



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fyzikální chemie 1 KFC/FC1

3. Soubory atomů

Karel Berka

Osnova

- Úvodní informace
- Struktura hmoty
- Interakce hmoty se zářením
- Soubory atomů – plyny, kapaliny, pevné látky
- Termodynamika
- Chemické rovnováhy
- Chemická kinetika
- (Fázové rovnováhy, Elektrochemie, Koloidní chemie) => FC2

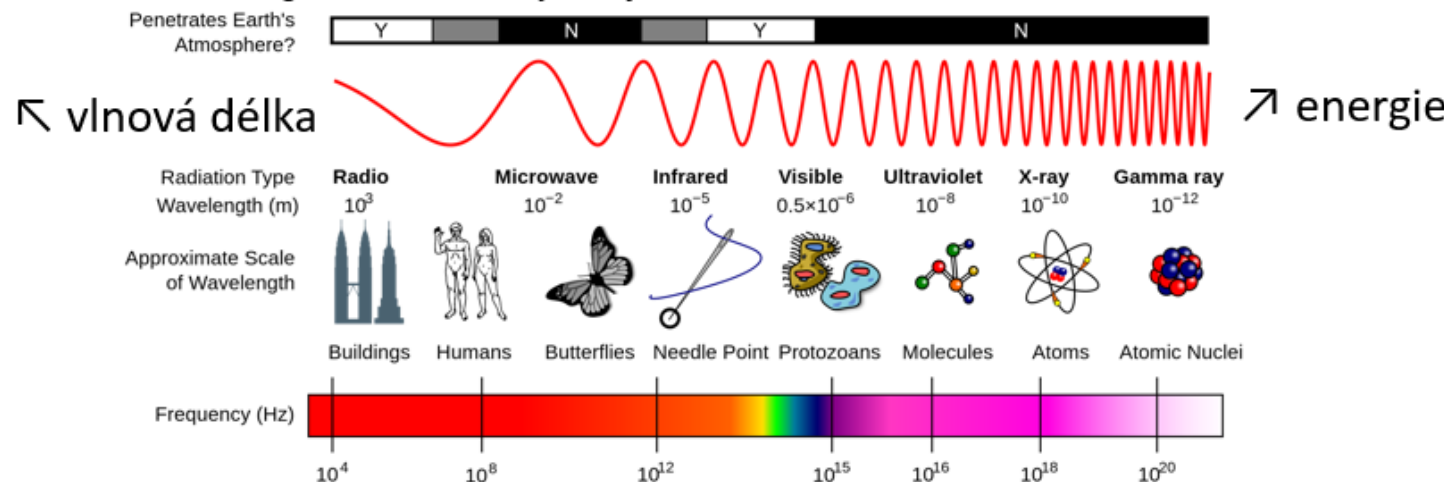


Shrnutí z minula



- Záření je tvořeno fotony
 - Částice (kvantovaná energie)
 - Vlny (frekvence)
- Látka se zářením interaguje přechodem mezi diskretními elektron. hladinami
 - Spontánní Emise,
 - Stimulovaná Absorpce,
 - Stimulovaná Emise (LASER)
- Atomy mají **čarové** spektrum
 - Excitace
- Molekuly mají **spojité** spektrum díky rozmývání čar
 - Excitace + Vibrace + Rotace
- Jednotlivé typy záření lze využívat k popisu (spektroskopie) i úpravám (fotochemie) látek dle podobných energií

- Elektromagnetické záření vydávají všechna tělesa



- NMR – spiny jader
- EPR – spiny elektronů
- IR – rovibrační stavy
- UV-VIS – excitace valenčních elektronů
- X-ray – excitace vnitřních elektronů
- γ -ray – excitace a rozpady jader



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Soustava a stav

Popis sledovaného systému

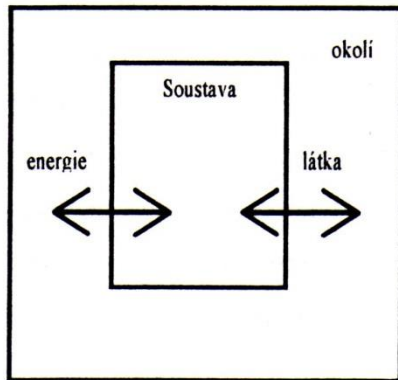
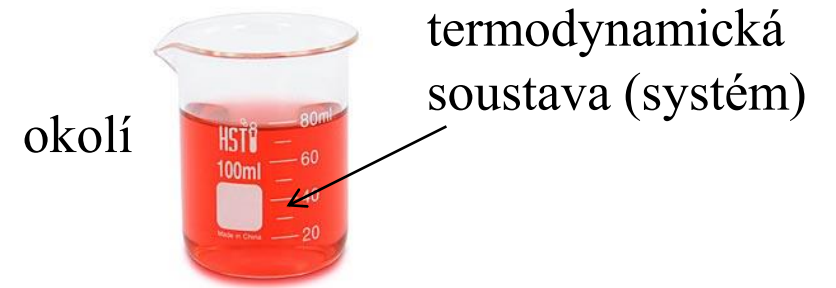
Termodynamická soustava

Soustava – část prostoru a její látková náplň

Okolí soustavy – oblasti vně soustavy

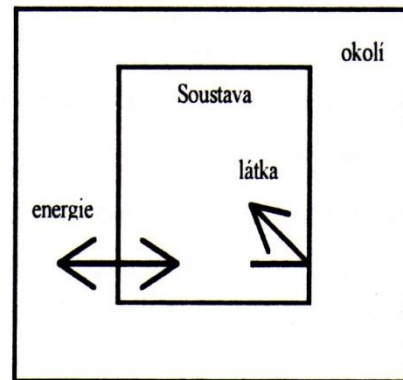
Hranice – oddělují soustavu od okolí

Druhy soustav:



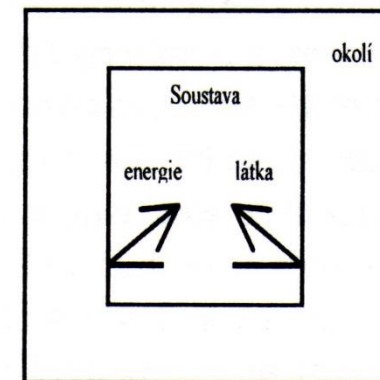
Otevřená

propouští energii
propouští látku



Uzavřená

propouští energii
nepropouští látku



Izolovaná

nepropouští energii
nepropouští látku

+ **Adiabatická** – teplo neprochází

Termodynamické soustavy

- Typy dle spojitosti
 - **homogenní** - ve všech částech stejné nebo se spojitě mění
 - **heterogenní** – 2+ homogenních oblastí => **fázová rozhraní**
- **Složka** - látková náplň soustavy. Účastní se reakcí v soustavě, sama se však při nich nemění (prvky)
- **Fáze** - homogenní část heterogenní soustavy
 - definovaná chemickým složením a atomovým uspořádáním
 - při změně teploty, tlaku a složení mohou fáze vznikat a zanikat, přeměňovat se jedna ve druhou



Stavy a stavové funkce

- **Stav** – sada hodnot veličin popisující reprodukovatelně systém
- **Stavové funkce** – veličiny popisující systém
 - **Extenzivní**
(aditivní, záleží na velikosti systému)
 - objem(V), celková energie(E), celkové množství částic(N), látkové množství(n), ...
 - **Intenzivní**
(Nejsou aditivní a nezávisí na látkovém množství)
 - tlak(p), teplota(T), koncentrace(c, w, ϕ), hustota(ρ), molární objem(V_m), ...
 - převod extenzivních na intenzivní
 - molární (na jednotku látkového množství)
 - měrné (na jednotku hmotnosti)

Stav systému

- **Stav systému** je definován intenzivními proměnnými (teplota, tlak, složení pomocí molárních zlomků, ...),
- **Velikost** systému pak vhodnou extenzivní proměnnou
- **Termodynamická rovnováha (rovnovážný stav, rovnováha)** je stav, kdy v systému neprobíhají **žádné makroskopické změny** a všechny veličiny mají časově stálé hodnoty zahrnuje tyto dílčí rovnováhy:
 - **mechanická (tlaková)** – ve všech částech systému je stejný p
 - **tepelná (teplotní)** – všechny části systému mají stejnou T
 - **koncentrační** – ve všech částech každé fáze jsou stejné koncentrace
 - **fázová** – je-li systém heterogenní, jsou fáze v rovnováze
 - **chemická** – nedochází ke změnám složení vlivem chemických reakcí

Standardní podmínky

SATP - Standard Ambient Temperature and Pressure

standardní teplota – $T^{\ominus} = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298,15 K)

standardní tlak – $p^{\ominus} = 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$

STP - Standard Temperature and Pressure

normální teplota - $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (273,15 K)

normální tlak - $p = 1\text{ atm} = 101325\text{ Pa}$

Termodynamický děj

- přechod soustavy z jednoho stavu do druhého
 - **reverzibilní = vratný**
 - velký počet stavových změn tak, že ∞ malé změně okolí odpovídá ∞ malá změna soustavy, soustava a okolí jsou stále **v rovnováze**. kdykoliv zastavitelný a vratný opačným dějem.
 - **ireverzibilní = nevratný**
 - velké změně okolí odpovídá velká změna systému. Soustavu lze vrátit do výchozího stavu, ale nelze to uskutečnit dějem přesně opačným.

Podmíněné TMD děje

1. Izotermický ($T = \text{konst}$)
2. Izobarický ($p = \text{konst}$)
3. Izochorický ($V = \text{konst}$)
4. Adiabatický ($dQ = 0$)

Výměna energie

teplo (Q) – na základě teplotního rozdílu mezi systémem a okolím
neuspořádaný pohyb

práce (W) – na základě silového působení mezi systémem a okolím
uspořádaný pohyb

znaménková konvence:

- + energie dodaná do systému (energie přechází z okolí do systému)
- energie odebraná (převod energie ze systému do okolí)

příklady:

$W > 0$ práce dodaná do systému, $Q > 0$ endotermický děj

$W < 0$ systém koná práci, $Q < 0$ exotermický děj

$Q = 0$ adiabatický děj (systém nevyměňuje teplo s okolím)



Univerzita Palackého
v Olomouci



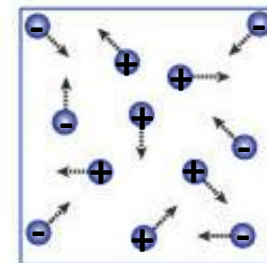
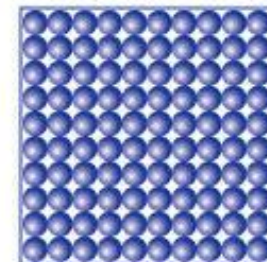
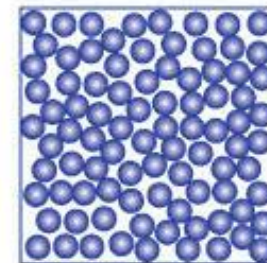
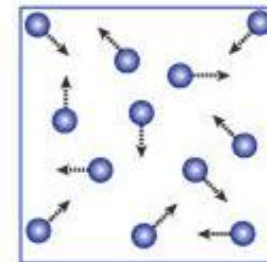
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Skupenství

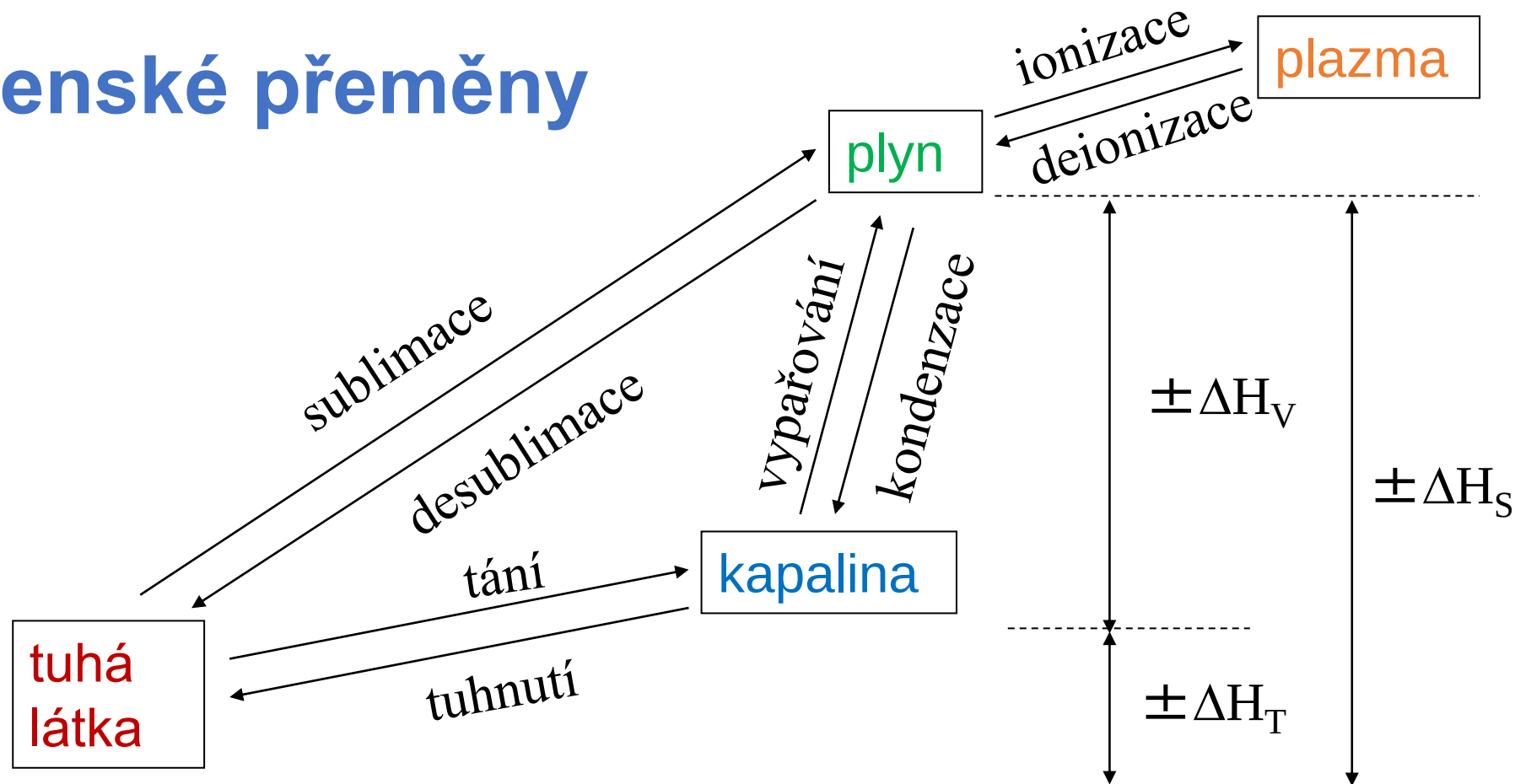
Typické fáze

Skupenství

- konkrétní forma látky, charakterizovaná především uspořádáním částic v látce a projevující se typickými vlastnostmi v daném stavu – zobecněné **fáze**.
- **plyn (g)**
 - tekutina vyplňující zcela libovolnou nádobu
 - malé částice, velké vzdálenosti, neustálý pohyb
 - Snadná stlačitelnost
- **kapalina (l)**
 - tekutina s odlišitelným rozhraním, která v gravitačním poli zaujímá nižší část nádoby
 - částice v kontaktu, stále se pohybují, často narážejí do okolí
 - Nejsou stlačitelné
- **pevná látka (s)**
 - udržuje svůj tvar bez ohledu na nádobu, v níž je
 - částice v kontaktu, oscilují kolem rovnovážných poloh
 - Obtížně mění objem a tvar, nejsou stlačitelné
- **(plazma)**
 - nabité částice - elektrony a ionty
 - malé částice, velké vzdálenosti,
 - reagují na elektromagnetické pole



Skupenské přeměny

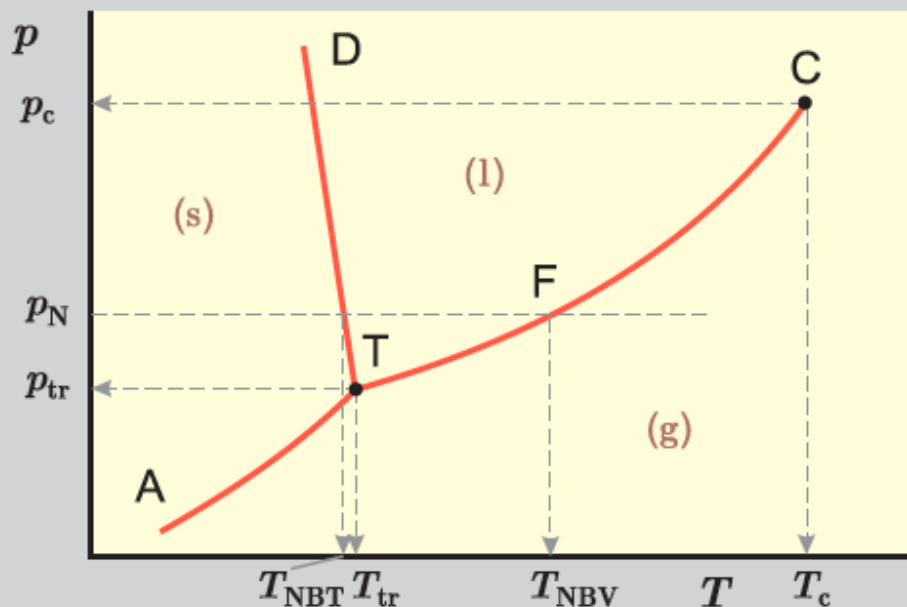


- $\Delta H_{T,V,S}$, [kJ.mol⁻¹] - **skupenské teplo** (tání, vypařování, sublimace)
 - teplo potřebné k přeměně skupenství
 - Až na znaménko shodné s teplem, které se uvolní při opačné skupenské přeměně

Fázový diagram vody

znázornění rovnovážných stavů mezi jednotlivými skupenskými stavy dané látky

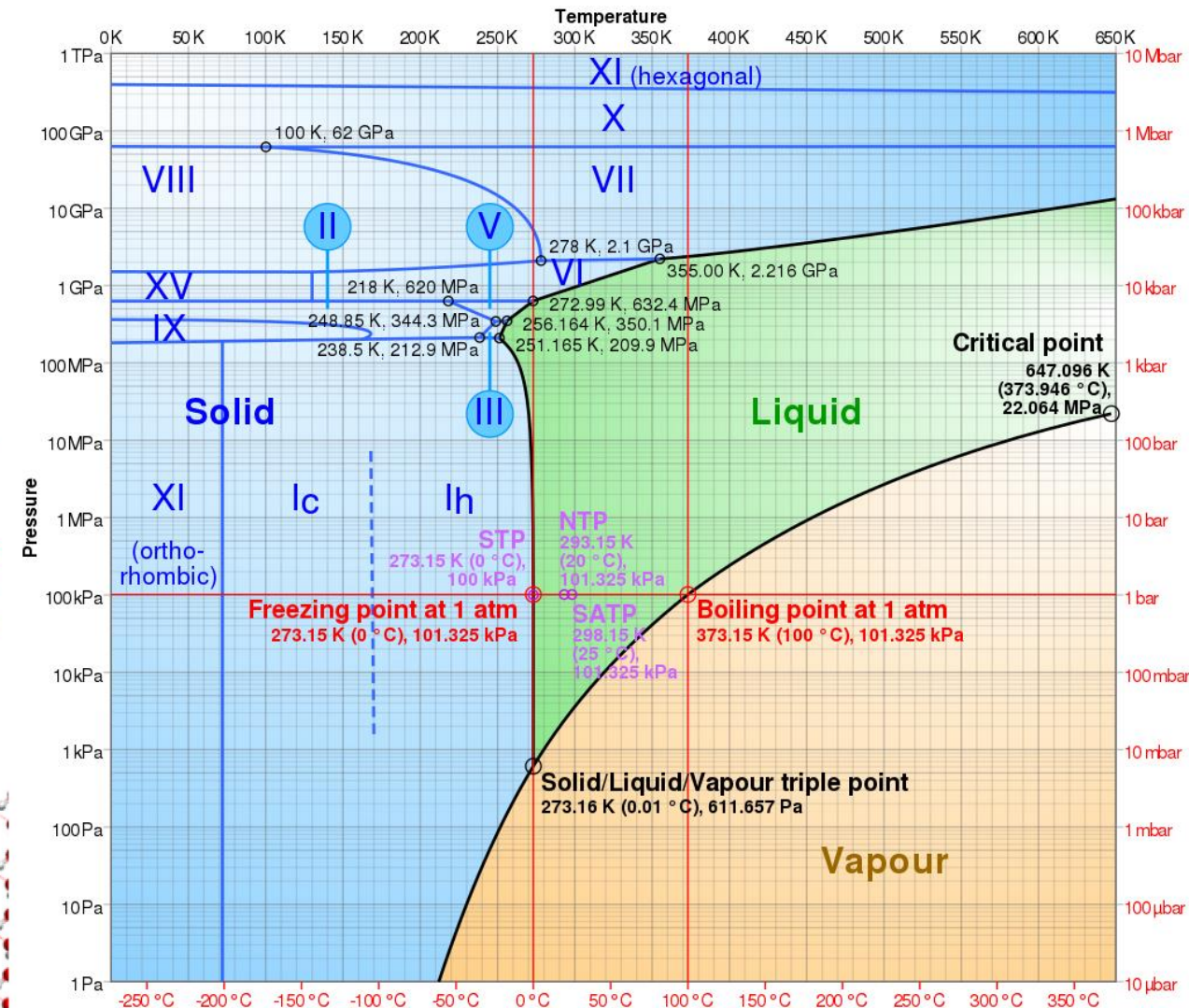
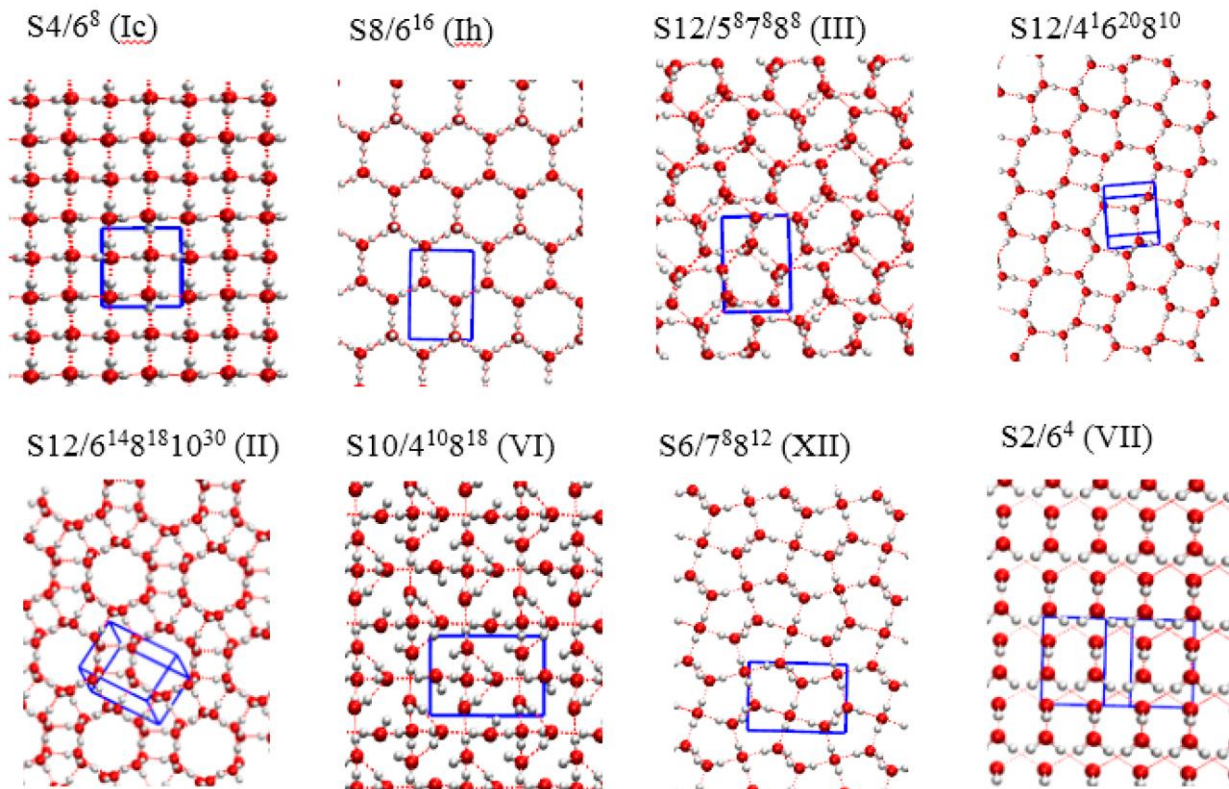
Fázový diagram vody



- AT – **sublimační křivka** - rovnováha mezi (s) a (g)
- TC – **křivka vypařování** - rovnováha mezi (l) a (g)
- TD – **křivka tání** - rovnováha mezi (s) a (l)
 - s rostoucím tlakem klesá T_t – anomální chování vody
- bod C – **kritický bod**
 - (pro vodu: $T_c = 647.2$ K, $p_c = 22.1$ MPa)
 - pro $T > T_c$: neexistuje tlak, při němž by koexistovala kapalina s párou
- bod F – **teplota normálního bodu varu**
 - teplota, při níž je tlak nasycených par roven normálnímu tlaku ($p_N = 101.325$ kPa)
- bod T – **trojný bod**
 - $T_{tr} = 273.16$ K, $p_{tr} = 611.66$ Pa
 - základní bod mezinárodní teplotní stupnice
 - od normálního bodu tání vody T_{NBT} se liší o 0.01 K

Fázový diagram vody II

FD je reálně složitější
- led může existovat ve více
modifikacích – tzv. **polymorfie fází**



wikipedia

Stavové rovnice

- Rovnice popisující vztah mezi veličinami k popisu stavu:
- $p = f(n, V, T)$
- Např. stavová rovnice **ideálního plynu**:

$$p V = n R T$$

R - univerzální plynová konstanta

$$R = k_B \cdot N_A = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Ideální plyn

Plyn značka Ideál

Plyny

- malé částice, velké vzdálenosti, neustálý pohyb
- Snadná stlačitelnost
- Atomární (He, Ne,...)
 - Jen translační pohyby
- Molekulové (H₂, O₂, CO₂,...)
 - Kromě translace také vibrace a rotace

Kinetická teorie plynů

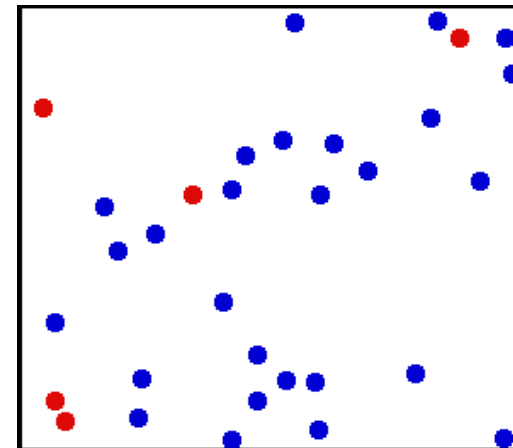
snaží se vysvětlit **makroskopické** chování plynů na základě chování jednotlivých molekul -> translační pohyb

Ideální plyn - předpoklady:

1. plyn = částice s náhodným pohybem
2. velikost částic $\ll$ dráha mezi nárazy ($V_{\text{částic}} \ll V_{\text{nádoba}}$)
3. žádná interakce

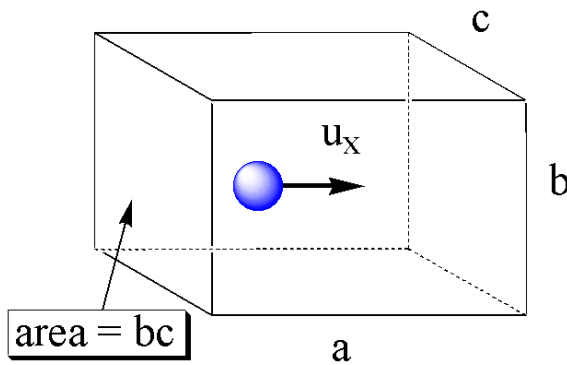
(kromě pružných srážek) =>

veškerá energie je kinetická - E_k



Tlak plynu

nárazy molekul do stěn nádoby



síla odrazu od nádoby

$$\Delta(mu_x) = 2mu_x,$$

$$2a = u_x \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{2a}{u_x}$$

$$F = \frac{\Delta(mu_x)}{\Delta t} = \frac{mu_x^2}{a}$$

$$p = \frac{F}{S} = \frac{F}{bc} = \frac{mu_x^2}{abc} = \frac{mu_x^2}{V}$$

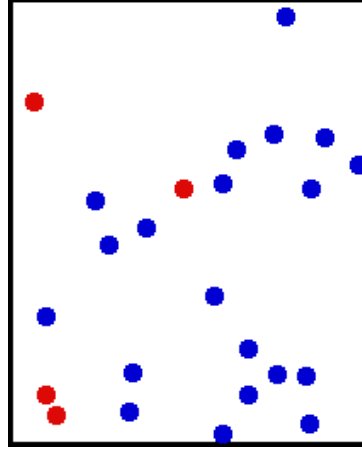
$$p = \frac{m\langle u_x^2 \rangle}{V}$$

protože jsou pohyby v x,y,z nezávislé a stejné

$$p = \frac{m(\langle u_x^2 \rangle + \langle u_y^2 \rangle + \langle u_z^2 \rangle)}{3V} =$$

$$p = \frac{m\langle v^2 \rangle}{3V} = \frac{mc^2}{3V}$$

$$\underline{\underline{P = \frac{Nmc^2}{3V}}}$$



Střední kvadratická rychlost

$$P = \frac{Nmc^2}{3V} \Rightarrow c^2 = \frac{3PV}{m}$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{m\langle v^2 \rangle}{2} \Rightarrow c^2 = \frac{2\langle E_k \rangle}{m}$$

$$pV = \frac{2}{3} N \langle E_k \rangle = NkT$$

$$\langle E_k \rangle = \frac{3}{2} kT$$

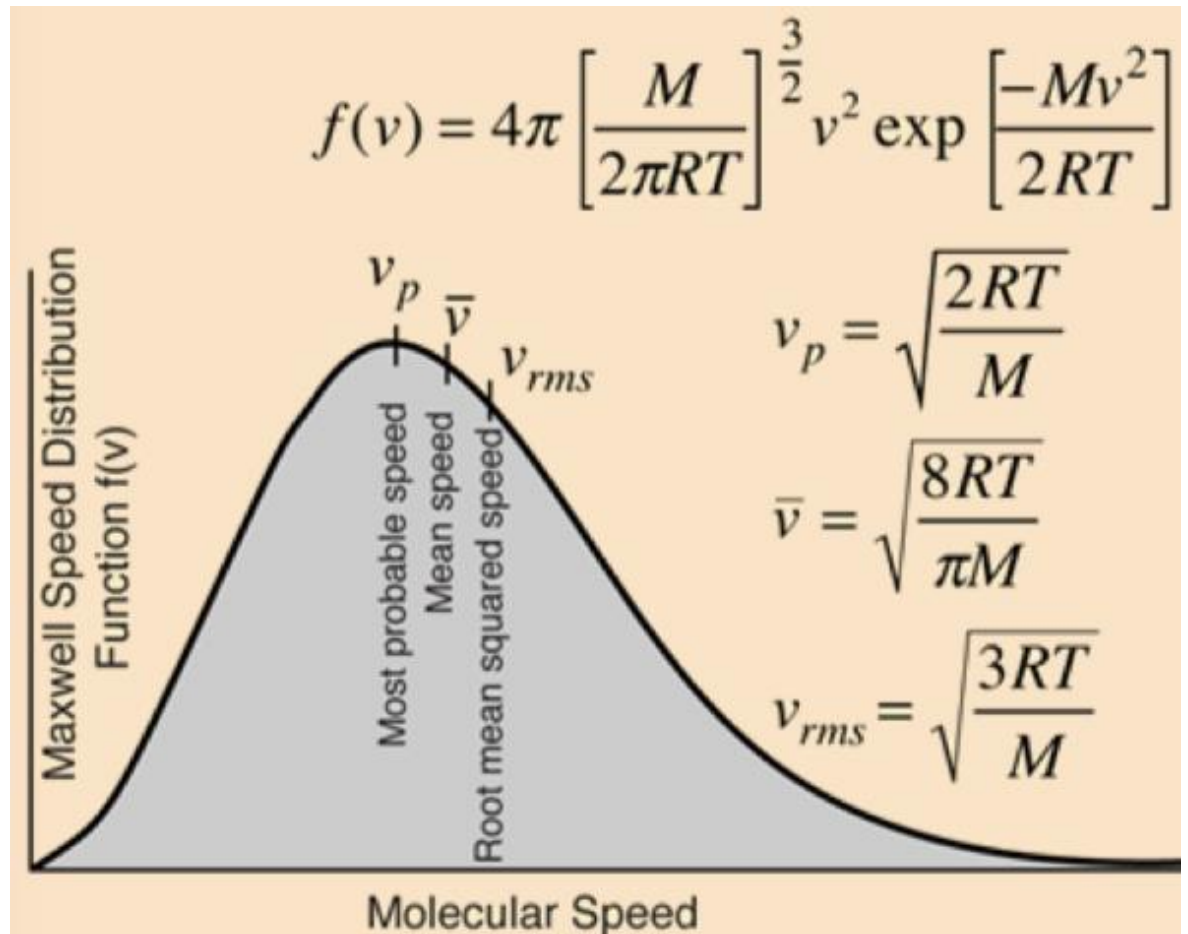
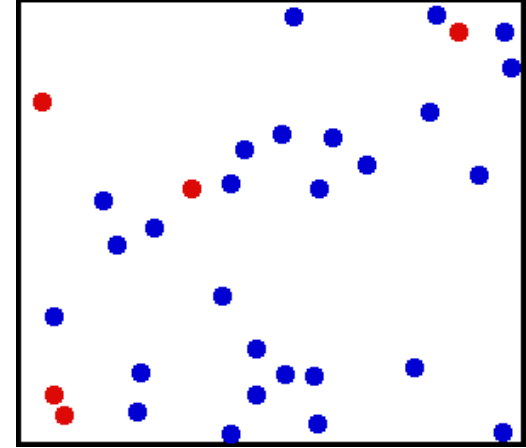
$$c = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

- Ze vztahů pro tlak a pro stavovou rovnici ideálního plynu =>
- Kinetická **energie**(E_k) i střední kvadratická **rychlost** (c) závisí na **teplotě**.

Maxwellova distribuce rychlostí

- rychlost (velikost i směr) jednotlivých molekul se neustále mění,
- ALE **rozdělení rychlostí na čas nezávisí**,
- rychlost pohybu v trojrozměrném (3D) prostoru lze rozložit na 3 **translační** složky podle os x, y, z
- Maxwell (1860):

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{Mv^2}{2RT}}$$



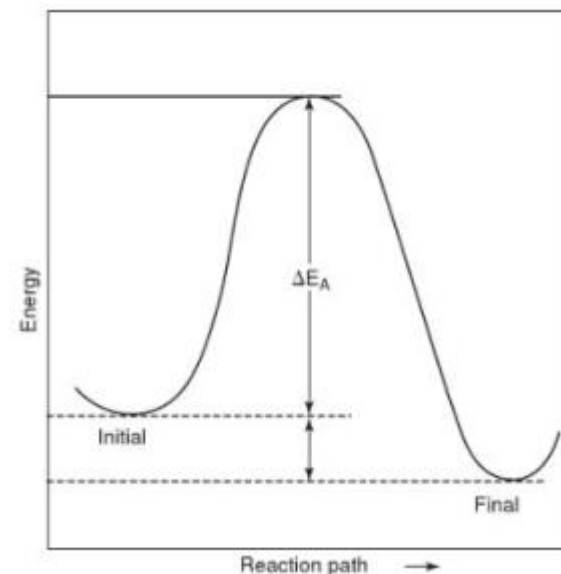
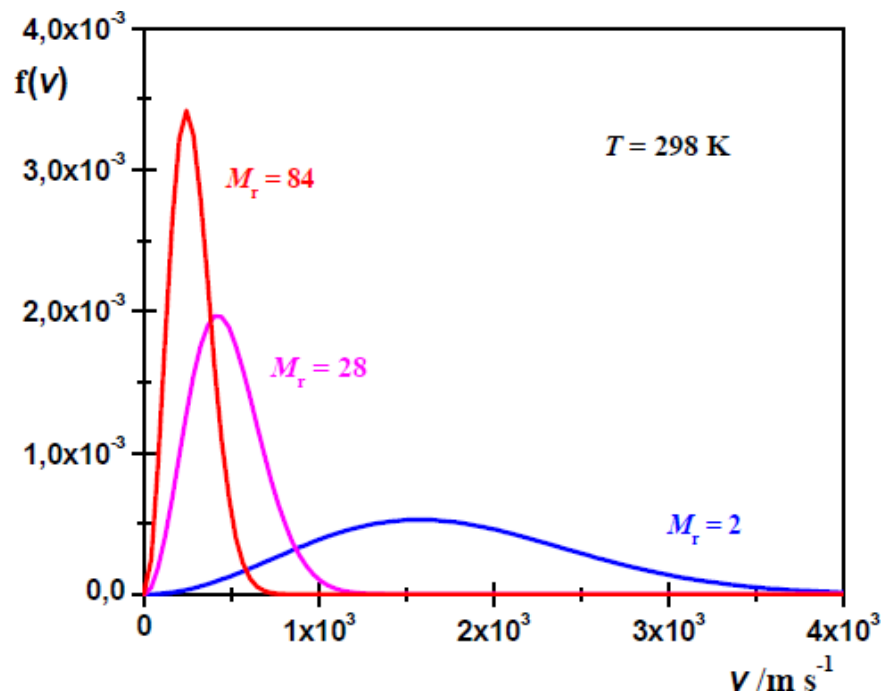
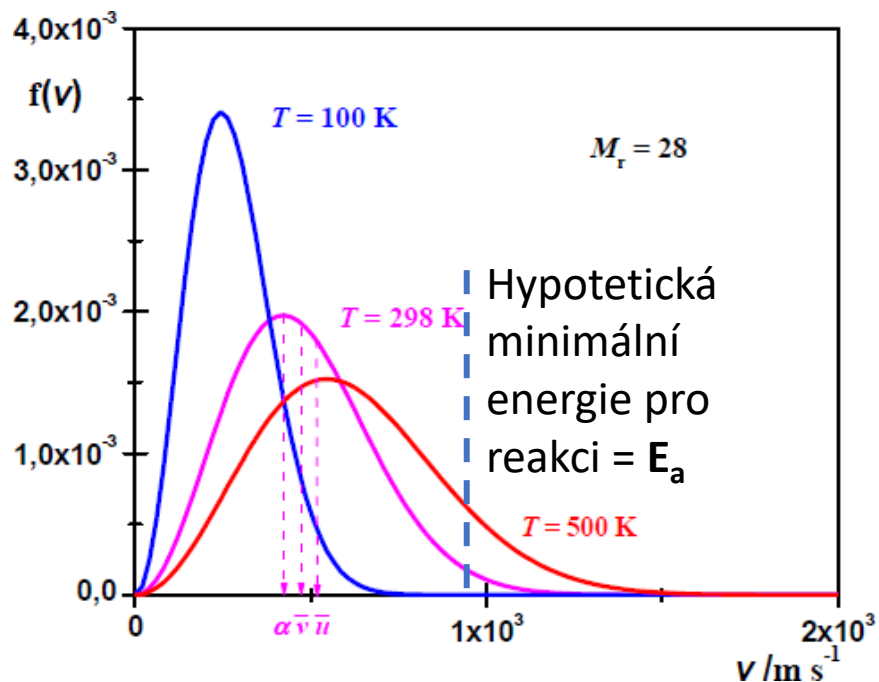
Maxwellova distribuce rychlostí

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

$$f(E_k) = 2\sqrt{\frac{E_k}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right)$$

dle T

dle M_r



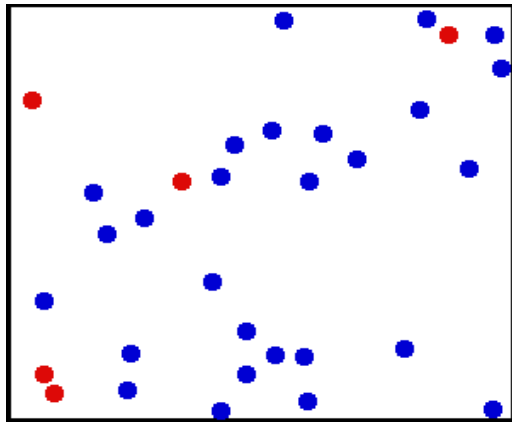
$\uparrow$ rychlost plynu $\sim \uparrow T$ nebo $\downarrow M_r$

$\sim$ překonání energetické bariéry pro reakci

Energetický průběh reakce

Ideální plyn

- hypotetický systém, zjednodušený model
- soustava částic se **zanedbatelným vlastním objemem** (lze stlačit na nulový objem)
- **Bez interakcí** mezi částicemi plynu jen pružné srážky



- 1834 – Clapeyron, zahrnuje výsledky zkoumání Boylea, Gay-Lussaca a Avogadra, popř. Charlese



Louis Joseph
Gay-Lussac
(1778-1850)



Jacques Alexandre
Cesar Charles
(1746-1823)

$$V \propto T$$



Amedeo Avogadro
(1776-1856)

$$V \propto N$$



Robert Boyle
(1627-1691)

$$p \propto V^{-1}$$

Zákony ideálního plynu

- **Boyle-Mariottův zákon** – vztah mezi objemem a tlakem plynu při konstantní teplotě (izotermický děj)

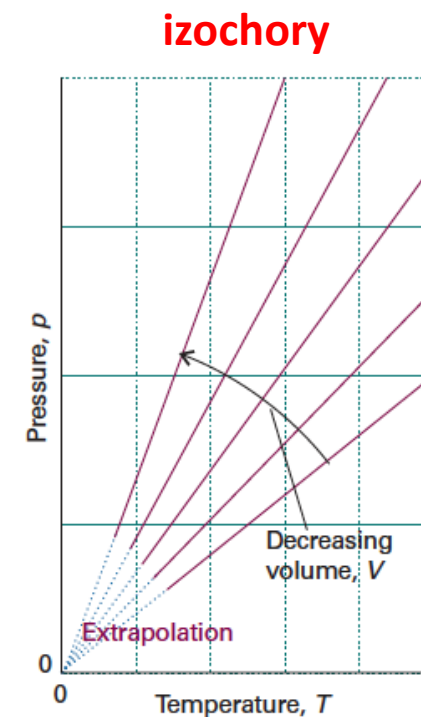
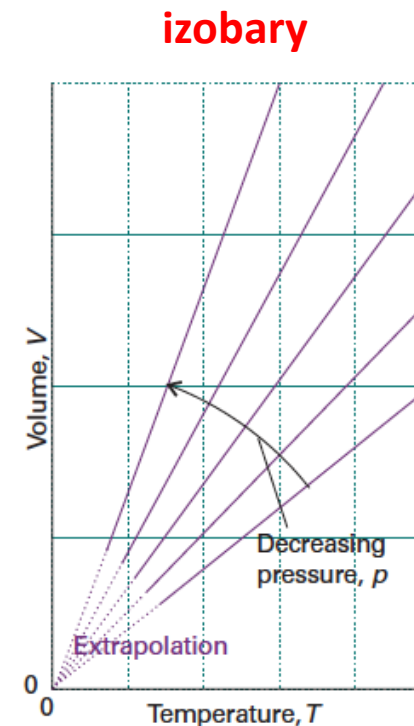
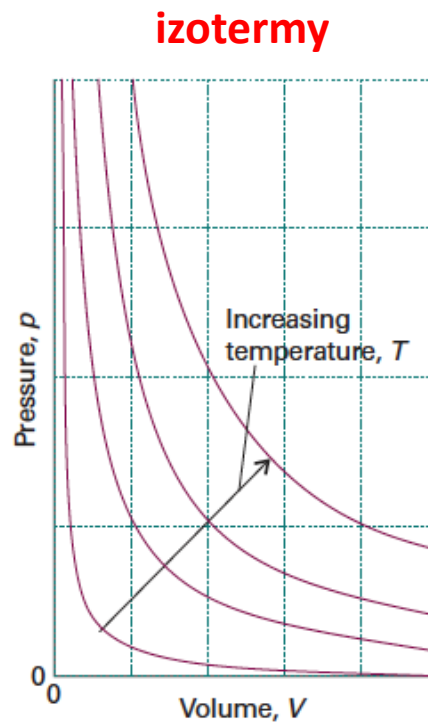
$$pV = \textit{konst.}$$

- **Gay-Lussacův zákon** – vztah mezi teplotou a objemem plynu při stálém tlaku (izobarický děj)

$$\frac{V}{T} = \textit{konst.}$$

- **Charlesův zákon** – tlak plynu je přímo úměrný jeho termodynamické teplotě (izochorický děj)

$$\frac{p}{T} = \textit{konst.}$$



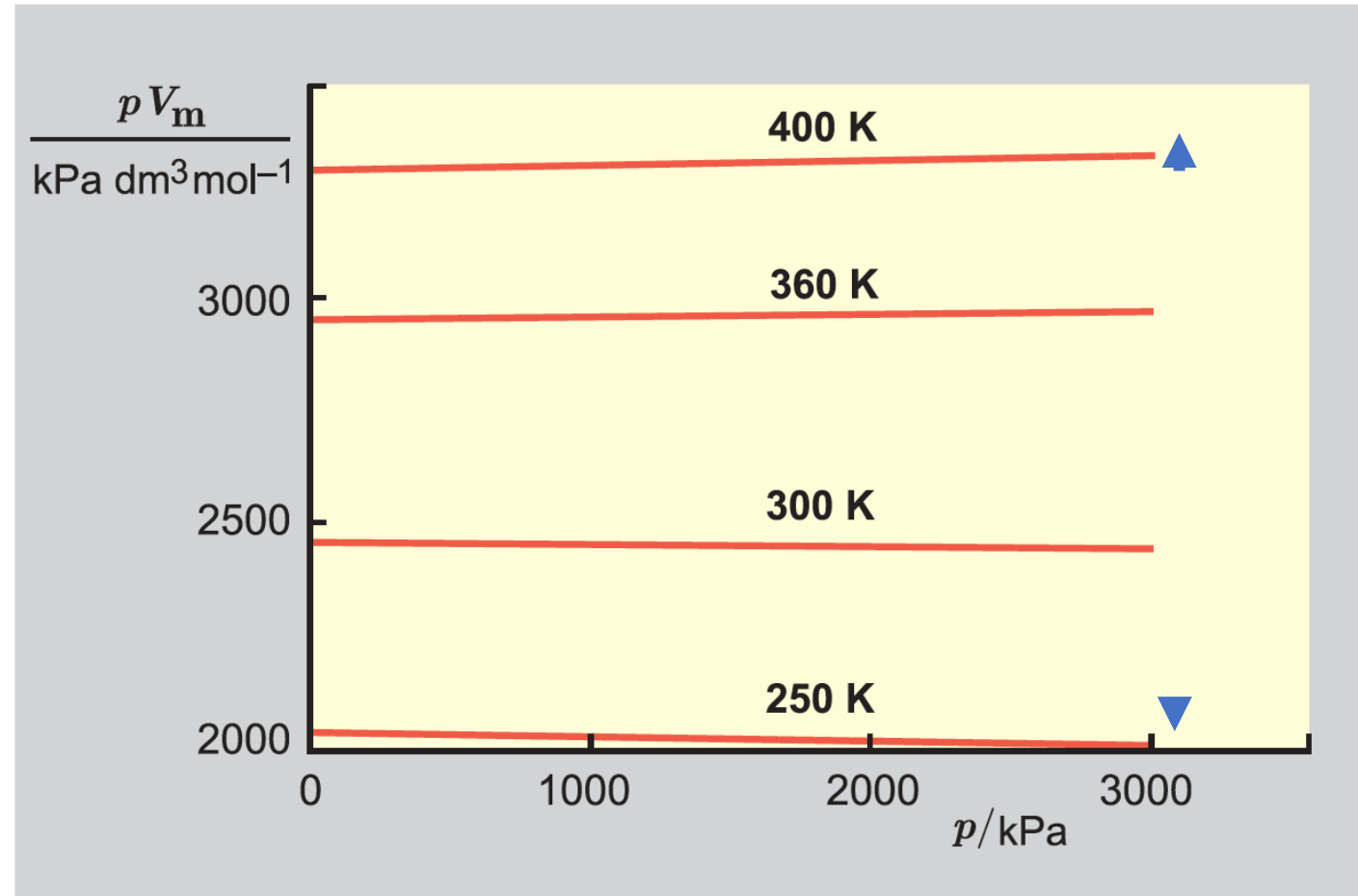
Stavová rovnice ideálního plynu

$$p V = n R T$$

R - univerzální plynová konstanta

$$R = k_B \cdot N_A = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Platnost rovnice ideálního plynu



Obr. 2.3: Závislost pV_m na p u dusíku pro několik teplot. Při teplotách 300 až 360 K je Boyleův zákon splněn v širokém rozsahu tlaků

Daltonův zákon míšení nereagujících plynů

$$pV_S = (n_A + n_B + n_C + \dots)RT$$

V_S ... objem plynné směsi; p ...celkový tlak soustavy

Podělením rovnice V_S dostaneme:

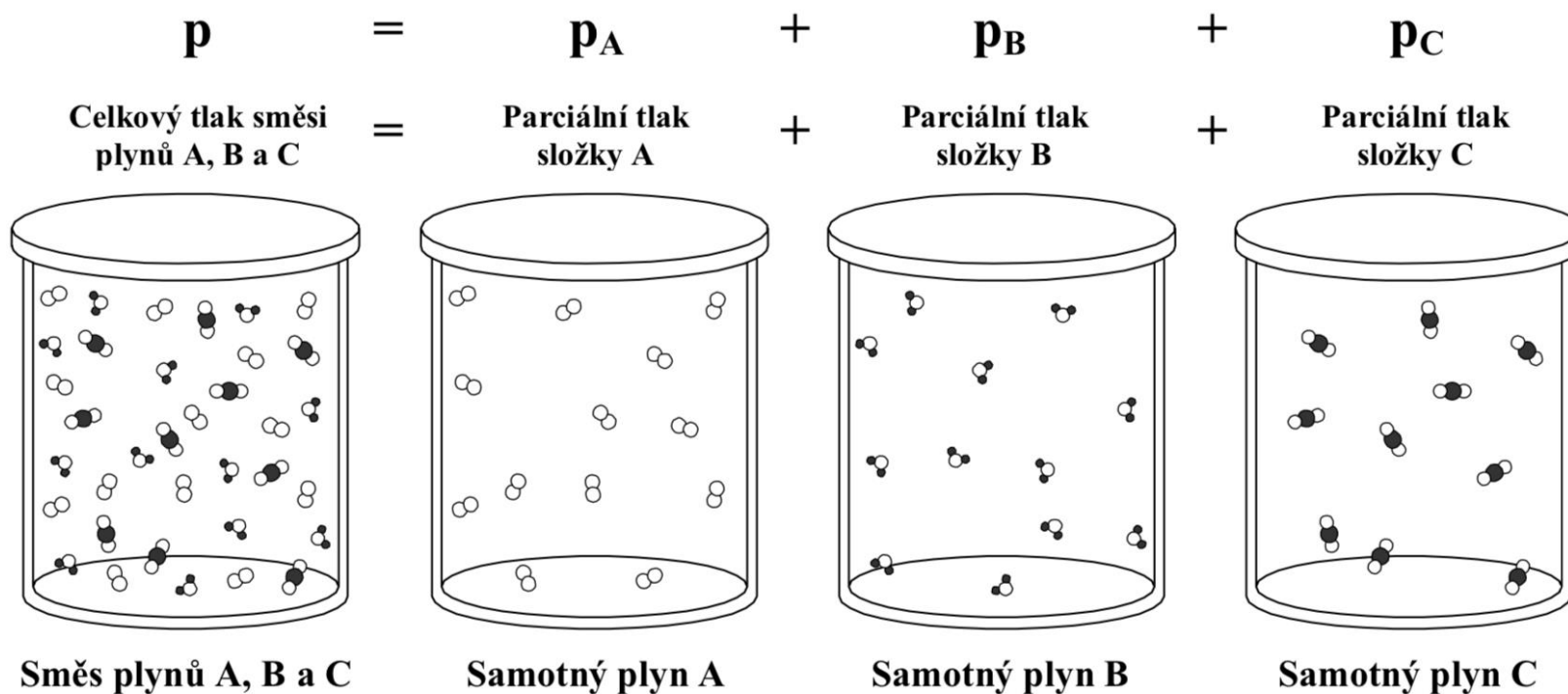
$$P = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots)RT}{V_S} = \underbrace{\frac{n_A RT}{V_S}}_{p_A} + \underbrace{\frac{n_B RT}{V_S}}_{p_B} + \underbrace{\frac{n_C RT}{V_S}}_{p_C} + \dots$$

Daltonův zákon – celkový tlak plynné směsi je dán součtem parciálních tlaků všech jejích složek

$$p = p_A + p_B + p_C + \dots + p_n$$

Parciální tlaky

Parciální tlak složky plyné směsi je tlak, který by tato složka měla, kdyby sama vyplňovala celý objem směsi



je přímo úměrný **molárnímu** zlomku plyné složky ve směsi: $p_A = x_A p$



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Reálný plyn

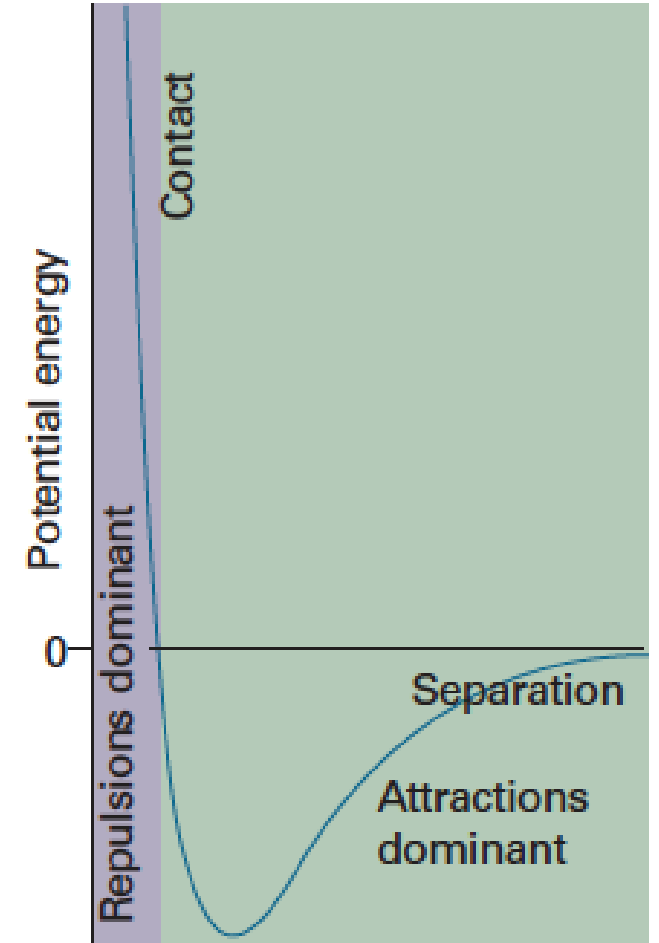
Když si nevystačíme s ideálním plynem

Reálný plyn

- Konečně stlačitelný (objem samotných molekul, kondenzace)
- Mezi částicemi působí mezimolekulové interakce
 - přitažlivé působí na delší vzdálenosti,
 - odpuzivé na kratší
- za vysokých tlaků, nízkých teplot – více se uplatňují mezimolekulové síly
- **kompresibilitní faktor** (z) – míra odchylky od ideálního chování

$$pV_m = zRT$$

pro IP: $z = 1$

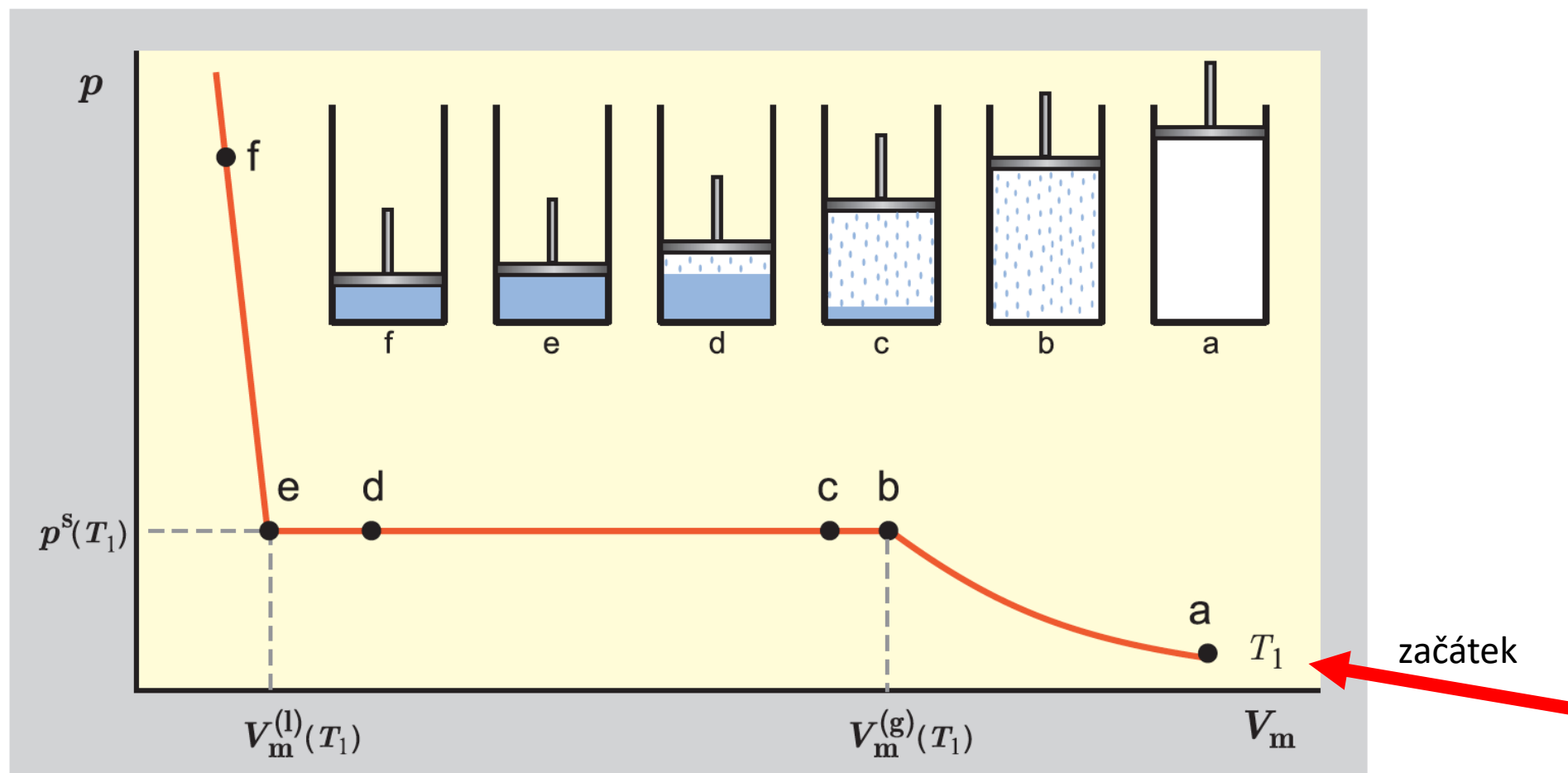


van der Waalsova stavová rovnice

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

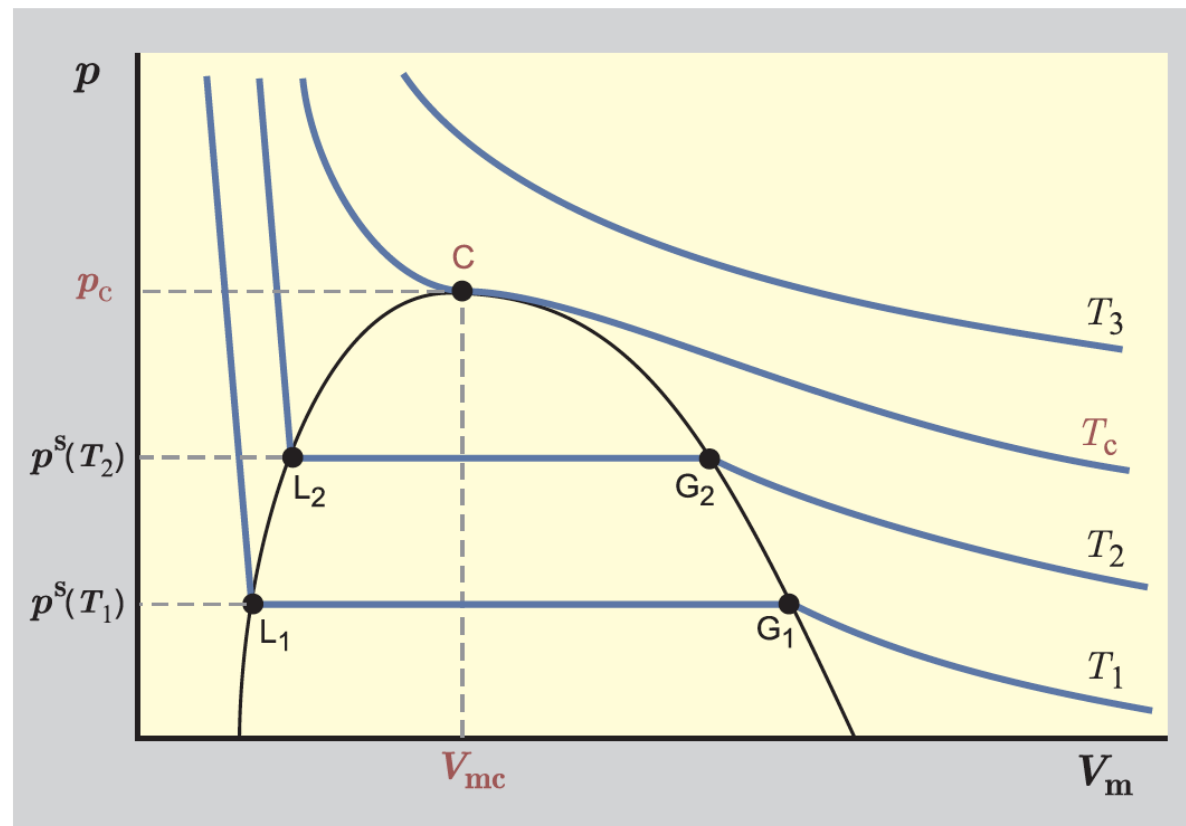
- a, b korekční veličiny, pro daný plyn konstantní, pro různé plyny různé
- člen $\frac{n^2 a}{V^2}$... **korekce na vliv *přitažlivých sil***, v důsl. přitažlivých sil je tlak, který naměříme na stěně systému menší než u IP
- člen nb ... **korekce na vlastní objem molekul**, prostor příslušející jednomu molu plynu je zmenšený o tzv. vyloučený objem

Kondenzace plynů



Obr. 2.9: Izotermické stlačování ve válci s pohyblivým pístem

Kondenzace plynů II

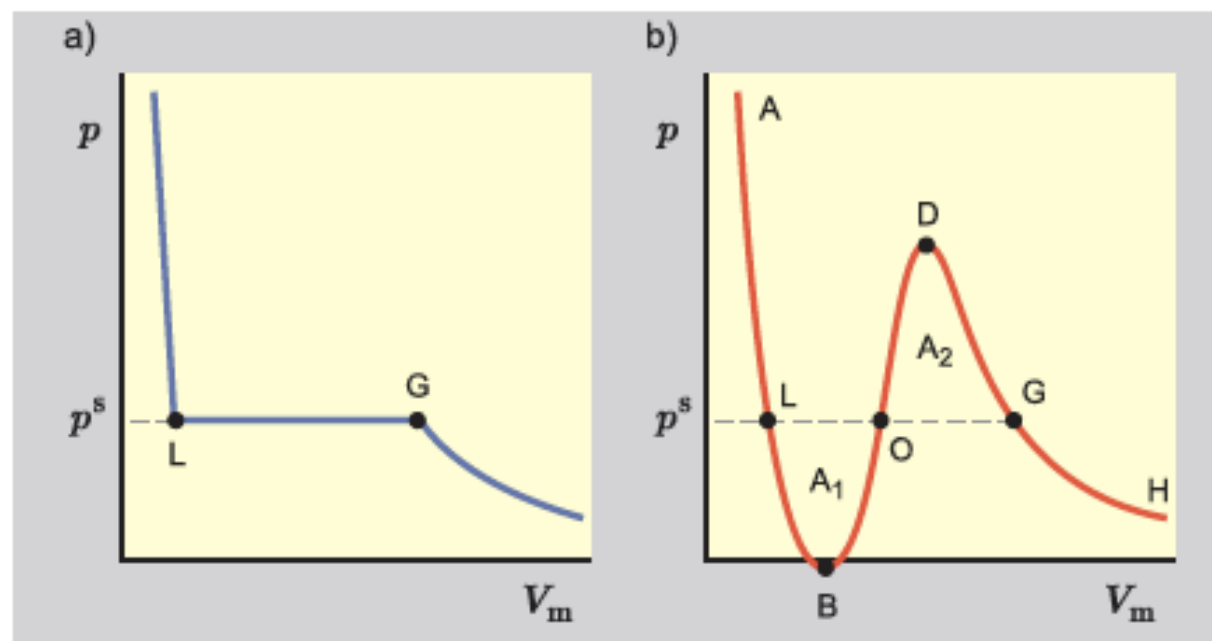


Obr. 2.10: Opakování pokusu z obr. 2.9 při několika teplotách

C – **kritický bod** (T_c , p_c , V_{mc})

- plyn může být zkapalněn zvyšováním tlaku pouze tehdy, je-li jeho teplota rovna kritické nebo nižší

Kondenzace plynů III



Obr. 2.15: Průběh podkritické izotermy: a) naměřený experimentálně u reálné látky, b) popsáný van der Waalsovou rovnicí

- izotermy RP (popsané van der Waalsovou rovnicí) – komplikovanější průběh než u IP
- popis metastabilních stavů:
 - **přehřátá kapalina** (za konst. p dosáhneme vyšší teploty než odpovídá teplotě varu, utajený var)
 - **přesycená pára** – pára při vyšším tlaku než je tlak nasycených par

Daltonův zákon a objemová kontrakce

- **Daltonův zákon**

- ideální plyny!
- součet parciálních tlaků všech složek se rovná celkovému tlaku směsi plynu.

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

- **Objemová kontrakce - vliv interakcí = potenciální energie**

- reálné plyny
(interakce)

$$p \neq p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n$$

- kapaliny
(rozdílné objemy molekul)

$$V_{kap} \neq V_{m1} \cdot n_1 + V_{m2} \cdot n_2$$



Univerzita Palackého
v Olomouci



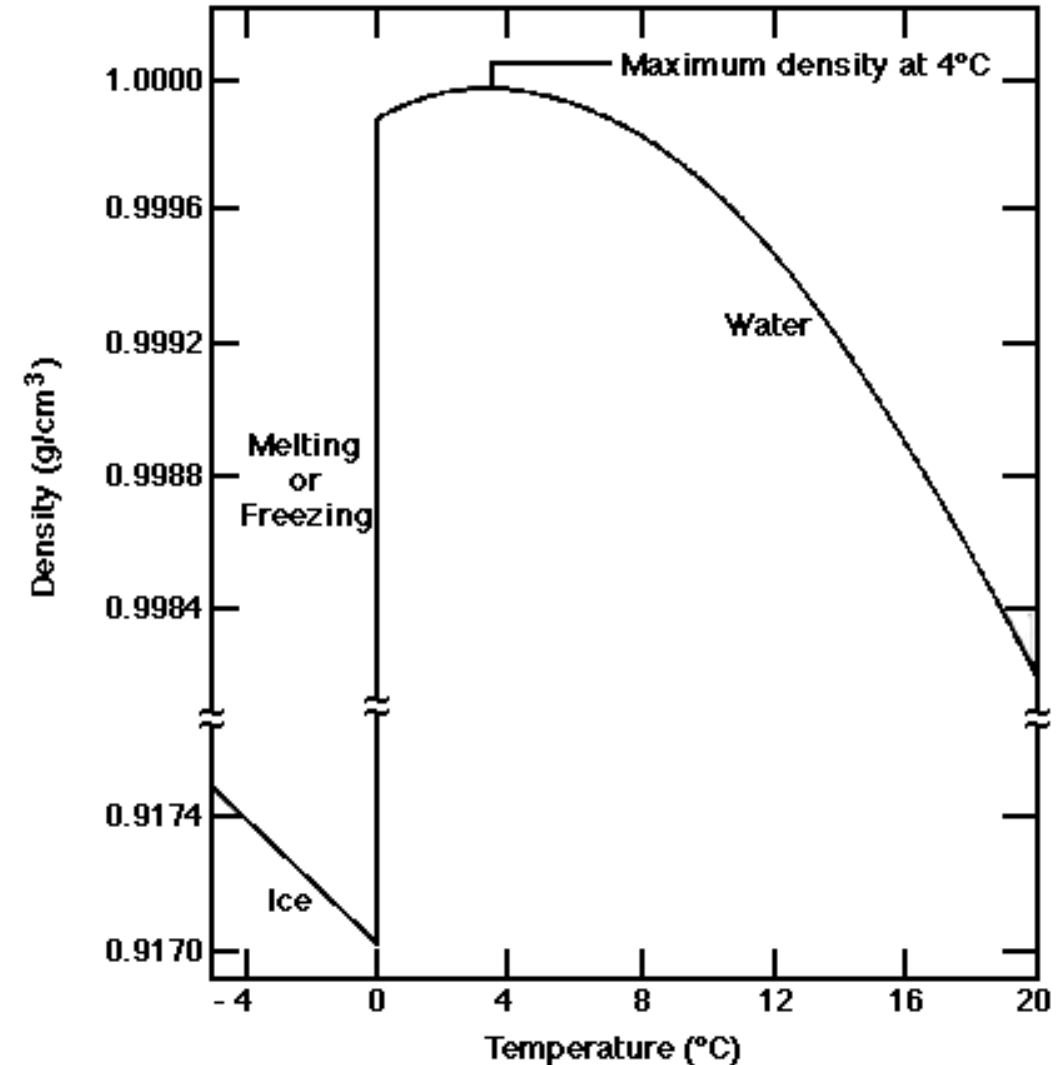
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Kapalina

Když se atomy přitahují víc, než odpuzují...

Kapaliny

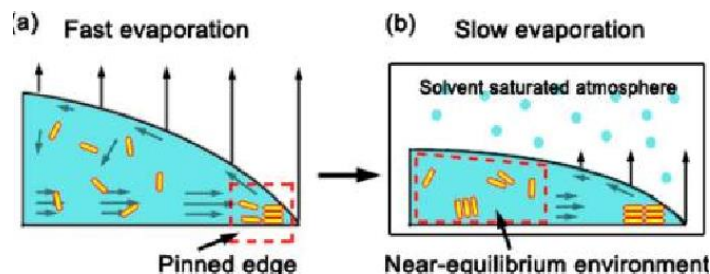
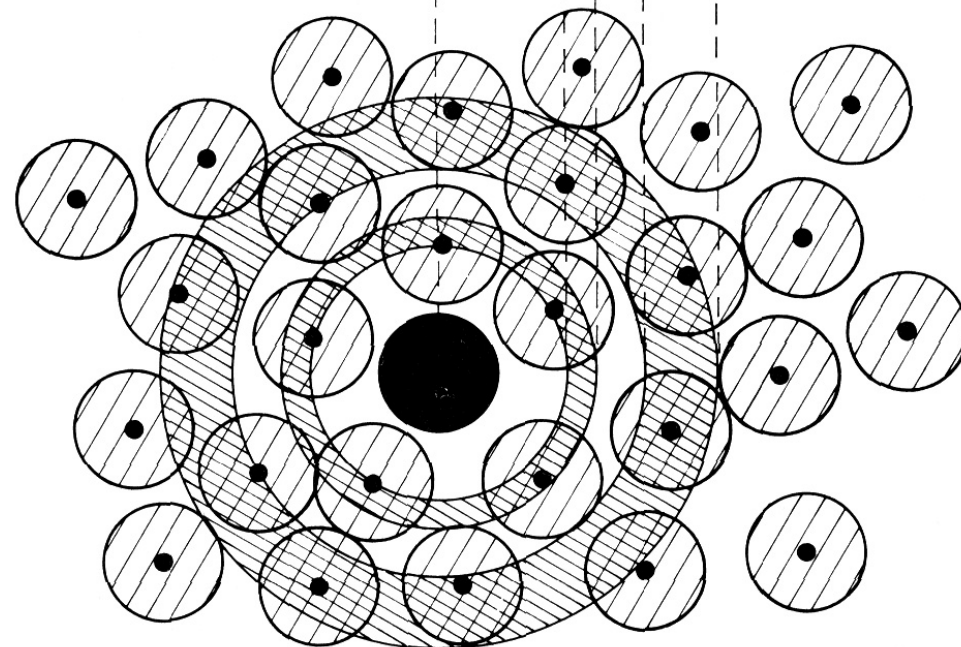
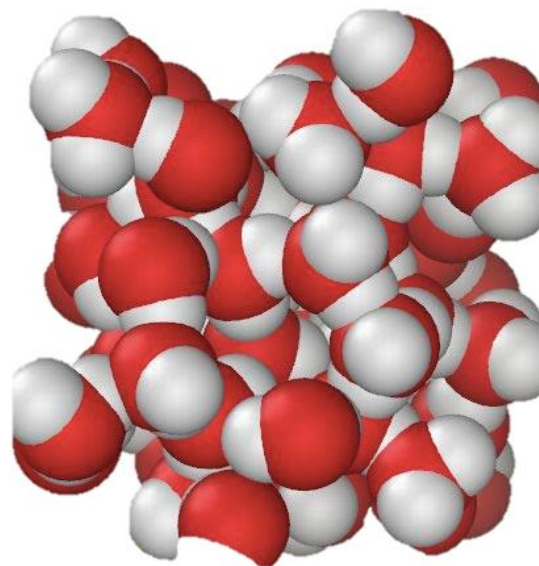
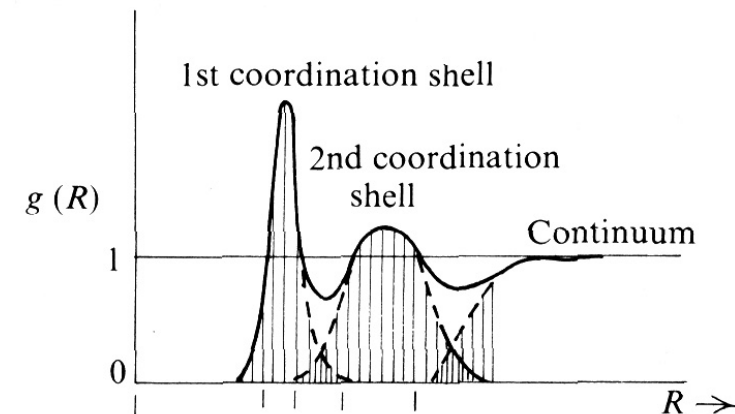
- Nemají pevný tvar
- Jsou téměř nestlačitelné
- Hovoříme o kondenzované fázi
- Jednotlivé entity (např. molekuly) se přemísťují – difúze
- Nemají pravidelnou vnitřní strukturu
~1000krát větší hustota než plyny



Density of water (and ice) as a function of temperature. Note maximum density of water at 4°C. (Data from Pauling 1953 and Hutchinson 1957: 204.)

Struktura kapalin

- Vnitřní struktura je proměnlivá, ale dá se popsat pomocí **radiální distribuční funkce – RDF**
- **Povrchové napětí - σ**



Transportní vlastnosti - Tok

- Tok
 - veličina popisující průtok vlastnosti látky dělený obsahem plochy průchodu a času
- Příklady lineárních fenomenologických zákonů:
 - Difúze - přenos hmoty - koncentrační gradient
 - Vedení tepla – přenos energie - gradient teplot
 - Viskozita – přenos hybnosti - gradient rychlosti

$$\mathbf{J}_i = \sum_j L_{ij} \mathbf{X}_{ij}$$

tok i -té fyz. veličiny

fenomenologické koeficienty

j -tá termodynamická síla
(gradient term. veličin)

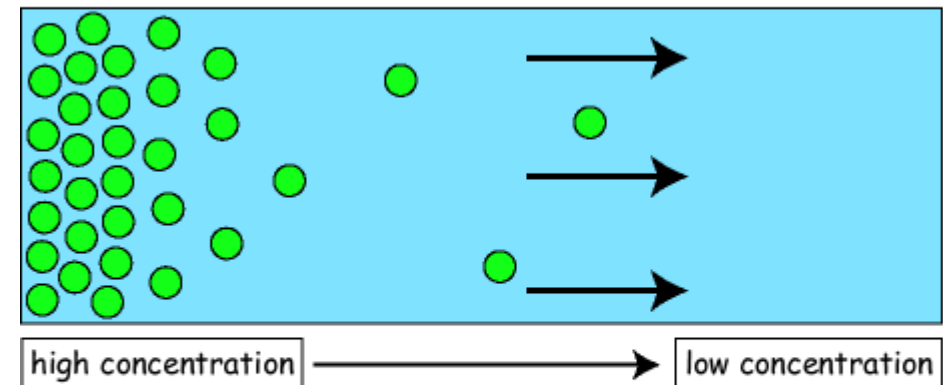
Difuze

- 1. Fickův zákon
 - D – difuzní koeficient

$$J_m = -D \frac{dc}{dx}$$



Diffusion



● solute

Solute transport is from the left to the right; movement of the solutes is due to the concentration gradient (dC/dx).

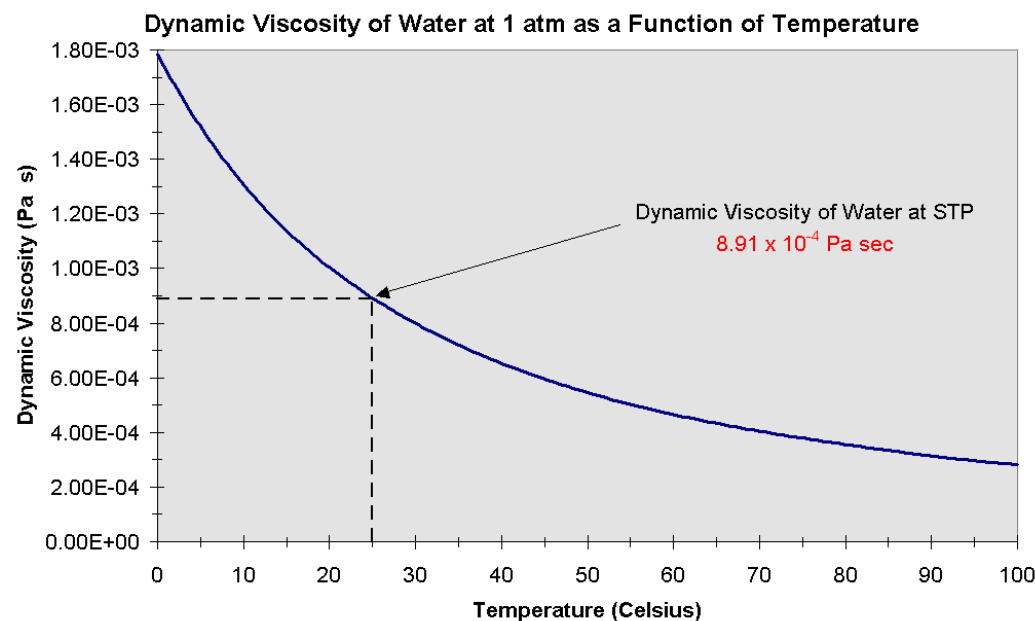
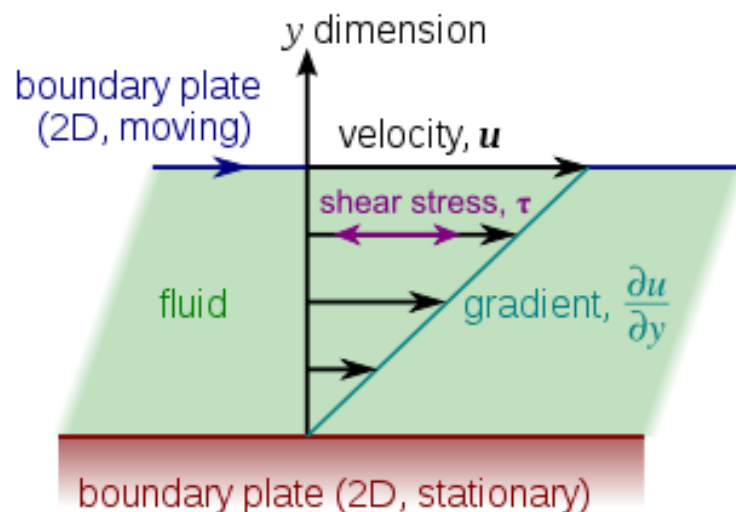
Viskozita

$$J_x = -\eta \frac{du_x}{dy}$$

- η je koeficient viskozity

- Viskozita závisí na teplotě,
 E_A aktivační energie
viskozního toku,
 R univerzální plyn. konstanta

$$\eta \propto e^{E_A/RT}$$



Ubbelohdeho viskozimetr



rheometr



Univerzita Palackého
v Olomouci



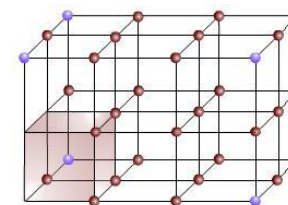
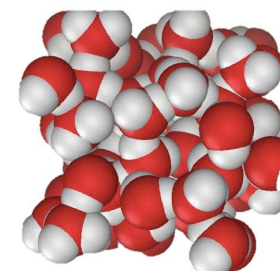
KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Pevné látky

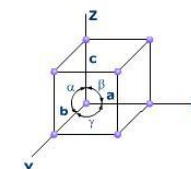
Když převáží interakce nad pohybem

Pevné látky

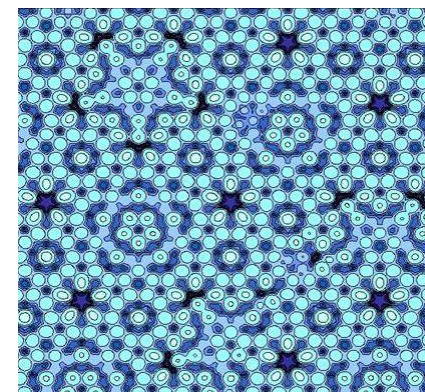
- Mají stálý tvar – interakce drží atomy na místě (ale nebrání jim v pohybu kolem rovnovážných poloh)
- Amorfní
 - Hranice kapalina/amorfní látka není ostrá
 - sklo, asphalt
- Krystalické
 - Mají periodickou vnitřní strukturu
 - kvazikrystaly
 - Uspořádaná struktura ale ne periodická
 - Postrádá translační symetrii



Representation of space lattice and unit cell

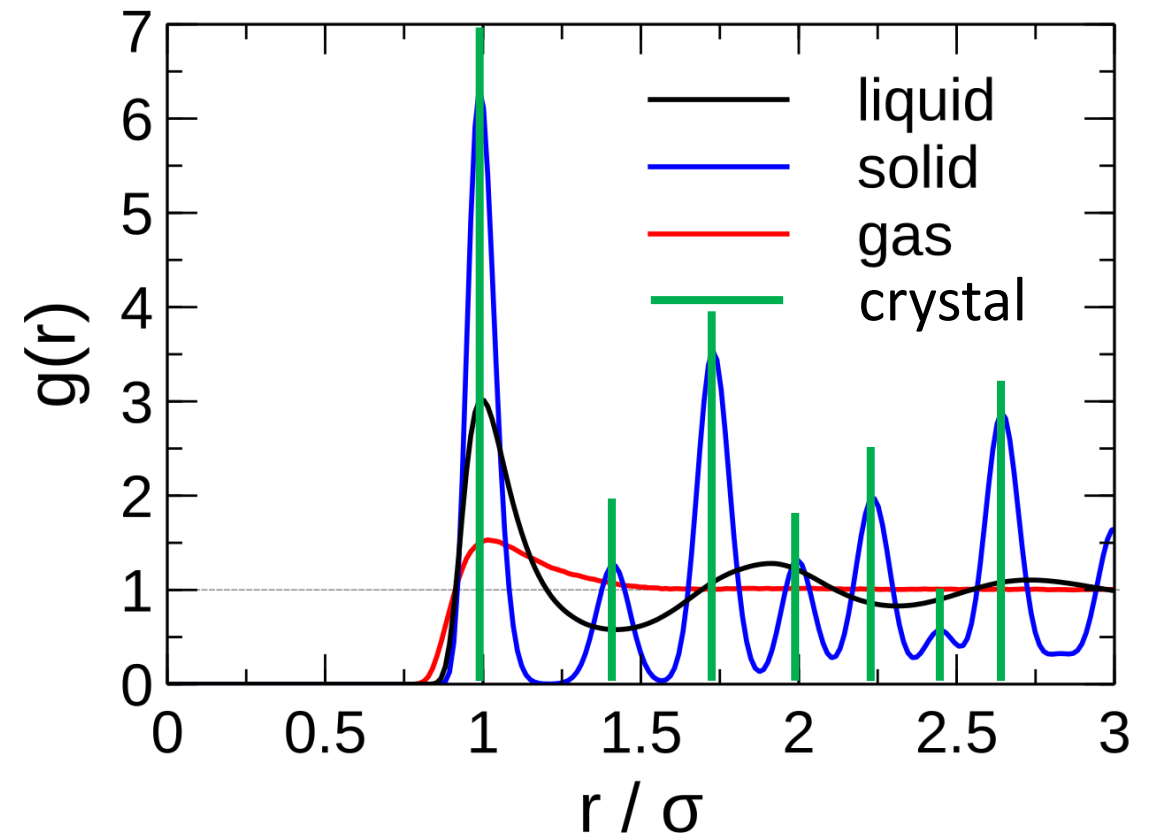
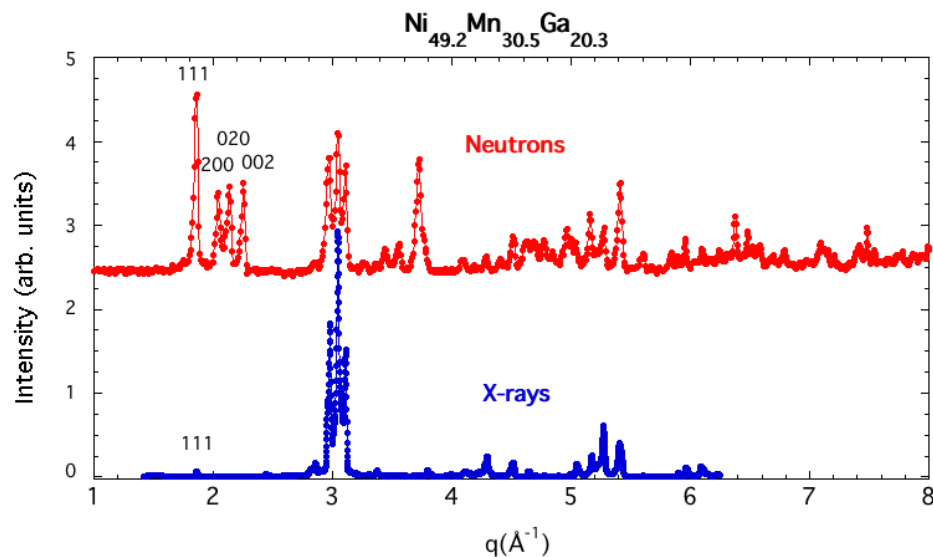


Representation of dimensions of a unit cell

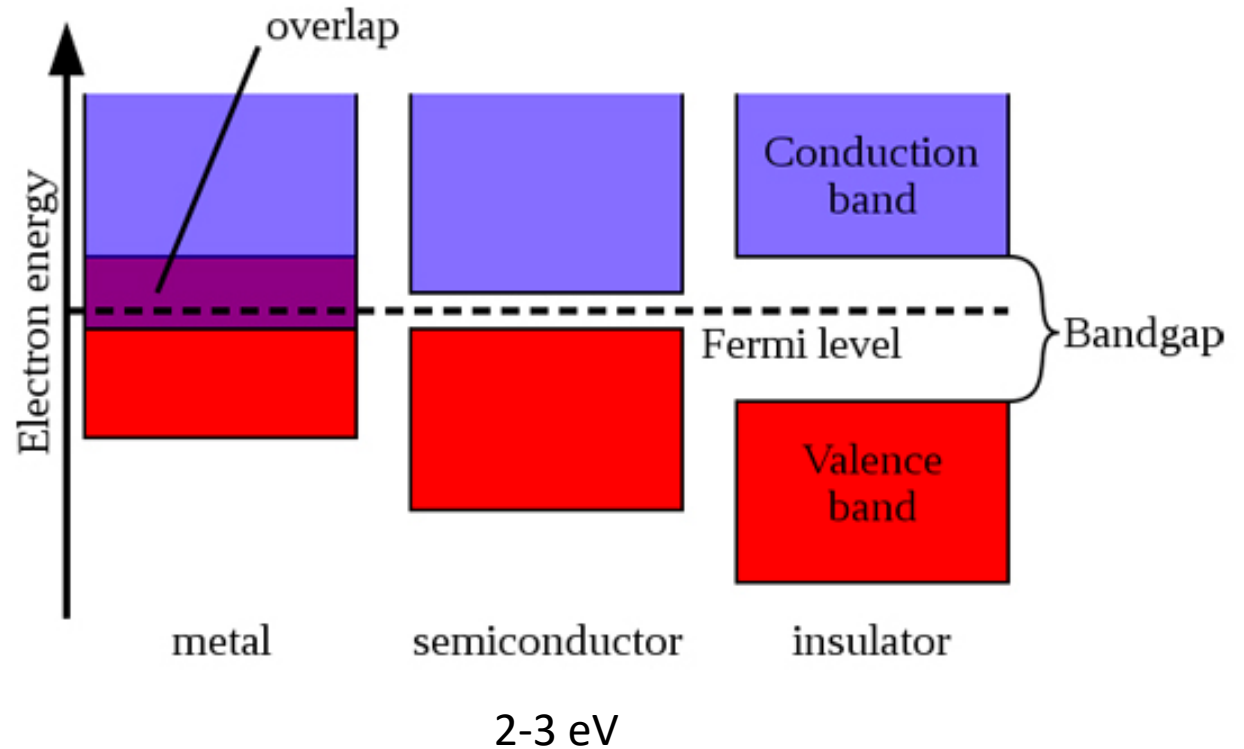
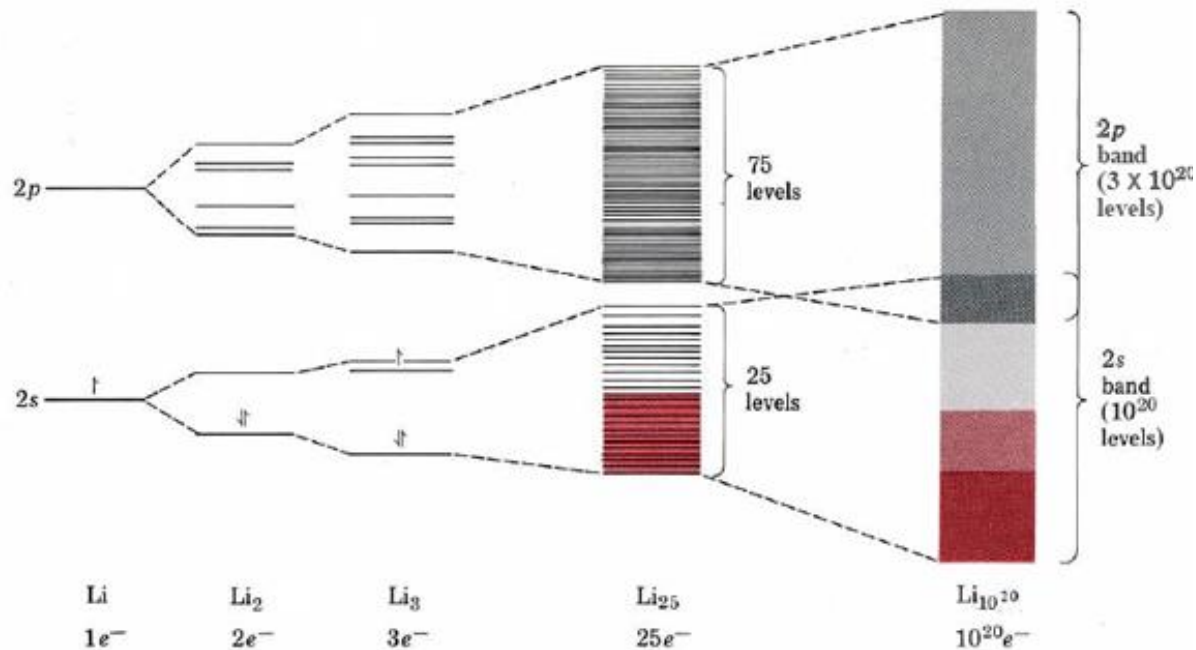


Radiální distribuční funkce

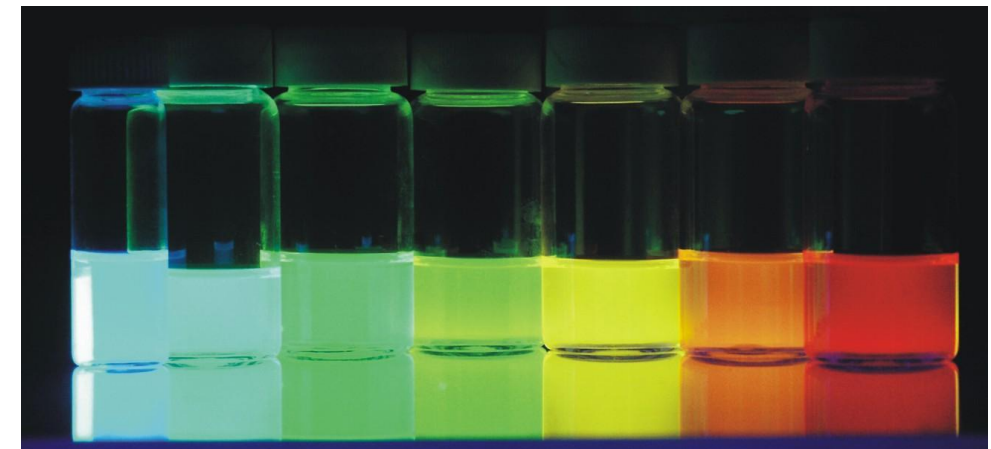
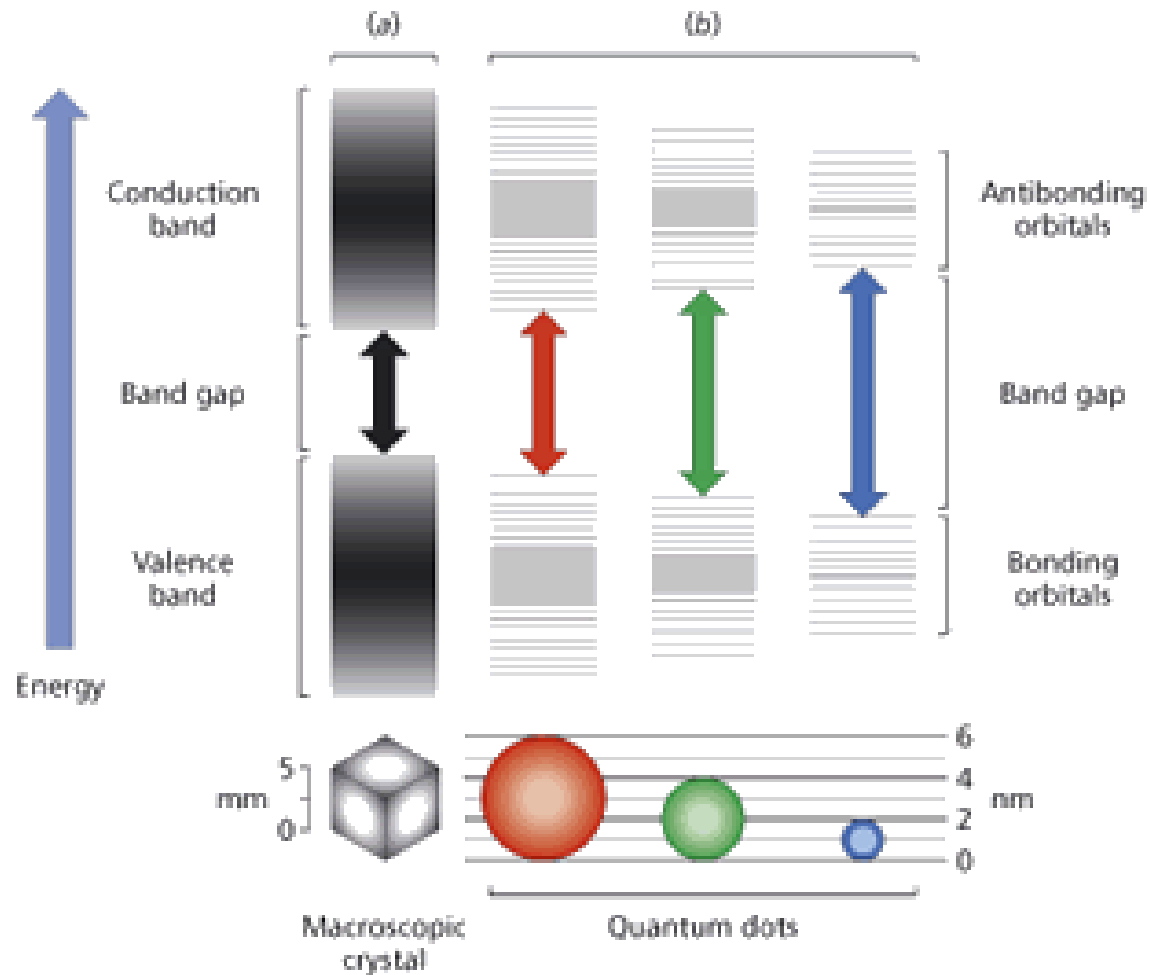
- Ukazuje uspořádanost struktury kolem jednotlivých částic
- Lze získat simulací, nebo difrakcí (rentgenovou - XRD, nebo neutronovou difrakcí)



Elektronová struktura pevných látek – pásová struktura



Kvantové tečky



2.3 $\longrightarrow$ 5.5
Size (nanometers)

© Copyright 2004, Benoit Dubertret

Shrnutí

- Soustava popisuje systém a okolí pomocí stavových veličin
- Stav lze měnit termodynamickými ději
- Složky hmoty může nabývat vícero skupenství (fází)
 - Plazma
 - Plyn (ideální vz reálný)
 - Kapaliny
 - Pevné látky

Teorém korespondujících stavů

redukové veličiny:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

“Mají-li dvě látky, ať už v plynném nebo kapalném stavu, stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak, mají i stejný redukovaný objem.”

“Mají-li látky stejnou redukovanou teplotu a redukovaný tlak (nebo redukovanou teplotu a redukovaný objem), mají i stejný kompresibilní faktor.”