



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Fyzikální chemie 1 KFC/FC1

9. Extra – fázové rovnováhy a fotochemie

Karel Berka

Osnova

- Zápočet a zkouška
- Přehled fyzikální chemie 1
- Poptávané příklady
 - Fázové chování kopolymerů
 - UV resiny pro 3D tisk



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Zápočet a zkouška

Zápočet a zkouška

- **Zápočet**

- V zápočtovém týdnu místo přednášky **předtermín zápočtu** (nezapočítává se jako termín)
- 5 příkladů z různých částí fyzikální chemie – podobné těm ze seminářů
- 75 % ze zápočtového testu
- **Další termíny** budou vypisovány ve STAGu v rozmezí cca 1x týdně.
Hlásit se můžete ke kterémukoliv vyučujícímu, bez ohledu na to, u koho jste absolvovali seminář.

- **Zkouška**

- Krátký (online) test na rozřazení
- Ústní zkouška - 3 otázky vycházející z testu hodnocené A-F, z nichž se spočítá medián (z libovolné otázky F = opakování termínu)
- **Předtermín** – v zápočtovém týdnu
- **Další termíny** budou vypisovány ve STAGu v rozmezí cca 1x týdně, většinou den po zápočtu.



Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přehled fyzikální chemie

Přehled fyzikální chemie I

- Struktura hmoty
- Interakce hmoty se zářením
- Soubory atomů – plyny, kapaliny, pevné látky
- Termodynamika
- Rovnováhy
- Chemická kinetika

Struktura hmoty

- **Hmota** a **záření** jsou sestaveny z elementárních částic a interagují spolu silovými interakcemi prostřednictvím polí
- **Atom** je tvořen atomovým jádrem a elektronovým obalem
- **Elektronový obal** je tvořen atomovými orbitaly
- Atomy v rámci periodické tabulky se od sebe vzájemně liší
 - složením jádra, počtem elektronů
- Rozdíly mezi vlastnostmi prvků vyplývají ze stavby elektronového obalu
- Atomy do molekul spojují **chemické vazby**

Interakce záření s hmotou

- **Záření** je tvořeno fotony
 - Částice (kvantovaná energie)
 - Vlny (frekvence)
- Látka se zářením interaguje v rámci **přechodů mezi** diskrétními elektronovými **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
 - 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

Soubory atomů

- **Soustava** popisuje **system** a **okolí** pomocí stavových veličin $p V = n R T$
- Stav lze měnit **termodynamickými ději**
- Složky hmoty může nabývat vícero **skupenství** (fází)
 - Plazma
 - Plyn (ideální vz reálný)
 - Kapaliny
 - Pevné látky

Termodynamické zákony

- **0. zákon TMD**

teplota

$$T_1 = T_2 \Leftrightarrow T_2 = T_3 \Rightarrow T_1 = T_3$$

- **1. zákon TMD**

zákon zachování energie

vnitřní energie

enthalpie,

termochemie

$$\Delta U = q + w$$

- **2. zákon TMD**

entropie

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

- **3. zákon TMD**

absolutní nula, standardní entropie

$$S = k \ln W$$

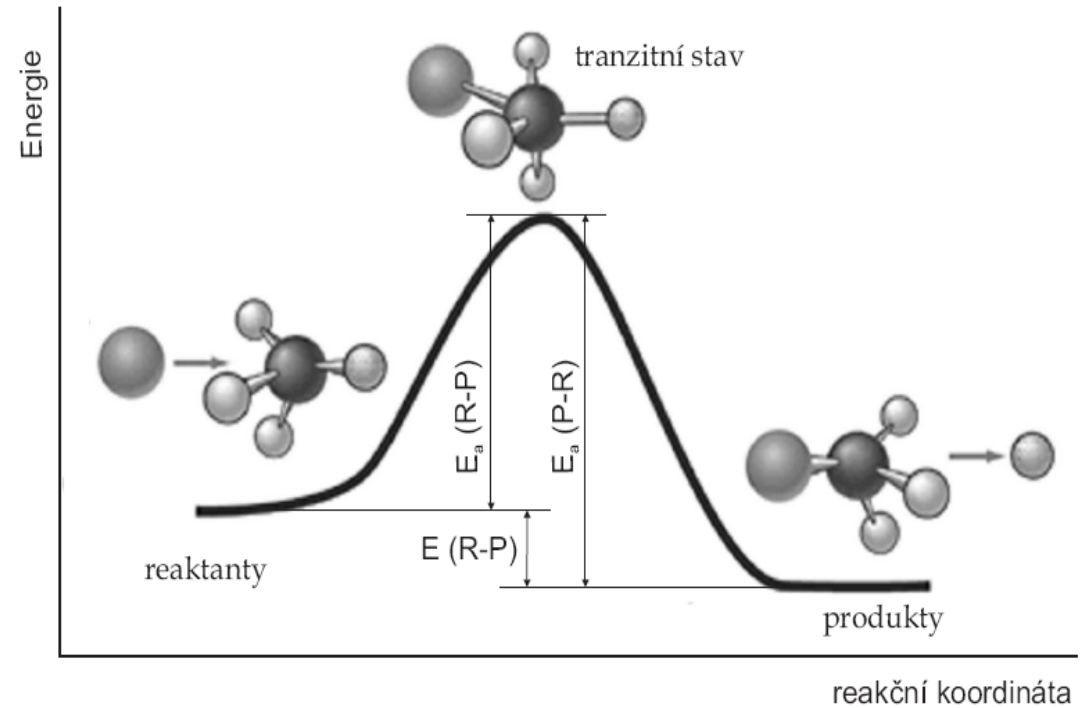
Termodynamika

- Termodynamické potenciály – **U, H, F, G**
- **Gibbsova** a Helmholtzova energie – max. (neobjemová) práce
 - **Vztah k entropii:**
 - $dG = dH - TdS$
 - $dF = dU - TdS$
- **Chemický potenciál a aktivita**

$$\mu_i = \mu_i^\ominus + RT \ln a_i$$

Rovnováhy

- **Chemické rovnováhy** $K = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$
 - Guldberg-Waagův zákon
 - Van't Hoffova reakční izoterma
 - Van't Hoffova reakční izobara
 - Reakční koordináta a hyperplocha potenciální energie
- **Fyzikálně chemické rovnováhy**
 - koligativní vlastnosti –
 - osmóza, snížení tenze par, ebulioskopie, kryoskopie
- **Fázové rovnováhy**
 - Gibbsův zákon fází -



$$F = C - P + 2$$

Chemická kinetika

- Rychlost reakce – kinetická rovnice: $v = -\frac{d[R]}{dt} = +\frac{d[P]}{dt} = k[R]^a$

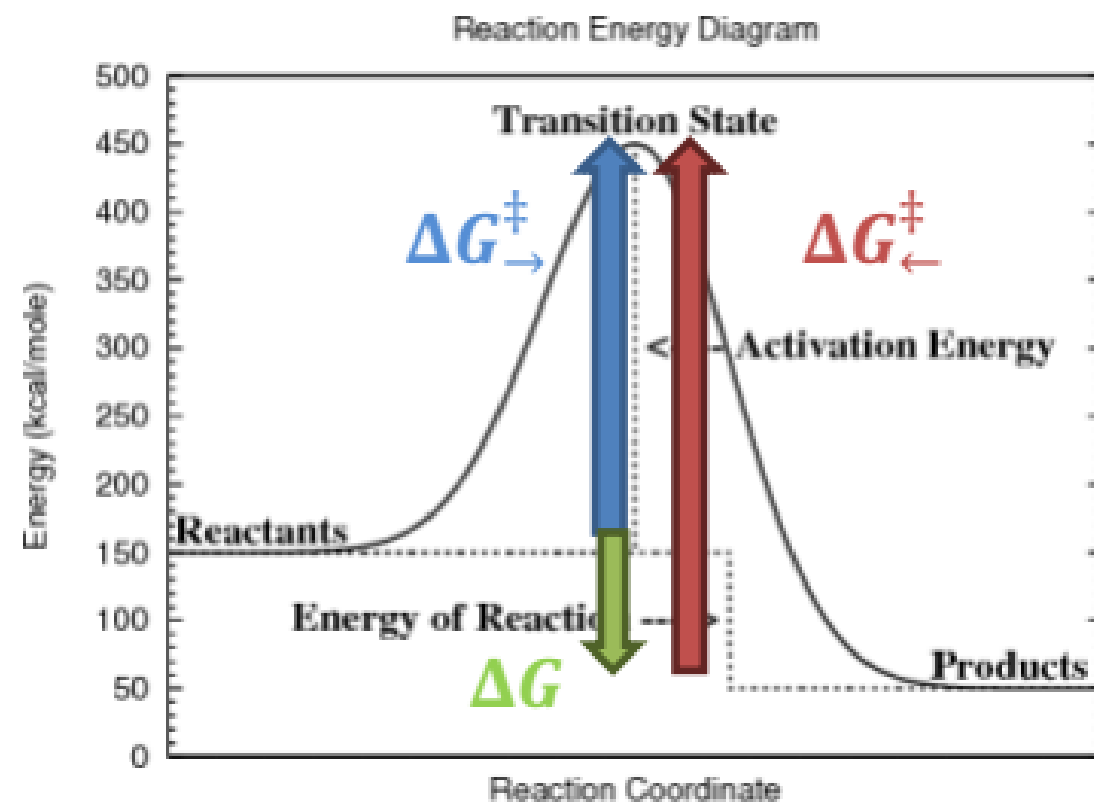
- Transitní stav a účinná srážka

- Arrheniova rovnice $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

- Eyringova rovnice $k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{c_B(t)}{c_A(t)} = K = \frac{[B]^b}{[A]^a} = \frac{k_1}{k_{-1}} = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

- Reakce 0., 1., 2. řádu
- Reakční mechanismus
- Katalýza





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Vyžádané příklady



Univerzita Palackého
v Olomouci

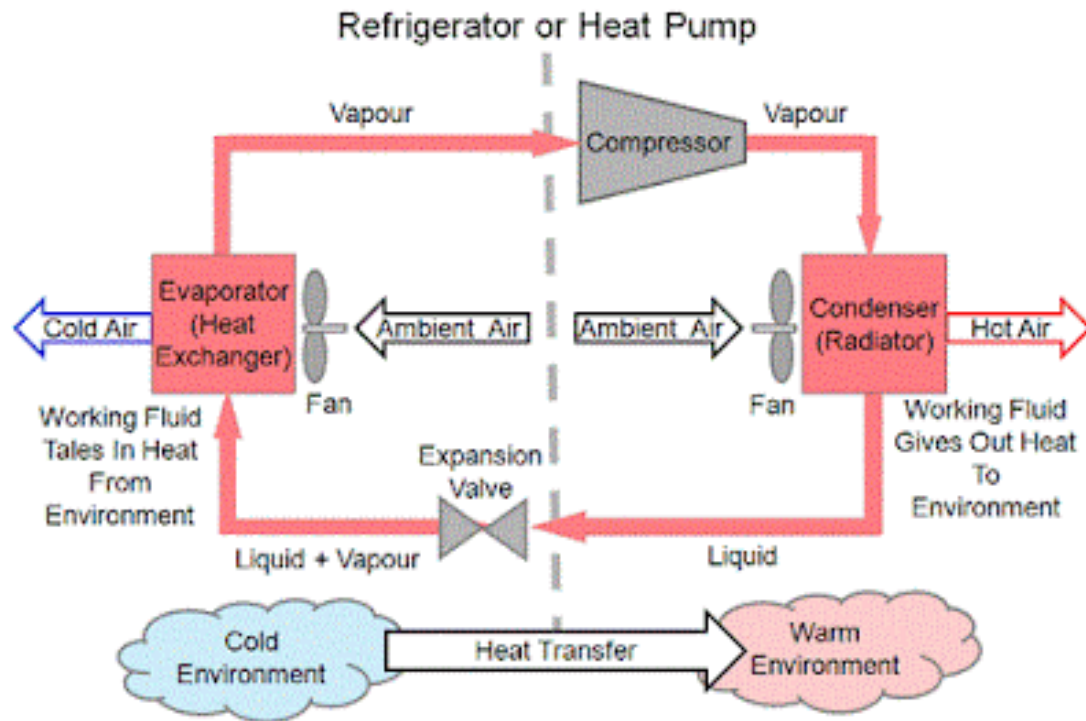


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Termodynamika - příklady

Lednička

- Teplo (Q_C) odebíráno z vnitřku ledničky prací (W)
- Teplota uvnitř klesá ($T_C \searrow$)
- Teplo (Q_H) předáváno do prostředí
- Nepatrný nárůst teploty prostředí ($T_H \nearrow$)



Tepelná pumpa

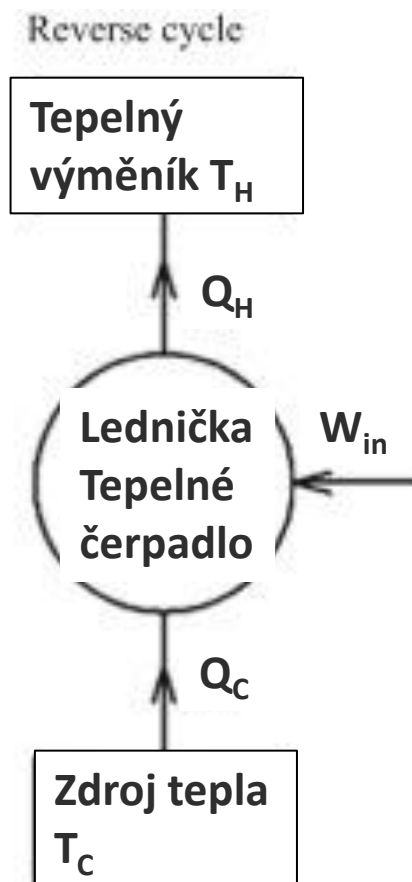
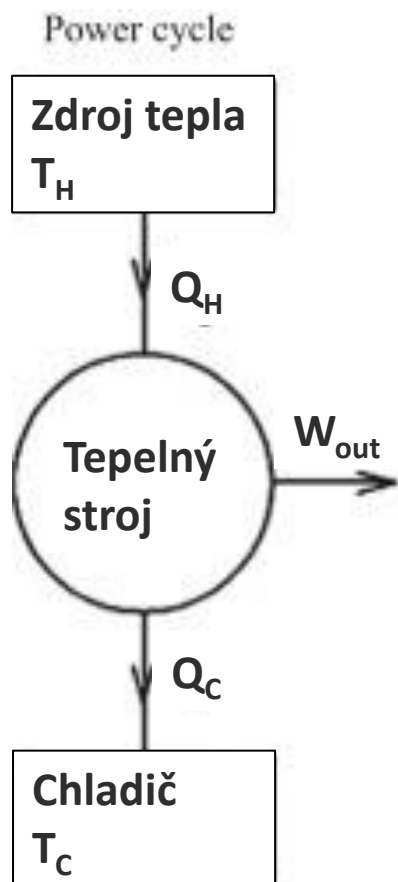
Teplo (Q_C) odebíráno z prostředí (vzduch, půda, voda) prací (W)

- Nepatrný pokles teploty prostředí ($T_C \searrow$)
- Teplo (Q_H) předáváno do budovy
- Nárůst teploty v budově ($T_H \nearrow$)

Tepelné stroje a čerpadla

$$Q_H = |W| + |Q_C|$$

Ideální Carnot



Účinnost

tepelného stroje

(efficiency)

(kolik práce získáme z tepla)

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H}$$

$$\eta = \frac{T_H - T_C}{T_H}$$

Zdánlivá

účinnost

ledničky

(coefficient of performance)

(kolik tepla odebereme za jednotku práce)

$$COP_r = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{Q_H - |Q_C|} = \frac{Q_H - |W|}{|W|} = \frac{Q_H}{|W|} - 1 \Rightarrow \frac{T_C}{T_H - T_C}$$

Zdánlivá

účinnost

tepelného

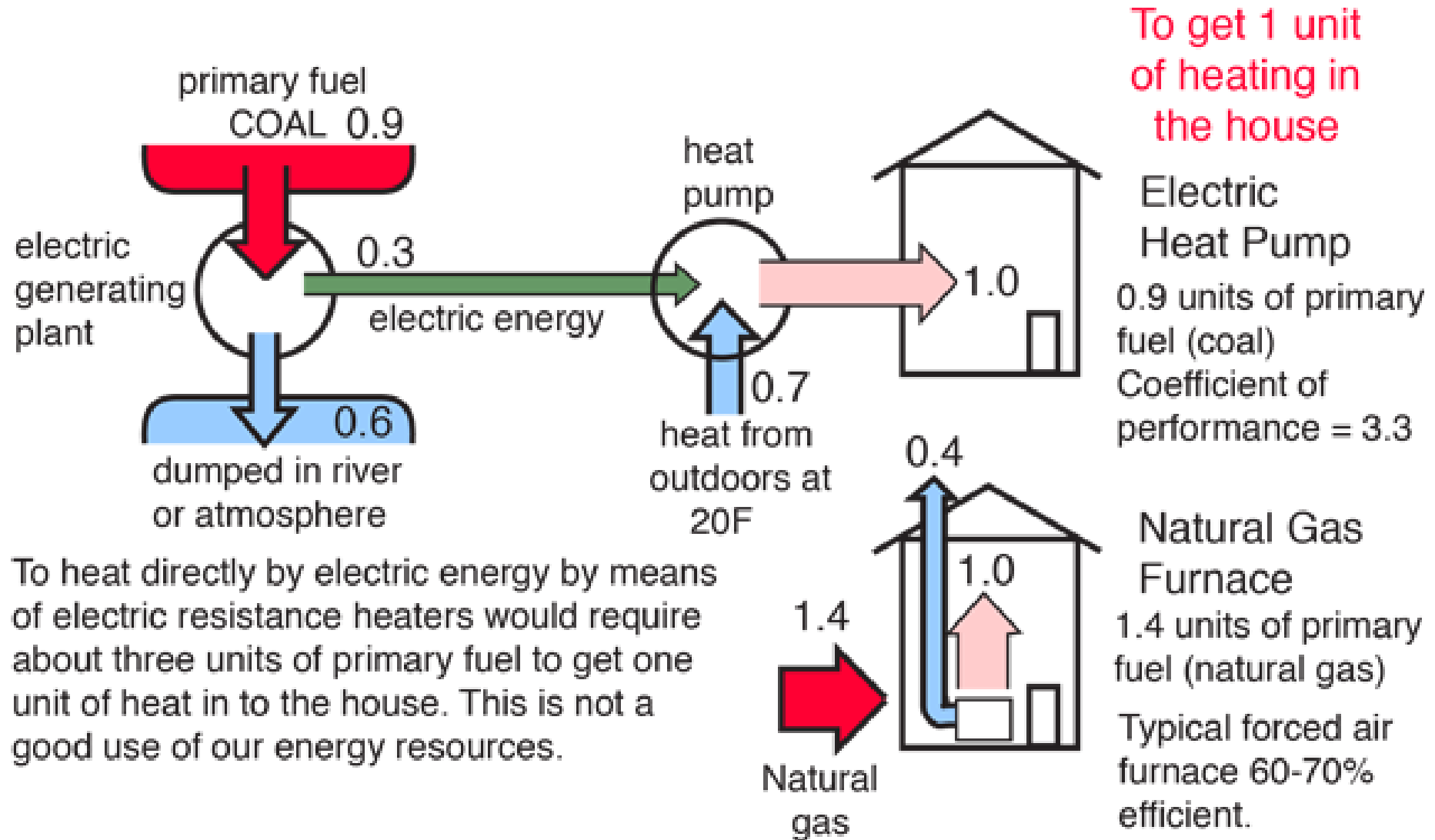
čerpadla

(aneb kolik tepla získáme za jednotku práce)

$$COP_{hp} = \frac{Q_H}{|W|} = \frac{|Q_H|}{Q_H - |Q_C|} \Rightarrow \frac{T_H}{T_H - T_C}$$

Ideální Carnot

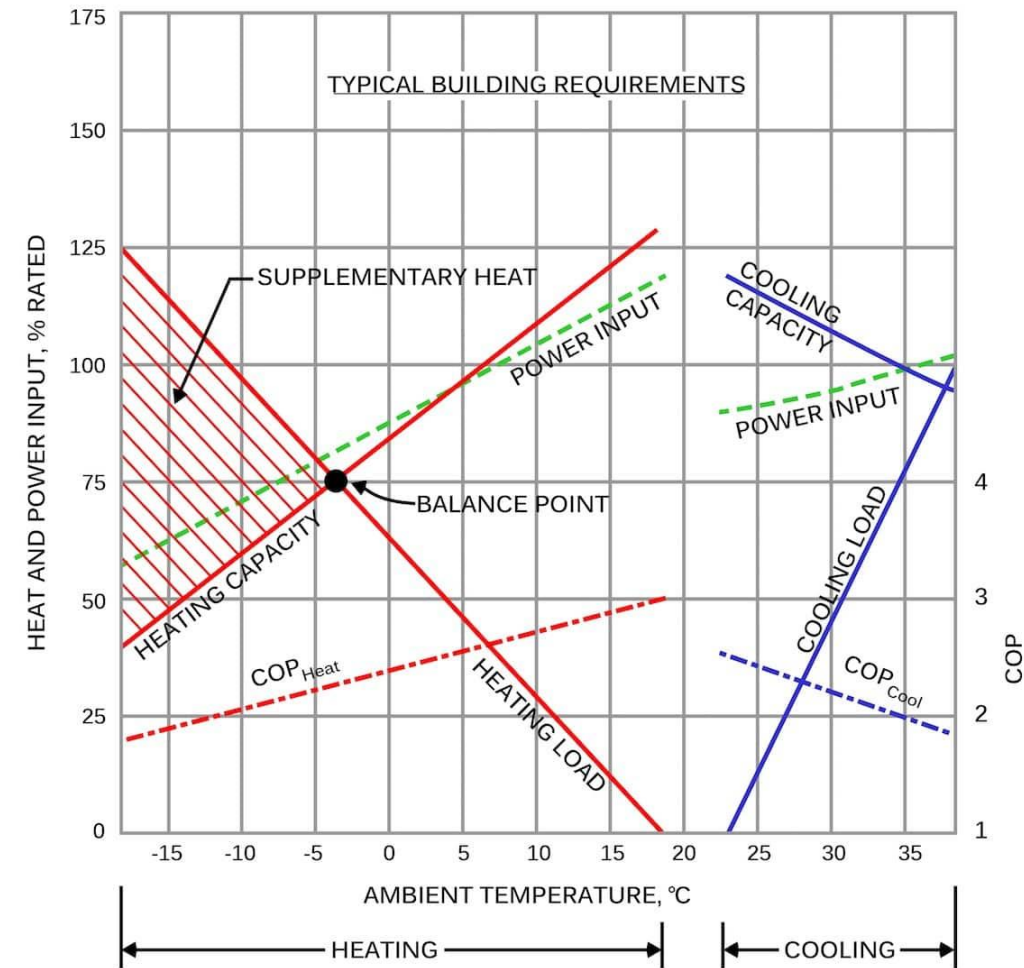
Srovnání účinnosti ohřevu



Typické a teoretické účinnosti

Heat engine efficiencies. Typical temperatures, best possible efficiencies, and actual efficiencies.

Engine type	$T_{in}(^{\circ}\text{C})$	$T_{ex}(^{\circ}\text{C})$	Efficiency (%)	
			Best possible	Actual
Transportation				
Gasoline automobile/truck	700	340	37	20
Diesel auto/truck/locomotive	900	340	48	30
Steam locomotive	180	100	20	10
Steam-electric power plants				
Fossil fuel	550	40	60	40
Nuclear fuel	350	40	50	35
Solar powered	225	40	40	30
Ocean-thermal (solar)	25	5	7	???
Lednička	5	20	1850	
Tepelné čerpadlo	20	5	1950	250-350 -
	20	-20	730	



Paliva - výhřevnost

- Výhřevnost je dána vztahem

$$H = \frac{Q}{m}$$

kde **Q** je uvolněné teplo a **m** je hmotnost paliva.

- **Měrné palivo** je teoretické ideální palivo o výhřevnosti 29,31 MJ/kg (výhřevnost čistého uhlíku).

Energie - palivo	Výhřevnost		Množství	
	MJ/kg	(MJ/L)	kg	(L)
Vodík	119,55	(1,8)	0,25	(16,6)
Methan (Zemní plyn)	50,01	(6,9)	0,59	(4,3)
Propan	46,36	(25,3)	0,64	(1,2)
Autobenzín (Oktan)	43,59	(30,8)	0,67	(0,95)
Motorová nafta (Hexadekan)	42,61	(33,1)	0,69	(0,88)
Měrné palivo	29,31		1	
ČU energetické - Ostrava	29,21		1	
Ethanol	28,86	(22,77)	1,01	(1,3)
Koks otopový	27,49		1,07	
Brikety	23,05		1,27	
ČU energetické - Kladno	22,61		1,3	
HU tříděné – Most	17,18		1,71	
Dřevěné brikety	16,21		1,81	
Sláma obilná	15,50		1,89	
Dřevo palivové	14,62		2	
HU tříděné - Sokolov	14,17		2,07	
Papír	14,11		2,08	
Komunální odpad	9,12		3,21	
Lignit	8,79		3,33	

<https://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%BDh%C5%99evnost>

<https://vytapieni.tzb-info.cz/tabulky-a-vypocty/11-vyhrevnosti-paliv>

Elektromobilita

- Domácí nabíjení: **10 kW**
- Rychlonabíječky: **50-150 kW**
- Palivový stojan: 40 L/min = **21000 kW**

$$W = P \cdot \Delta t$$

- Tesla 3
elektromobil o váze 1730 kg
 - Baterie - 75 kWh (75*3,6) **270 MJ**
 - Spotřeba – 15 kW/100 km – **55 MJ/100 km**
 - Dojezd – 500 km
 - Cena ~1,0 MKč

- Superb 2 – 2,0 TSI DSG 4x4 206 kW
benzín o váze 1655 kg
 - Objem nádrže – 66 L (66*30,8) **2030 MJ**
 - Spotřeba – 7,3 L/100 km – **225 MJ/100 km**
 - Dojezd – 900 km
 - Cena ~1,1 MKč
- Superb 2 – 2,0 TDI DSG 4x4 147 kW
diesel o váze 1652 kg
 - Objem nádrže – 66 L (66*33,1) **2150 MJ**
 - Spotřeba – 5,1 L/100 km – **170 MJ/100 km**
 - Dojezd – 1290 km
 - Cena ~1,0 MKč



Univerzita Palackého
v Olomouci

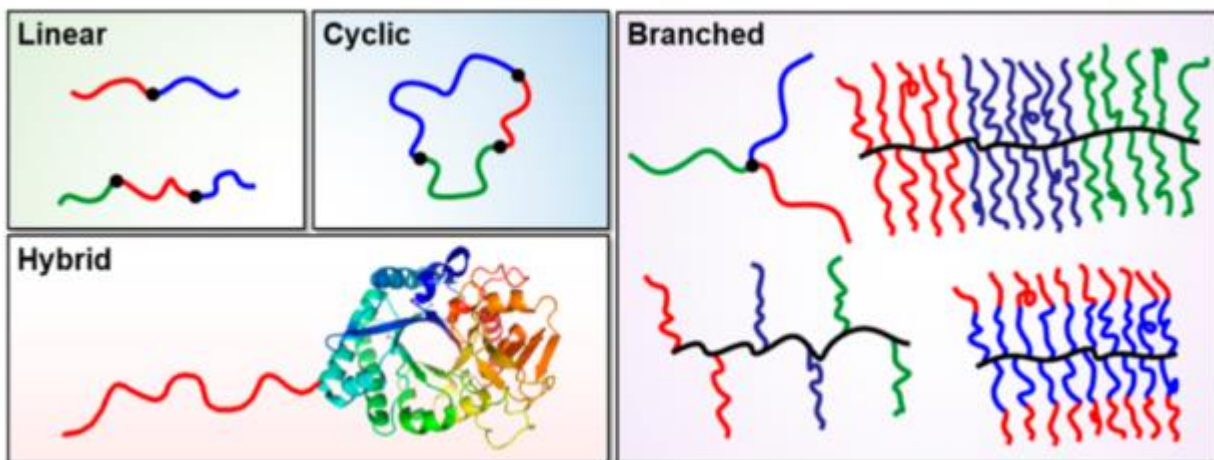


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

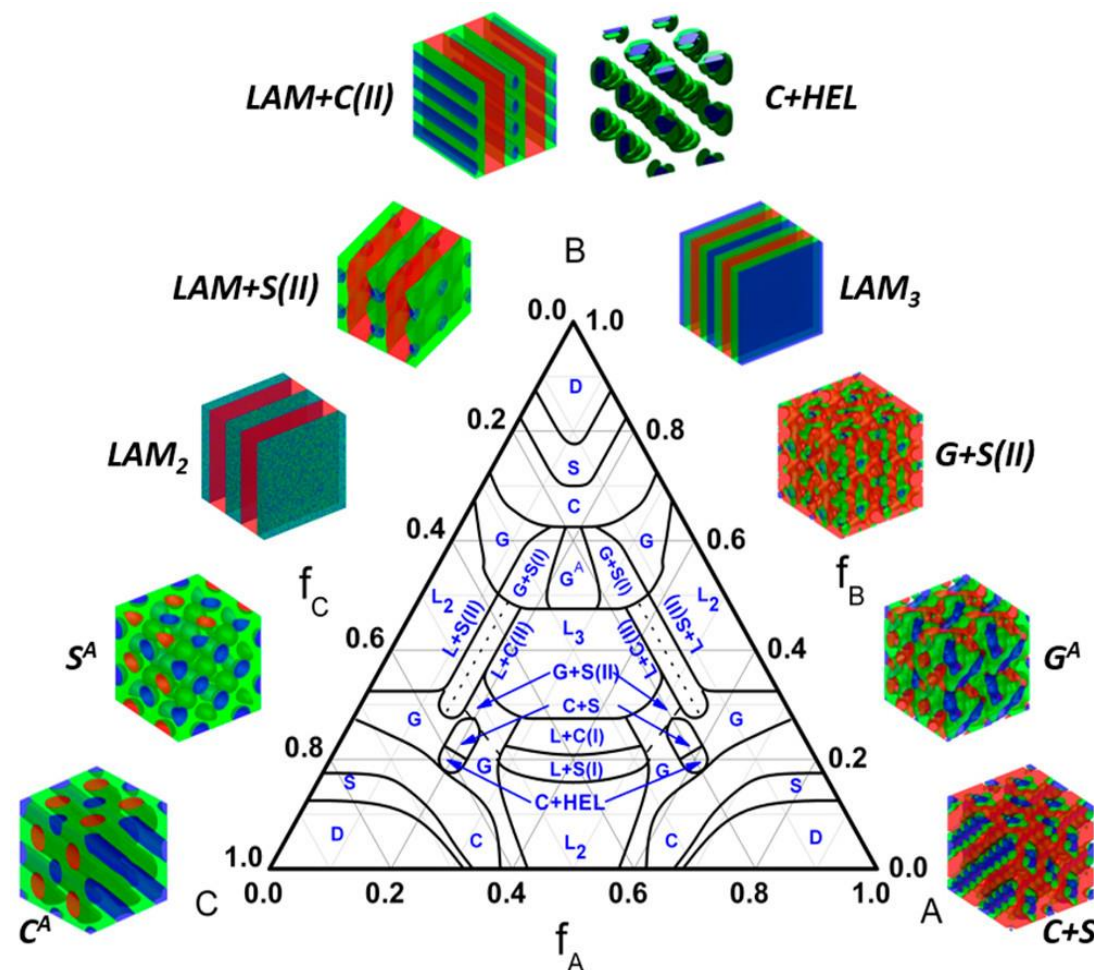
Fázové diagramy kopolymerů

Kopolymery

- Kombinují jednotlivé polymery



- Na základě poměrů míchání vznikají velmi komplexní fáze s různorodou morfologií



Simulated morphological complexity accessible with ABC triblock terpolymers ($\chi_{ABN} = \chi_{BCN} = 35$ and $\chi_{ACN} = 15$). Dotted lines are phase boundaries that are not determined exactly



Univerzita Palackého
v Olomouci

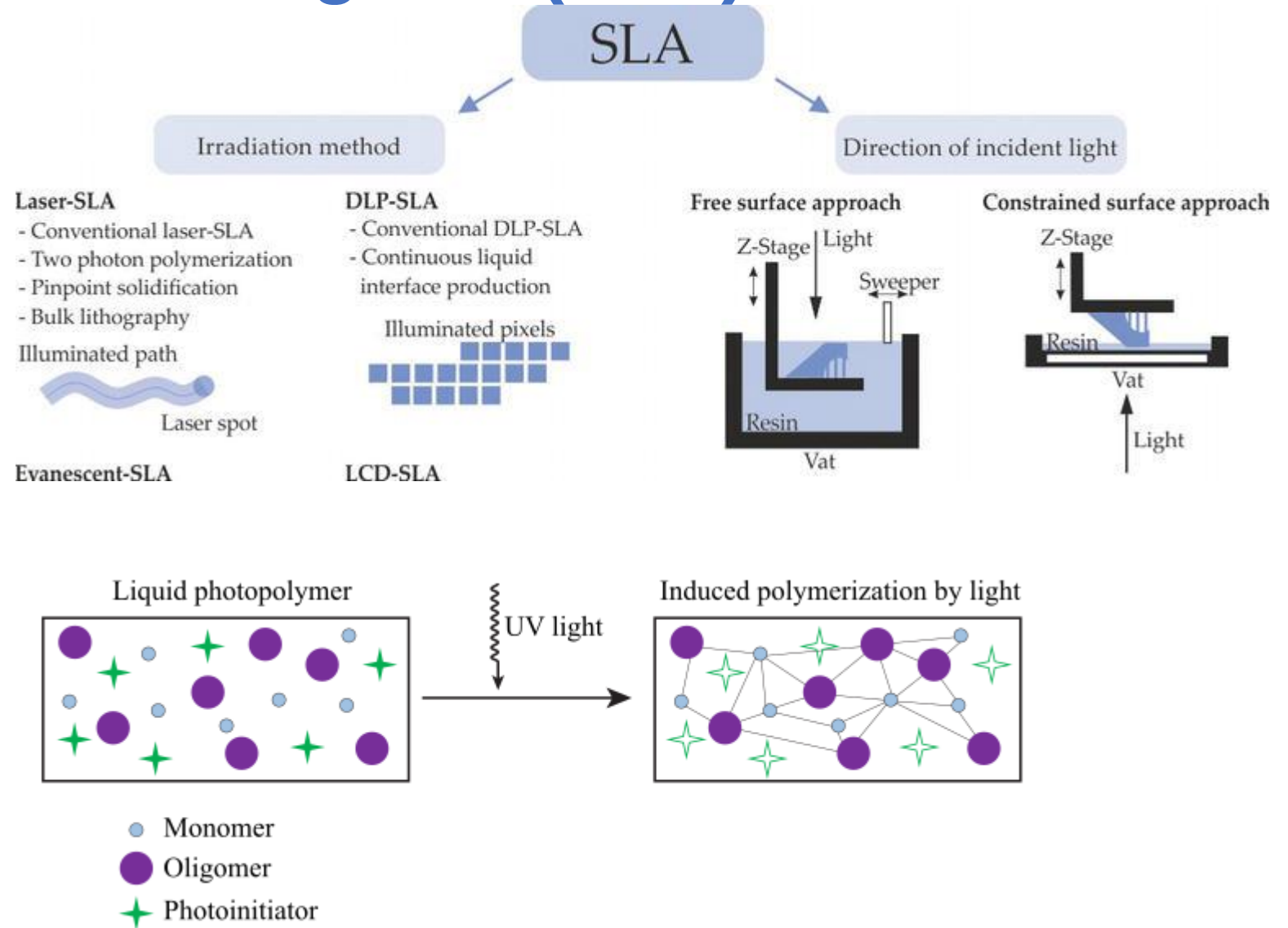
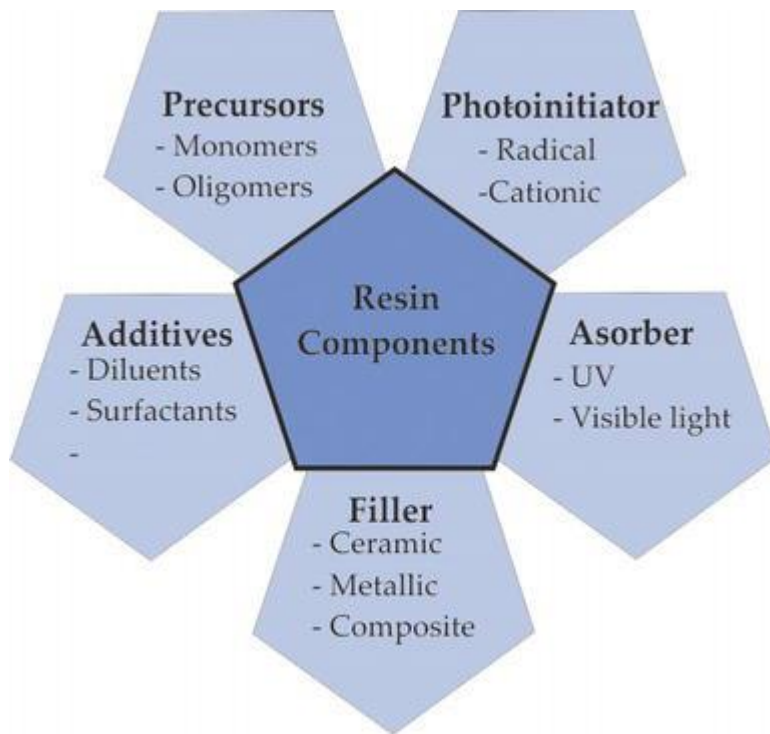


KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

UV resiny

UV resiny pro StereoLitografii (SLA)

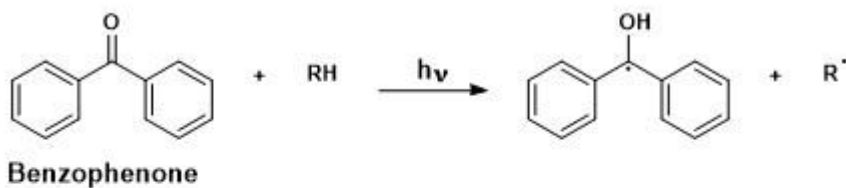
- Typ 3D tisku pomocí fotochemických reakcí



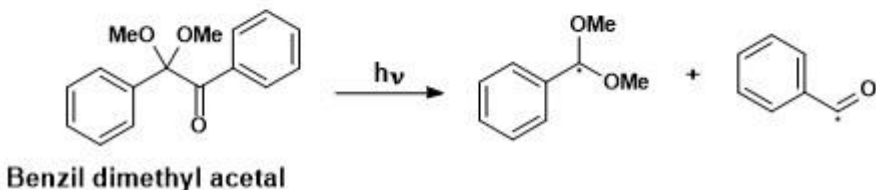
UV resiny

• Fotoiniciace

Abstraction

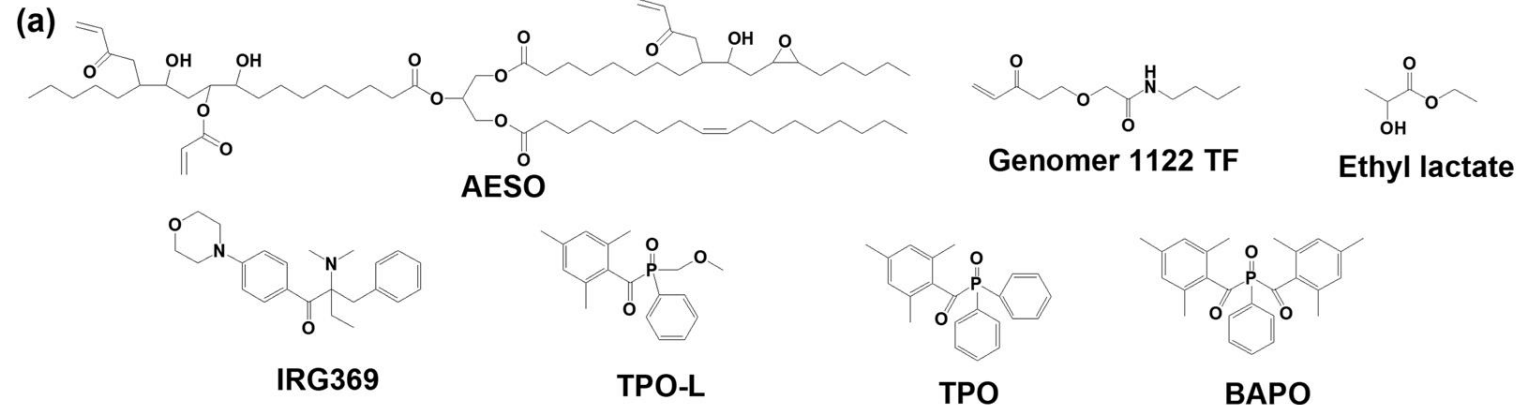


Cleavage

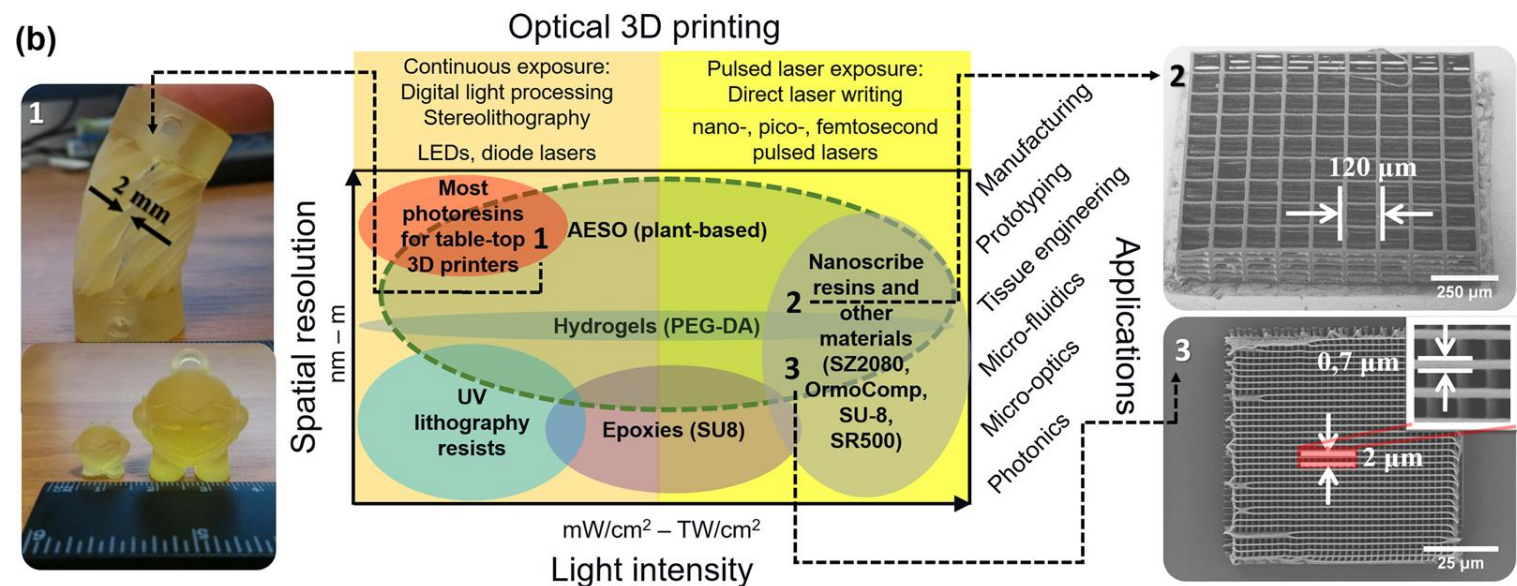


• Typy resinů:

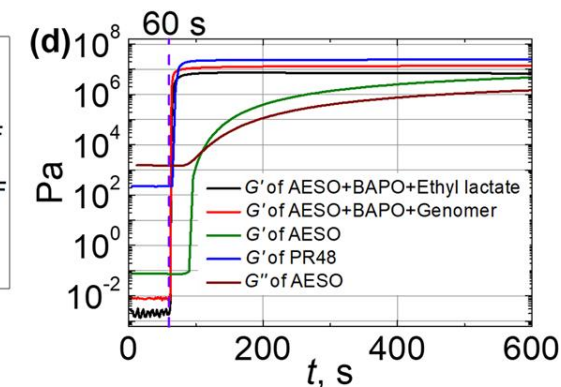
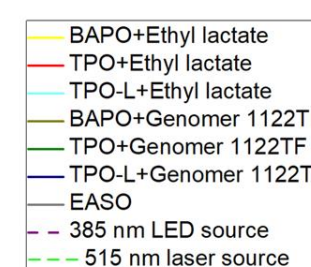
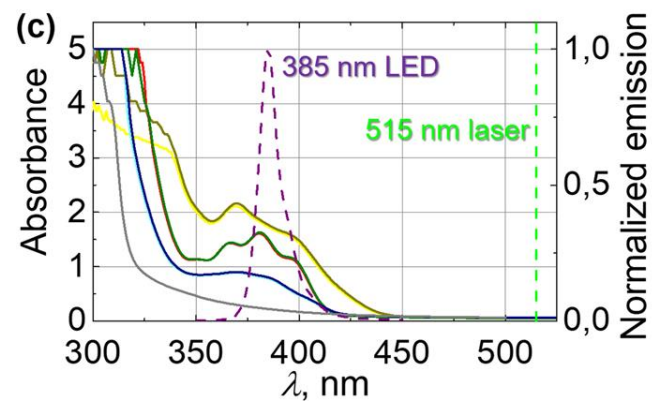
Skliutas, E., Lebedevaite, M., Kasetaitė, S. *et al.* A Bio-Based Resin for a Multi-Scale Optical 3D Printing. *Sci Rep* **10**, 9758 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66618-1>



(b)



(c)





Univerzita Palackého
v Olomouci



KATEDRA FYZIKÁLNÍ CHEMIE
UNIVERZITY PALACKÉHO V OLOMOUCI

Shrnutí

Shrnutí

- Hodně zdaru u zápočtu
- Těším se na diskuzi u zkoušky
- Přeji úspěšné zkouškové období