

Stanislav Labík

Ústav fyzikální chemie

VŠCHT Praha

budova A, 3. patro u zadního vchodu,

místnost 325

labik@vscht.cz

220 444 257

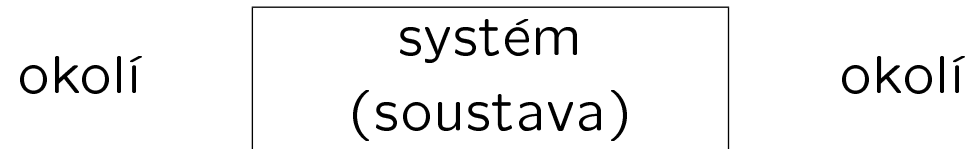
<http://www.vscht.cz/fch/>

→ Výuka → Letní semestr → N403032 Základy fyzikální chemie

- Syllabus
- Základní informace a studijní literatura
- Přednášky

- termodynamika
- aplikace termodynamiky - fázové a chemické rovnováhy
- chemická kinetika
- elektrochemie
- koloidní chemie
- chemická fyzika - kvantová chemie, spektroskopie
- statistická termodynamika, kinetická teorie

Základní pojmy:



System:

- izolovaný – nevyměňuje ani hmotu ani energii
- uzavřený – nevyměňuje hmotu, vyměňuje energii
- otevřený – vyměňuje hmotu i energii

Příklady:

- termoska
- autokláv
- průtočný reaktor

Výměna energie:

- teplo (Q) – na základě teplotního rozdílu
- práce (W) – na základě sil

Znaménková konvence:

- + energie dodaná do systému
- – energie odebraná

Příklady:

- $W < 0$ systém koná práci
- $Q > 0$ endotermický děj
- $Q < 0$ exotermický děj
- $Q = 0$ adiabatický děj

- skupenství = podle základních mechanických vlastností
 - plyn (g)
 - kapalina (l) } tekutiny
 - pevná (tuhá) látka (s) } kondenzované
 - (plazma)
- fáze = oblast systému, ve které se vlastnosti spojitě mění v prostoru

Veličina = fyzikálně-chemická veličina = termodynamická veličina = termodynamická funkce = termodynamická proměnná = stavová veličina = stavová funkce = stavová proměnná

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

- termodynamické veličiny jsou jen funkcí stavu
- teplo, práce závisí na cestě

Veličiny pro homogenní systém:

- intenzivní – nezávisí na dělení systému na části
- extenzivní – jsou součtem částí

Měrné (specifické) a molární veličiny:

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

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)
- koncentrační
- fázová
- chemická

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

název děje	druh děje	značení
izotermický	konstantní teplota	$[T]$
izobarický	konstantní tlak	$[p]$
izochorický	konstantní objem	$[V]$
adiabatický	system nevyměňuje s okolím teplo	[ad.]

Děj

- vratný (rovnovážný)
- nevratný (nerovnovážný)

Děj kruhový (cyklický): počáteční stav = konečný stav

podle počtu složek:

- čistá látka - jednosložkový systém
- směs - vícesložkový systém (binární, ternární, ...)

podle počtu fází:

- homogenní
- heterogenní
- koloidní

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

Ideální plyn: mezimolekulární síly lze zanedbat

Stavová rovnice ideálního plynu (SRIP) (Clapeyron 1834):

$$pV = nRT$$

nebo

$$pV_m = RT$$

physics.nist.gov: $R = 8,314472(15) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \doteq 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- Boyleův zákon

$$[T] : p_1 V_1 = p_0 V_0$$

- Gay-Lussacův zákon

$$[p] : V_1/T_1 = V_0/T_0$$

Nechť $T_0 = 273,15$ K. Pak

$$V_1 = V_0 T_1 / T_0 = V_0 (t_1 + 273,15) T_1 / 273,15 = V_0 (1 + t_1 / 273,15)$$

- Avogadrův zákon

$$V = \frac{RT}{p} n = konst.n$$

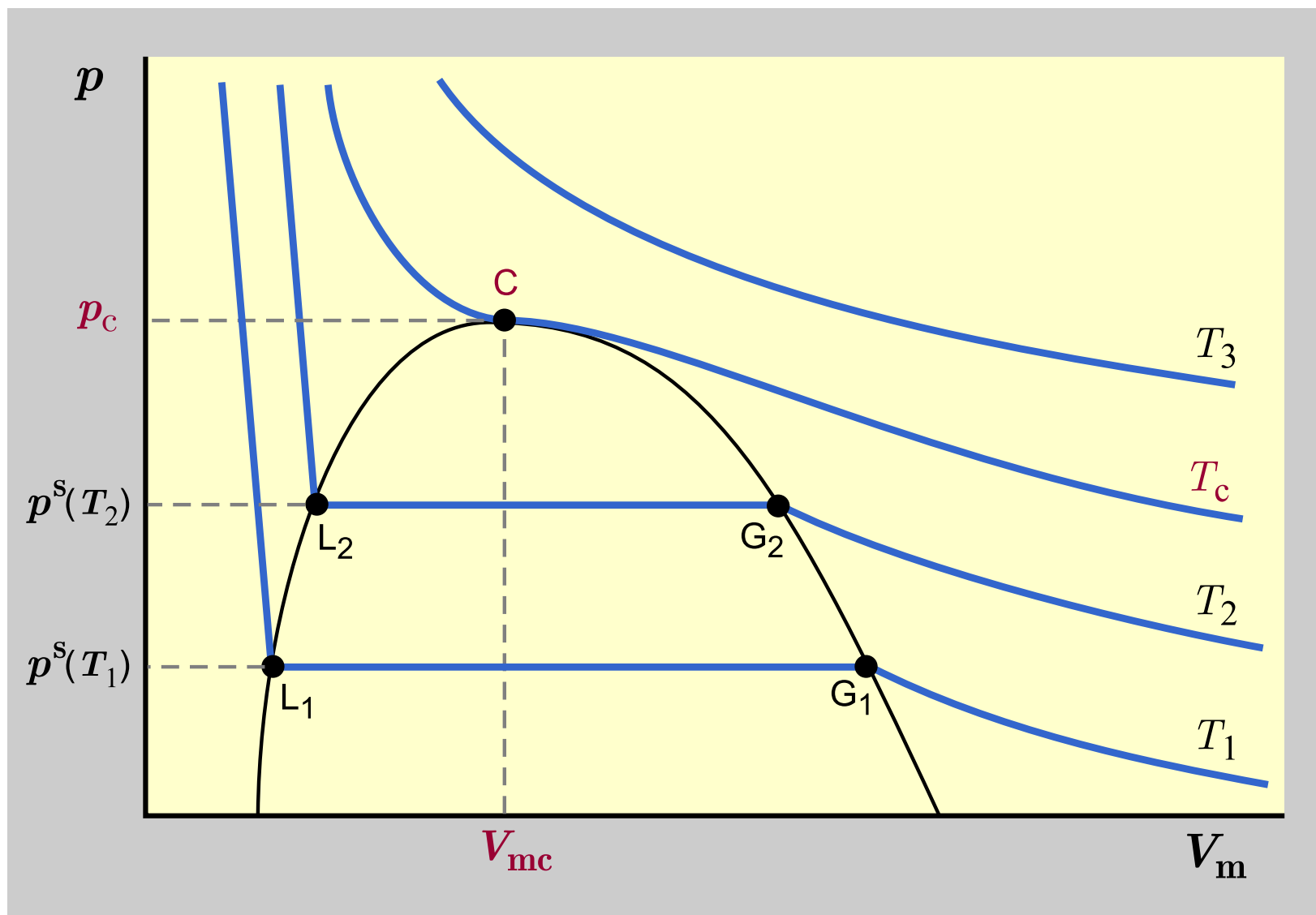
$$n = m/M = N/N_A$$

$$\text{kde } N_A = 6,0221415(10) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Reálný plyn

11
01

Nelze zanedbat působení molekul.



Mezimolekulové síly:

- přitažlivé
- odpuzivé

$$pV = nRT$$

↓

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

kompresibilitní faktor

Van der Waalsova rovnice

Vyjádření složení pro směsi:

Extenzivní veličiny:

$$n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

Intenzivní veličiny:

molární zlomek – $x_i = n_i / \sum_{j=1}^k n_j$

hmotnostní zlomek – $w_i = m_i / \sum_{j=1}^k m_j$

objemový zlomek – $\phi_i = V_i / \sum_{j=1}^k V_j$

koncentrace – $c_i = n_i / V$

$$x_i = \frac{w_i/M_i}{\sum_{j=1}^k w_j/M_j}$$

$$w_i = \frac{x_i M_i}{\sum_{j=1}^k x_j M_j}$$

Pro směsi: $f(p, T, V, n_i) = 0$ nebo $f(p, T, V_m, x_i) = 0$

Daltonův zákon:

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

p_i = parciální tlak

Platí přibližně pouze pro nepříliš stlačené plyny.

Amagatův zákon:

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

Platí přibližně pro plyny i kapaliny.

- Boyleův zákon
- Gay-Lussacův zákon
- Molekulární simulace
- Směšování plynů