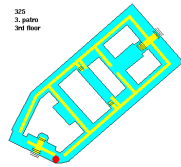


## Úvodní info

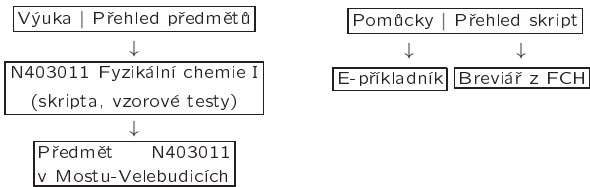
s.1  
B01

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

15. března 2011



<http://www.vscht.cz/fch/>



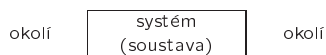
## Co je to fyzikální chemie

s.2  
B01

- makroskopický přístup:
  - (klasická) termodynamika
  - nerovnovážná termodynamika
- mikroskopický přístup (atomy)
  - statistická termodynamika
  - kinetická teorie
  - spektroskopie, difrakce, AFM, ...
- mikroskopický přístup (elektrony, jádra)
  - kvantová chemie
  - spektroskopie



## Základní pojmy

s.3  
B01

Systém:

- izolovaný – nevyměňuje ani hmotu ani energii (**termoska**)
- uzavřený – nevyměňuje hmotu, vyměňuje energii (**láhev piva, balonek**)
- otevřený – vyměňuje hmotu i energii (**člověk**)
  - otevřený systém s ustáleným tokem (**plynová kamna**)

## Energie

s.4  
B01

Výměna energie:

- teplo  $Q$  – na základě teplotního rozdílu (více později...)
- práce  $W$  – na základě sil

Znaménková konvence:

- + energie dodaná do systému
- energie odebraná

 $W < 0$  systém koná práci

$Q > 0$  endotermický děj  
 $Q < 0$  exotermický děj  
 $Q = 0$  adiabatický děj/systém

Jednotky:

- $J = N \cdot m$  (SI)
- $cal = 4.184 J$  (termochemická kalorie)
- $cal_{IT} = 1.163 mWh = 4.1868 J$  (mezinárodní kalorie, IAPWS kalorie, "Steam table calorie")
- $cal_{UNES} = 4.182 J$  (International Union of Nutritional Sciences)

## Fáze a skupenství

[simolant x; traj/traj.sh] s.5  
B01

- skupenství { podle základních mechanických vlastností  
 { podle struktury
    - plyn (g)
    - kapalina (l) } tekutiny
    - pevná (tuhá) látka (s) } kondenzované
    - (plazma)
    - (Boseův-Einsteinův kondenzát)
  - 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)

ukázka 1: simolant  
ukázka 2: plyn  
ukázka 3: plazma

## Veličiny

s.6  
B01

**Veličina** = 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:

- extenzivní – jsou součtem částí (hmotnost, objem)
- intenzivní – nezávisí na dělení systému na části (teplota, hustota)

na 1 kg                      na 1 mol  
**Měrné** (specifické) a **molární** veličiny:

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

**Příklad:** Měrná tepelná kapacita vody při 25 °C je 4.184 J K<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>. Kolik je molární tepelná kapacita?  $\Gamma_{-100} \Gamma_{80} \Gamma_{5}$

## Stav systému a rovnováha

s.7  
B01

**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

**Stacionární proces** (ustálený tok) = stav nezávisí na čase, ale systém není v rovnováze

## Děj

s.8  
B01

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

Děj

- vratný (rovnovážný)
- nevratný (nerovnovážný)

Děj kruhový (cyklický): počáteční stav = konečný stav

## Nultá věta termodynamická

s.9  
B01

Existuje empirická teplota

Tranzitivita tepelné rovnováhy:

$$A \sim B \wedge B \sim C \Rightarrow A \sim C$$

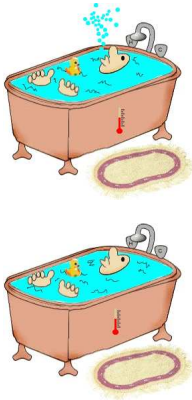
kde „ $\sim$ “ znamená „býti v tepelné rovnováze“

Existuje **empirická teplota**  $t$ , že:

- $t(A) = t(B) \Leftrightarrow A \sim B$
- jestliže teplo teče z A do B, pak  $t(A) > t(B)$

Poznámky:

- analogie – tlaková rovnováha
- fluidní teorie a mechanický ekvivalent tepla
- teplota a pohyb molekul



## Stavová rovnice ideálního plynu

[idpl.sh] s.10  
B01

Historický přístup:

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

- [p]: nechť  $t$  je „rtuťová Celsiova teplota“.

$$\text{Pak } V(t) = V(0)(1 + t/273.15)$$

(Charles [a Gay-Lussac] 1802, Charles 1787)

Definujeme  $T = t + 273.15$ . Pak  $V/T = \text{const}(p)$

- [V]:  $p = p_0(1 + t/273.15)$  čili  $p/T = \text{const}(V)$  (Gay-Lussac 1802)

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

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

[physics.nist.gov](http://physics.nist.gov):  $R = 8.314472(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \doteq 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

## Příklad

s.11  
B01

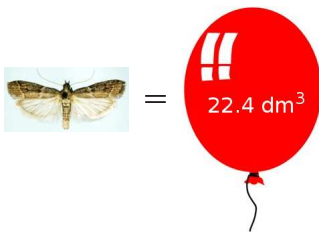
Vypočítejte molární objem ideálního plynu za normálních podmínek.

$$t_{\text{norm}} = 0 \text{ °C}, p_{\text{norm}} = 101.325 \text{ kPa}$$

Při výpočtech se hodí:

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

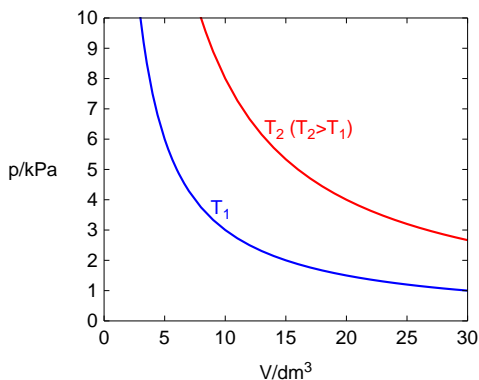
Např. je-li objem v  $\text{dm}^3$ , dosazujeme tlak v  $\text{kPa}$



## Izotermy – ideální plyn

s.12  
B01

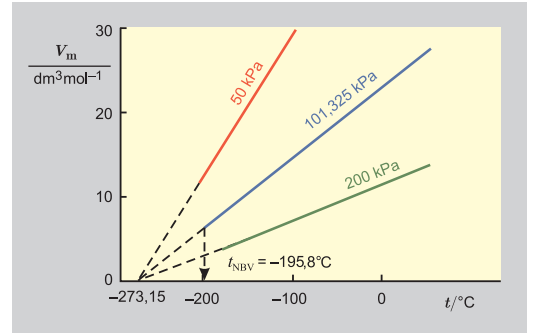
$$pV = \text{const}$$



## Izobary – ideální plyn

s.13  
B01

$$V_m = \frac{R \cdot (t + 273.15)}{p}$$



## Stavová rovnice obecně

s.14  
B01

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

$$\text{id. plyn: } pV - nRT = 0$$

$$pV_m - RT = 0$$

$$p = \frac{RT}{V_m}$$

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

## Tlak a přetlak

Rozlišujte:

- tlak = absolutní tlak (vakuum = 0); atmosférický tlak je absolutní tlak
- přetlak = rozdíl proti atmosférickému tlaku, angl. *gauge pressure* „tlak“ v pneumatice je přetlak

## Roztažnost, stlačitelnost, ...

s.15  
B01

Koeficient izobarické roztažnosti

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

Koeficient izotermické stlačitelnosti

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Často se nazývá izotermická kompresibilita a značí se  $\beta_T$ .

Koeficient izochorické rozpínivosti (méně používaný)

$$\beta_V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \alpha_p / \kappa_T$$

Kompresibilitní faktor (používaný pro plyny)

$$z = \frac{pV}{nRT} = \frac{pV_m}{RT}$$

Ideální plyn:  $\alpha_p = 1/T$ ,  $\kappa_T = 1/p$ ,  $\beta_V = nR/V = p/T$ ,  $z = 1$

## Příklady

s.16  
B01

a) Láhev o objemu 1 litr byla naplněna přesně po okraj chloridem uhlíčitým v temném a studeném skládku (15 °C). Kolik  $\text{CCl}_4$  přeteklo v laboratoři (25 °C) po vyrovnání teplot? Roztažnost skla zanedbejte.

$$1.24 \text{ cm}^3$$

b) Láhev byla těsně zazátkovaná. Jaký by byl přetlak (oproti atmosférickému tlaku), kdyby láhev nepraskla?

$$11.8 \text{ MPa}$$

c) Řešte stejné příklady pro oxid uhlíčitý.

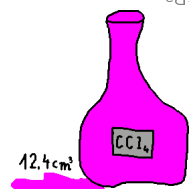
$$35 \text{ cm}^3, 3.5 \text{ kPa}$$

Data pro  $\text{CCl}_4$ :

$$\alpha_p = 0.00124 \text{ K}^{-1}$$

$$\kappa_T = 1.05 \text{ GPa}^{-1}$$

Atmosférický tlak je 100 kPa.



## Směs ideálních plynů

s.17  
B01

Daltonův zákon:

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

Parciální tlak:

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

Amagatův zákon:

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

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

21 kPa

## Hustota ideálního plynu

s.18  
B01

Jedna složka:

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

Směs:

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

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% O<sub>2</sub> + 78% N<sub>2</sub> + 1% Ar, M(Ar) = 40 g mol<sup>-1</sup>

$$\bar{M} = 28,966 \text{ g mol}^{-1} = 1,184 \text{ kg m}^{-3}$$