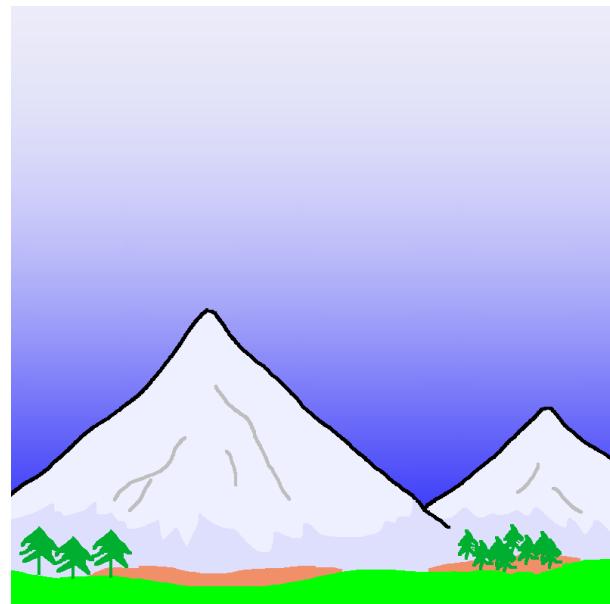
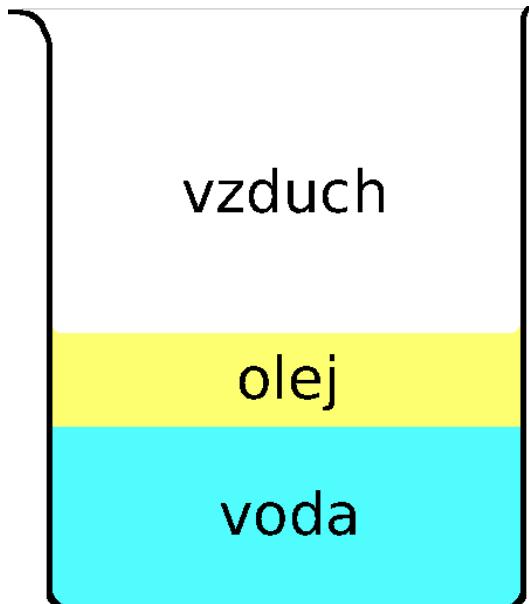
fáze = oblast systému, ve které se vlastnosti spojitě mění v prostoru

- (mezi)fázové rozhraní

Podle počtu fází máme systém:

- homogenní (jedna fáze)      ↓      → →

- heterogenní (více fází) →



(v klasické termodynamice) je vlastnosť 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 nadmořská výška
  - teplo, práce závisí na cestě kolik jsme vylezli/slezli

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)

$V_1$	$V_2$	$V_3$
-------	-------	-------

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

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

$$Y = mY_{\text{sp}} = nY_{\text{m}} = VY_{\text{vol}}$$

# Stav systému a rovnováha

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

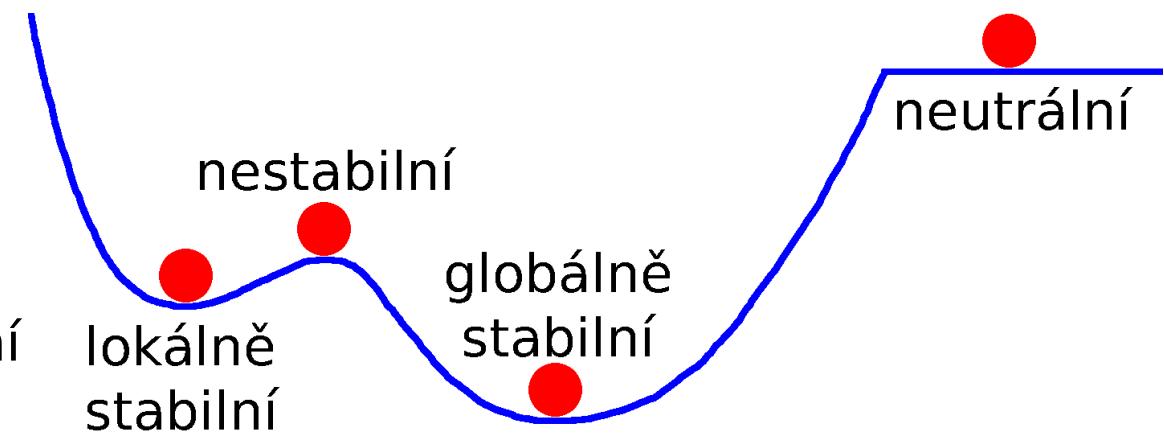
**Velikost** pak např. vhodnou extenzivní proměnnou (pro více fází proměnnými) (např. hmotnost).

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



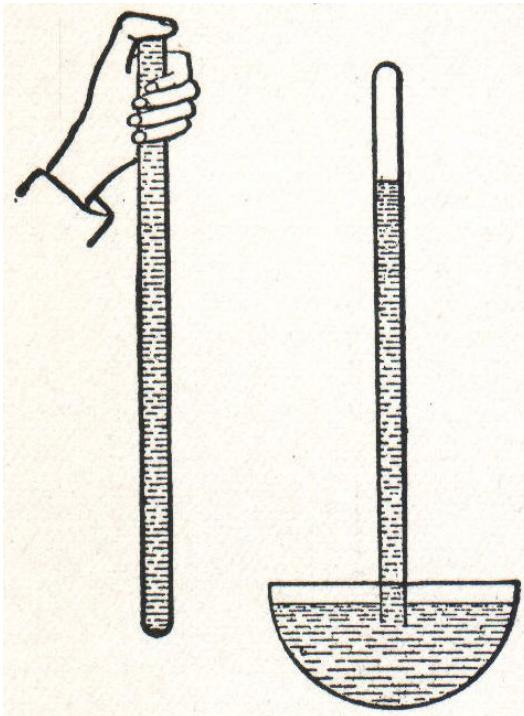
# Děj (proces)

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 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

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* ≈ 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. Vypočtěte tlak v pneumatice v Pa.

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



# Nultý termodynamický zákon

Teplota se chová jako tlak:

- Tranzitivita rovnováhy:

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

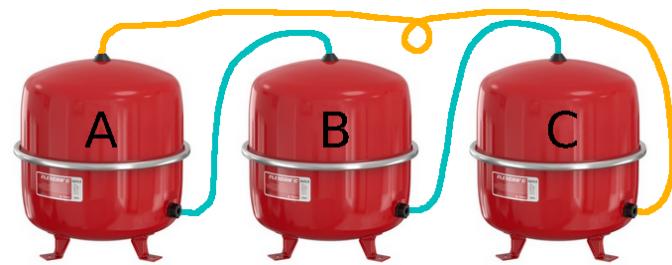
Pak existuje funkce  $t$  (nikoliv nutně reálná) taková, že  $A \stackrel{\text{rovn.}}{=} B \Rightarrow t(A) = t(B)$   
(B může být teploměr)

- Pro tepelnou rovnováhu dále máme uspořádání:  
podle toku tepla umíme říct, kdy  $t(A) < t(B)$  a kdy naopak  
systém  $A+B$  po zrovnovážnění 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“:

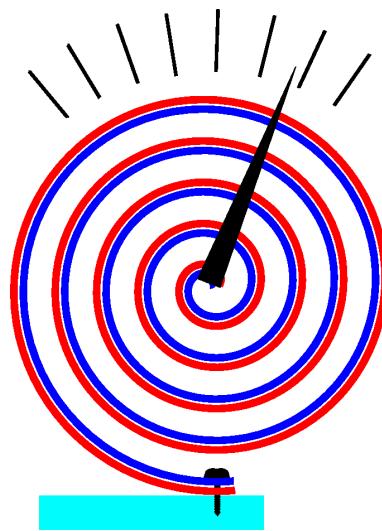
Existuje empirická teplota

... ale nevíme, zda tato teplota má dobré vlastnosti (je „rovnoměrná“)  
(např. vodní teploměr blízko teploty  $4^\circ\text{C}$  je špatný)

Starší terminologie: „Nultá věta termodynamická“



- 1592 Galileo Galilei: vzduch (teplota závisela také na tlaku vzduchu)
- 1612 Santorio Santori: kapalina v zatavené trubce (kapiláře)
- Ole C. Rømer, Daniel G. Fahrenheit: líh ~ 1700, rtut' 1714
- 19. stol. bimetal (roztažnost 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

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 (nepotřebuji 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),
  - approximované 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)

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

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

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

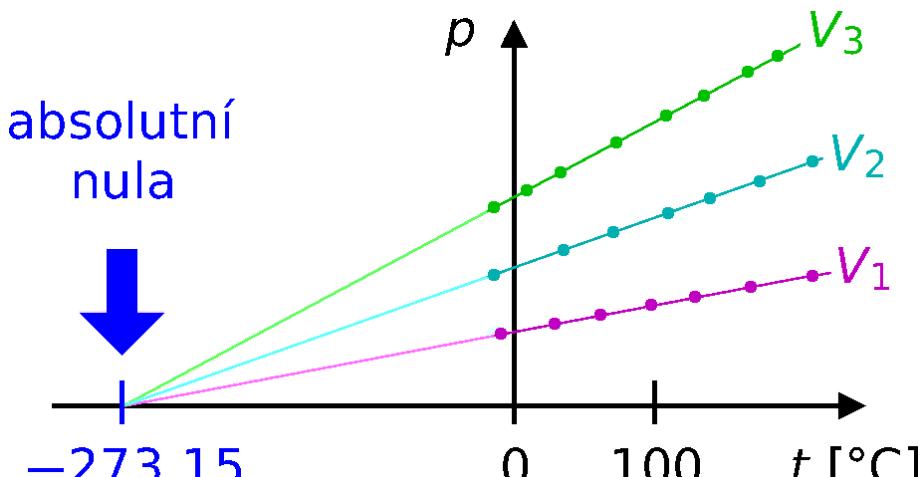
● [V]:  $p(t) = p(0^\circ\text{C}) \frac{273.15 + t/\text{°C}}{273.15} \Rightarrow p/T = \text{const}(V)$

(G. Amontons ~ 1699, J. L. Gay-Lussac 1802)

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

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

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



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

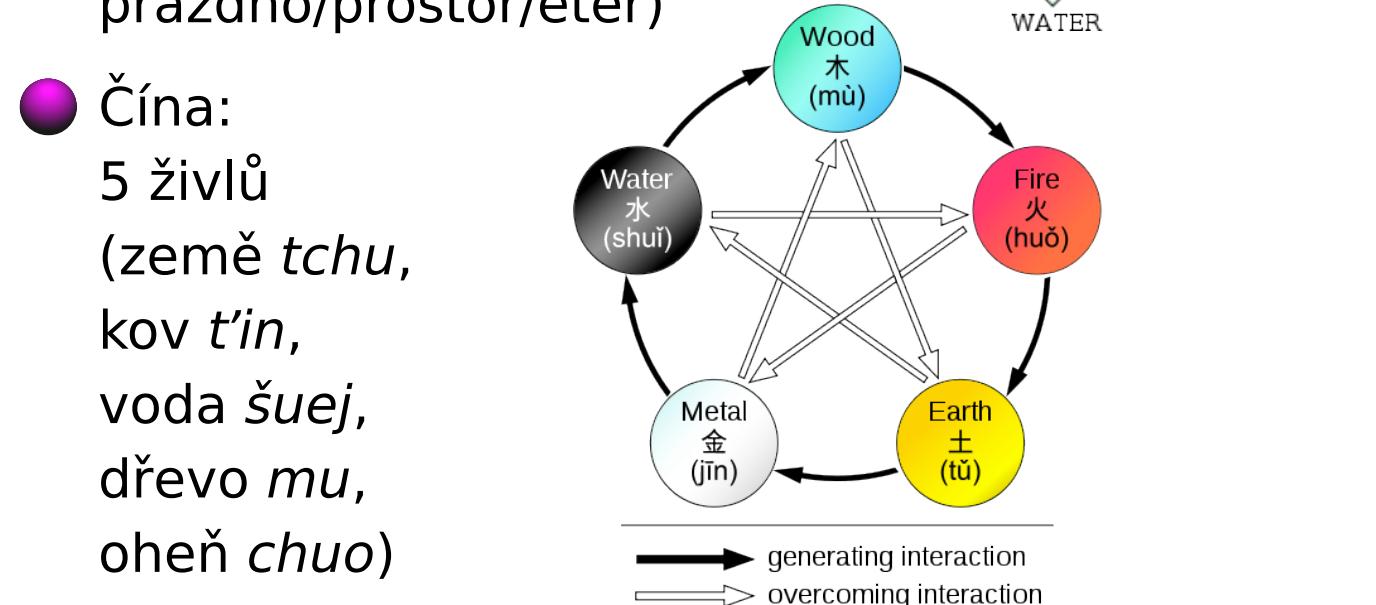
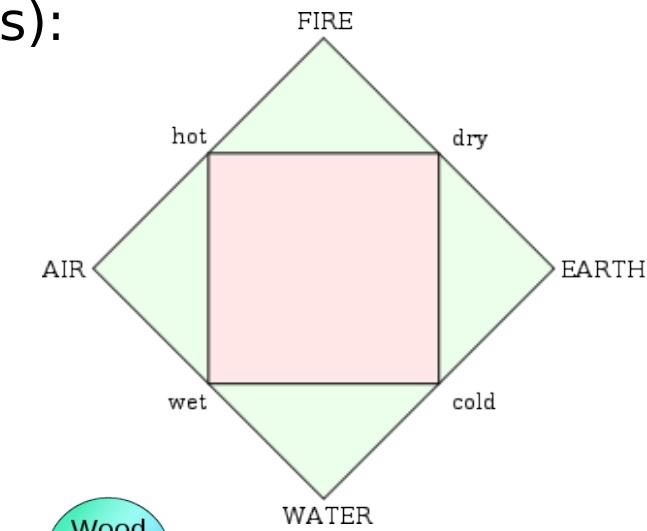
## Atomy

- 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, všepronikající

credit: obrázky Wikipedia

## 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, prázdroj/prostor/éter)
- Čína:
  - 5 živlů
    - (země *tchu*, kov *t'in*, voda *šuej*, dřevo *mu*, oheň *chuo*)



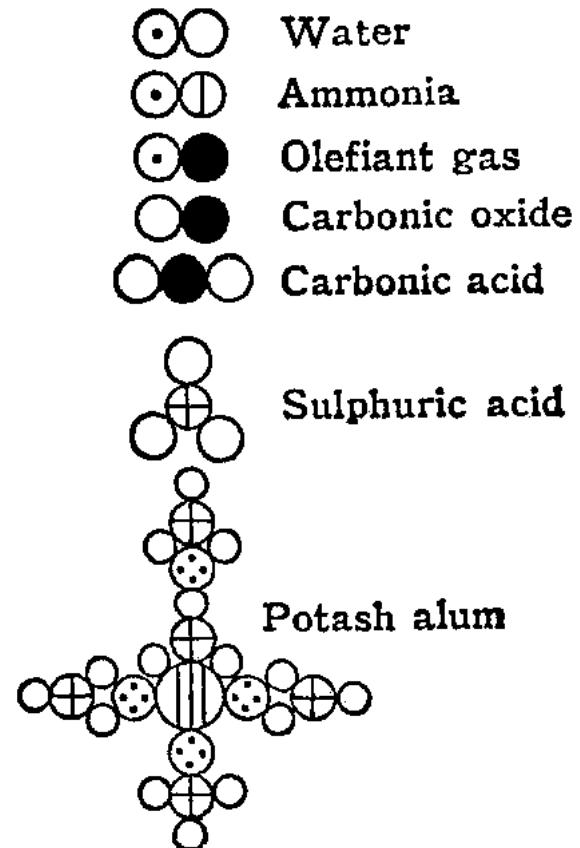
- (17. stol.) René Descartes – atomy s háčky

- (1702) Isaac Newton: korpuskulární teorie světla

- (1738) Daniel Bernoulli: Hydrodynamica  
první myšlenky kinetické teorie plynů

- (1803) John Dalton  
parc. tlaky  
barvoslepost

	Hydrogen
	Nitrogen
	Carbon
	Oxygen
	Sulphur
	Phosphorus
	Alumina
	Soda
	Potash
	Copper
	Lead



- (17. stol.) flogiston

- (17. stol.) Christian Huygens: vlnová teorie světla

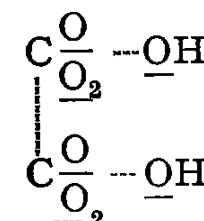
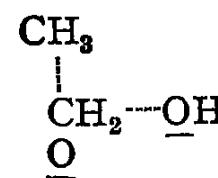
- (1675) I. Newton: éter (ether, aether) zprostředkovává interakci

- Antoine-Laurent Lavoisier: kyslík (1772–8), caloric (1783)

- (18. stol.) fluidum elektřiny (Benjamin Franklin)

- (18. stol.) voda, sůl, země, oheň, vzduch (Joseph Black)

- (1856) Archibald Couper:



- (zač. 19. stol.) vlnová teorie světla (Fresnel, Maxwell, Young)

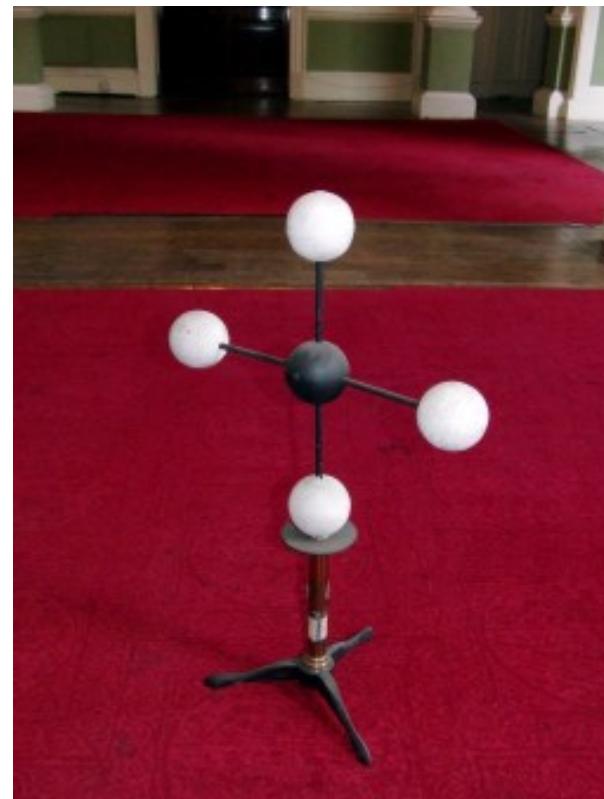
- (1860–1865)

August Wilhelm von Hofmann:  
kuličkové (stick-and-ball) modely  
(dodnes se zachovaly barvy) → → → → → → →

- (1859) J. C. Maxwell – rozložení rychlostí v plynu

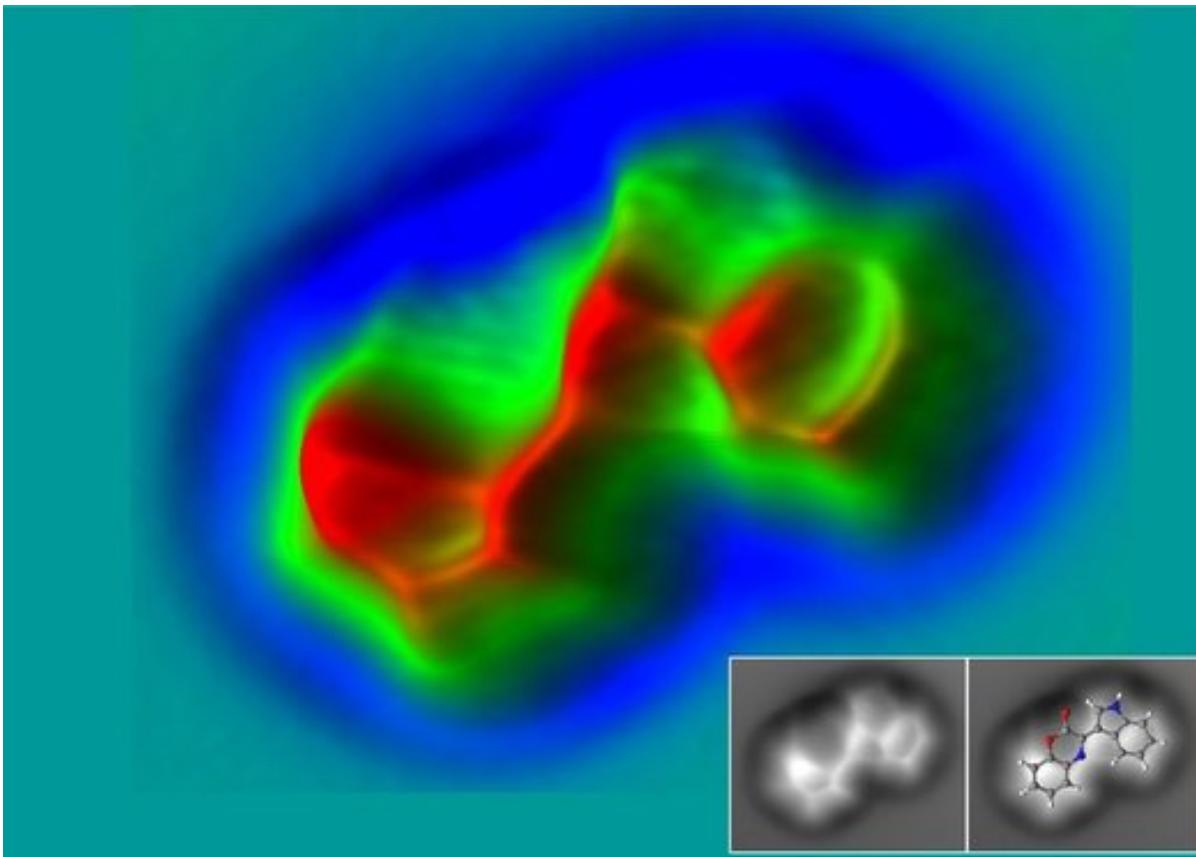
- (1865) Gay-Lussac, Loschmidt – počet atomů v jednotce objemu plynu, Avogadro (na mol)

- 
- konec 19. stol. – termodynamika  
(Ludwig Boltzmann, Max Planck, Rudolf Clausius, Josiah Willard Gibbs )

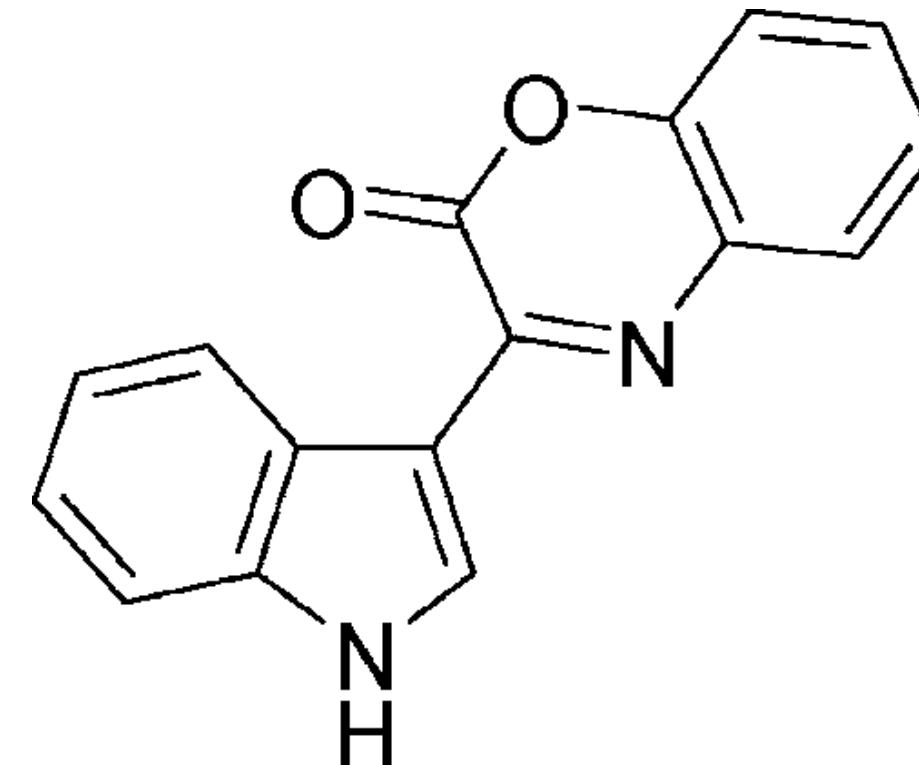


methan

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



Cephalandole A / AFM



credit: IBM Research Zurich, Nature News via [www.popsci.com](http://www.popsci.com)

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

- (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:

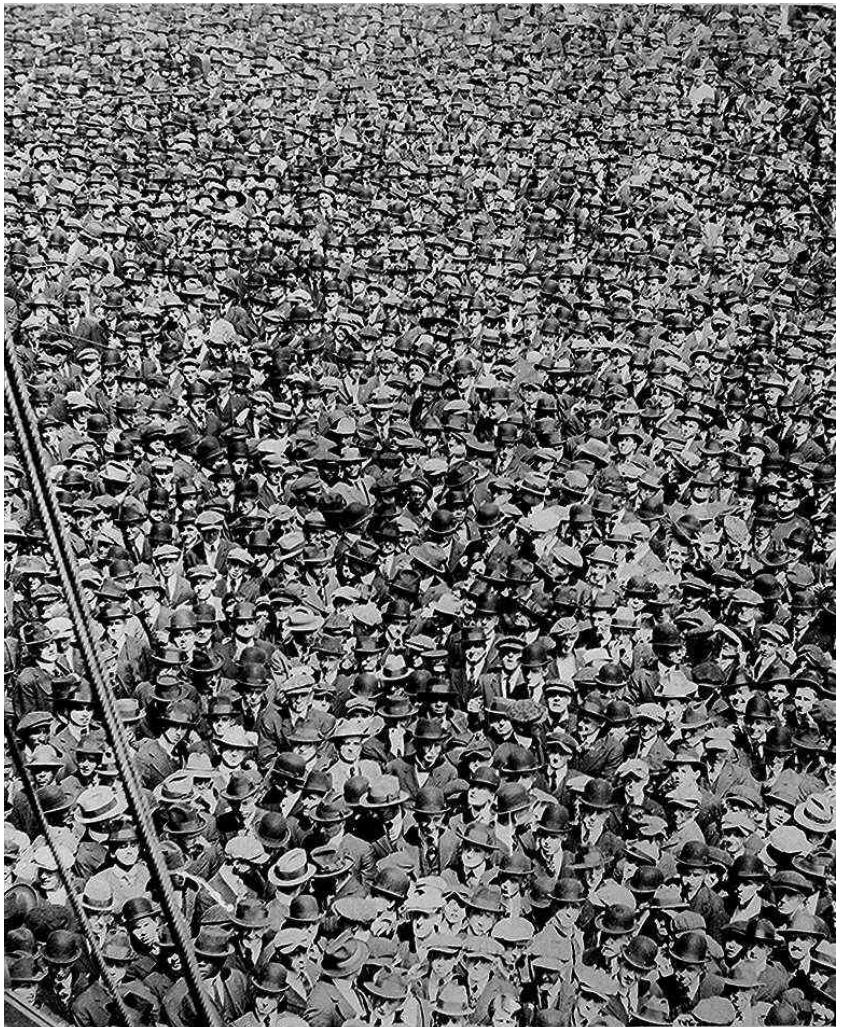
- (1924) Luis de Broglie – „vlny hmoty“
- (1925) W. Heisenberg, M. Born – maticová mechanika  
E. Schrödinger – vlnová mechanika
- (1927) W. Heisenberg – princip neurčitosti

**Kvantová teorie pole:** Dirac, Faynman, Pauli...

## Kvantová chemie:

- (1927) Heitler, London:  $H_2$
- (1928) L. Pauling, John C. Slater
- (1929) Friedrich Hund, Robert S. Mulliken, Hartree–Fock, ...
- (... 1965) Kohn–Sham (DFT)

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  $L$

Rychlosť 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  $t = 2L/v_{i,x}$

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:

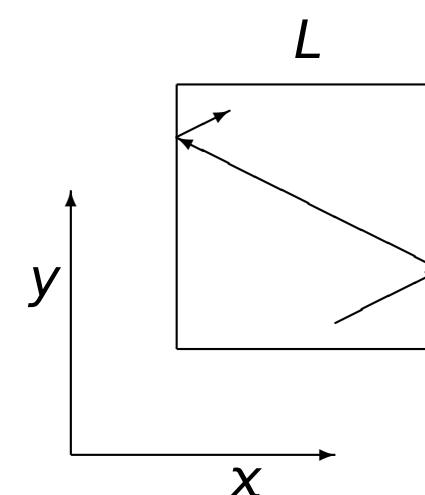
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{t} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

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

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:

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

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**

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



Ludwig Eduard Boltzmann (1844–1906)

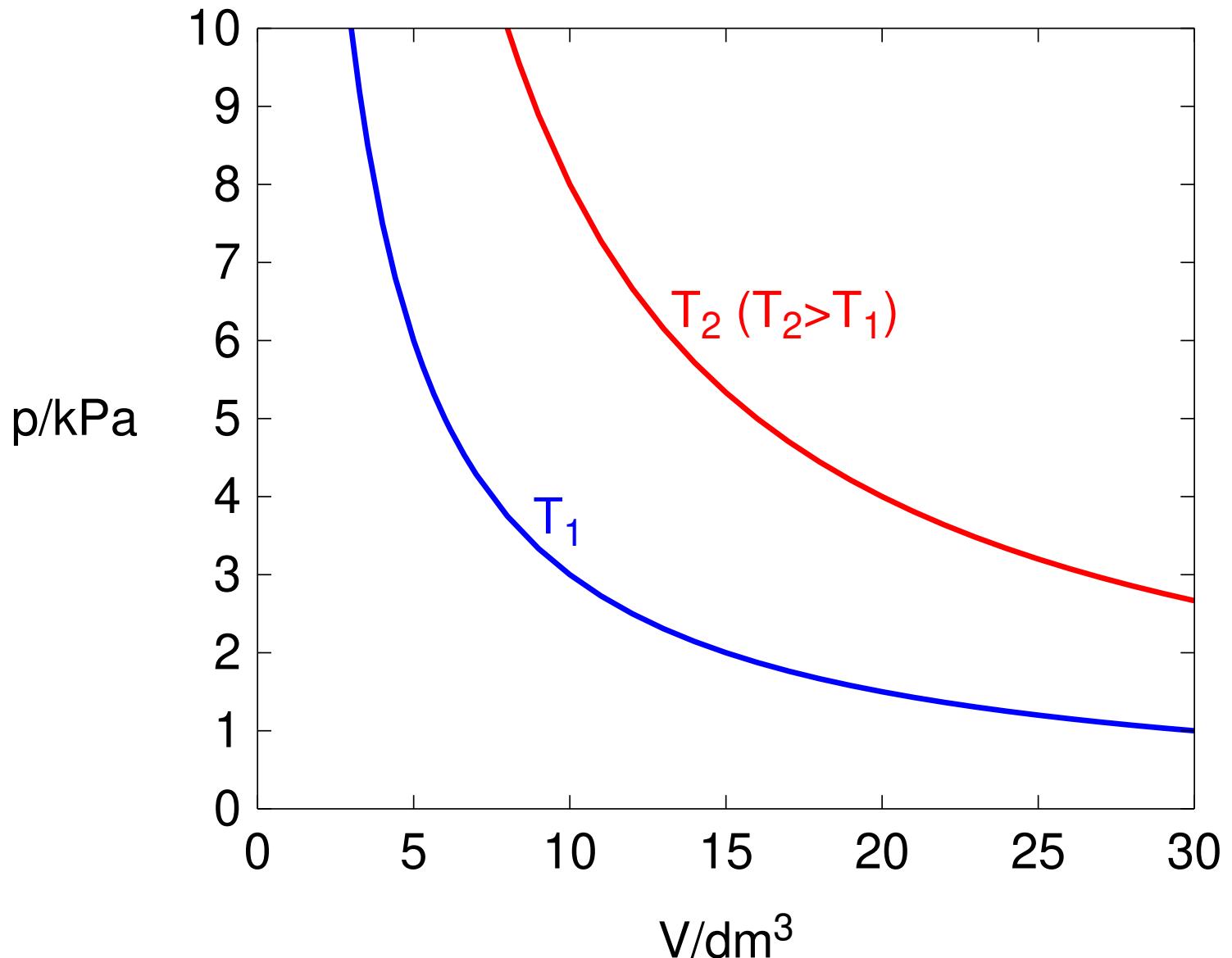
credit: scienceworld.wolfram.com/biography/Boltzmann.html

(obě stavové rovnice budeme potřebovat pro zavedení entropie)

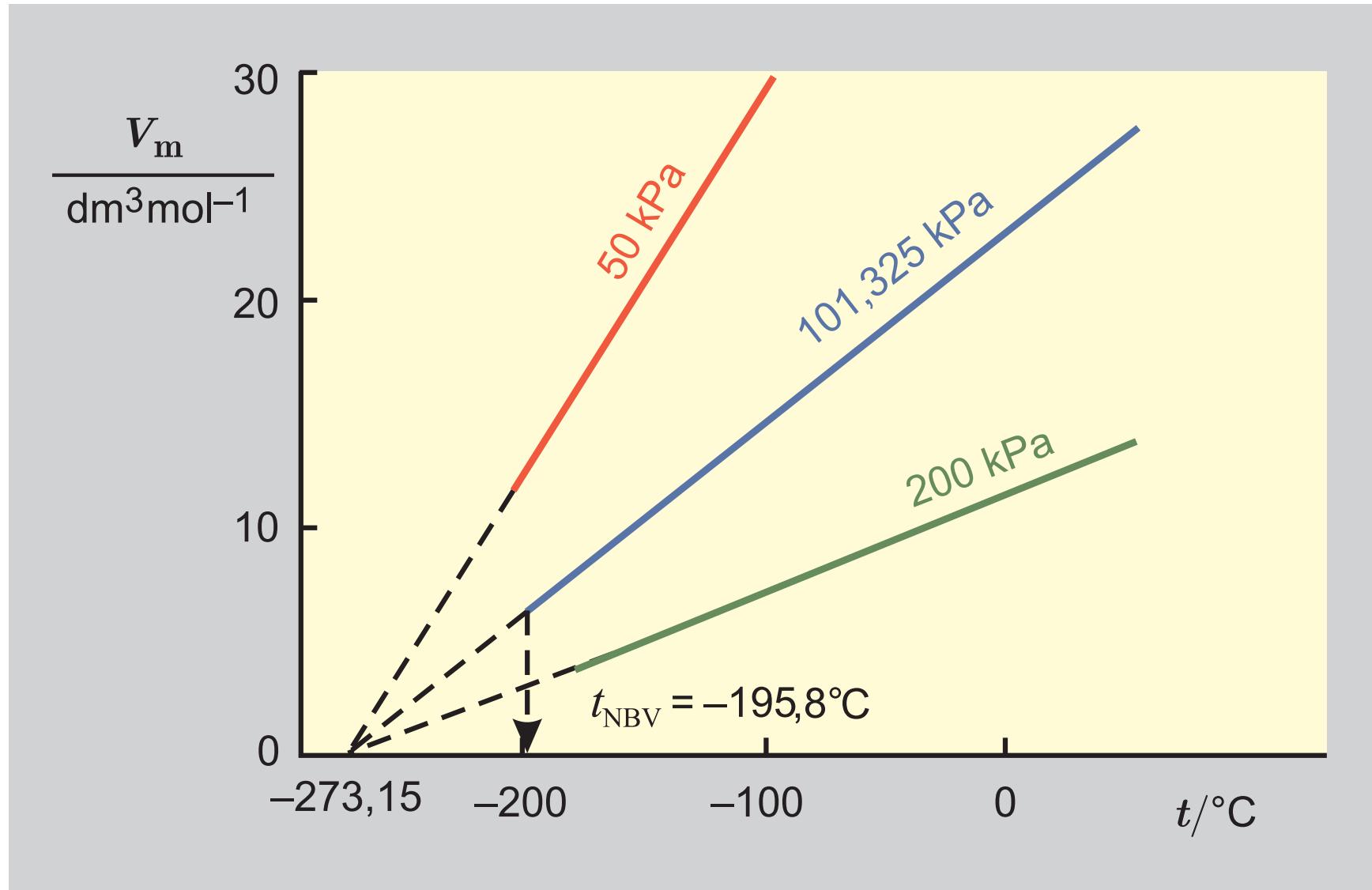
## Izotermy – ideální plyn

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

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



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



# Směs ideálních plynů

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 CO<sub>2</sub> ve vzduchu? Atmosférický tlak je 100 kPa.

## 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:** Vypočtěte hustotu suchého vzduchu při teplotě 25 °C a tlaku 1 atm.

Data: vzduch = 21 % O<sub>2</sub> + 78 % N<sub>2</sub> + 1 % Ar,  $M(\text{Ar}) = 40 \text{ g mol}^{-1}$

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

**Příklad:** Kolik unese 1 m<sup>3</sup> objemu balonu plněného vodíkem?

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

(Kdyby bylo v balonu vakuum místo vodíku, unesl by balon 1.19 kg na m<sup>3</sup>.)