



---

Univerzita Palackého  
v Olomouci

# Úvod do obecné a fyzikální chemie KFC/SAM + KFC/UOFCH

## 7. Soubory molekul

Karel Berka

[karel.berka@upol.cz](mailto:karel.berka@upol.cz)

# Osnova kurzu

- Úvod – půjdeme „odspodu“
- Stavba
  - Elementární částice
  - Atomy
  - Molekuly
  - Makromolekuly
- Pohyby molekul
- Interakce
  - V rámci molekul
  - Mezi molekulami
  - Se světlem

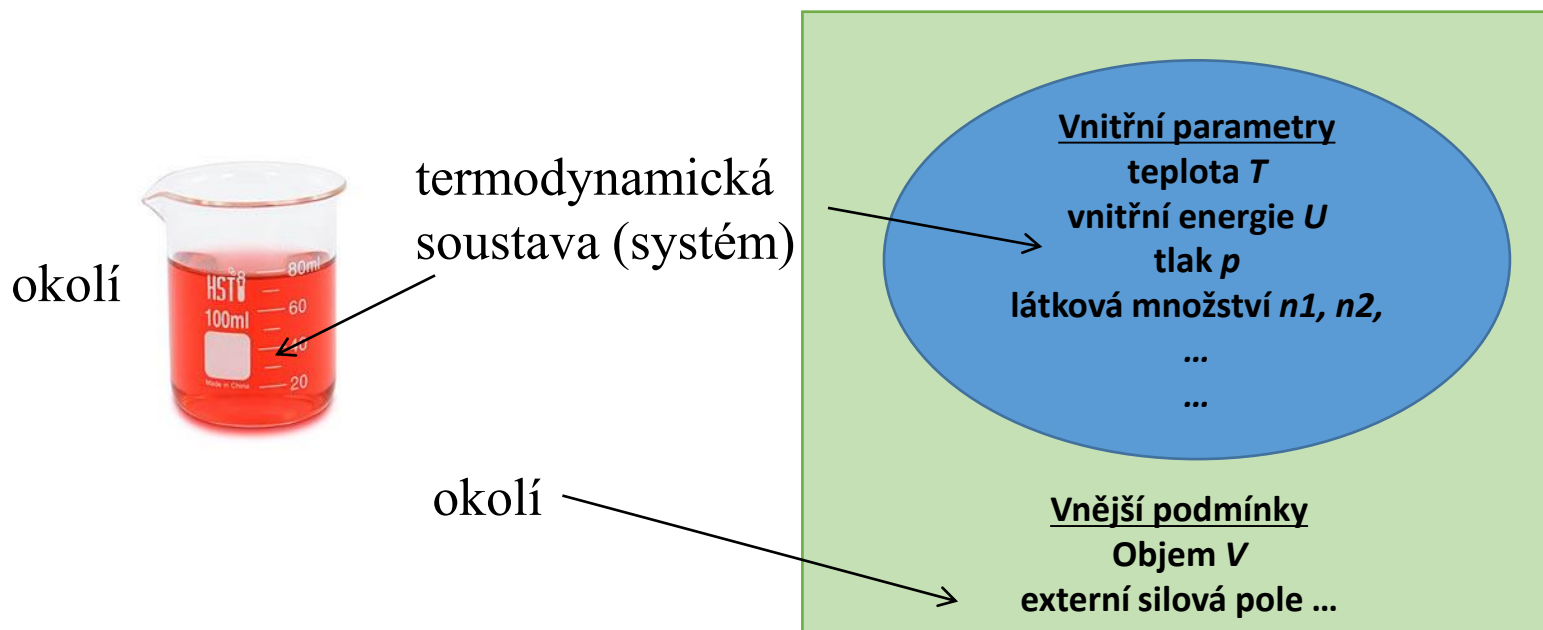
# Dynamika molekul – shrnutí

- Elektrony: elektronová excitace - vyžaduje  $E \sim 10$  eV
  - vlnové délky fotonů  $< 1000$  nm
  - studuje se v oblasti UV-VIS
- Translace – není kvantována
- Vibrace: vibrační excitace -  $E > 0.2$  eV
  - vlnové délky fotonů  $> 25000$  nm,  $\sim 1000$   $\text{cm}^{-1}$
  - studuje se v oblasti IR
- Rotace: rotační excitace -  $E > 0.003$  eV
  - vlnočty fotonů  $\sim 10$   $\text{cm}^{-1}$
  - studuje se v oblasti far IR, mikrovlnné

SYSTÉM a STAV

# SYSTÉM (SOUSTAVA)

- zvolená část prostoru obsahující v každém okamžiku definované množství hmoty



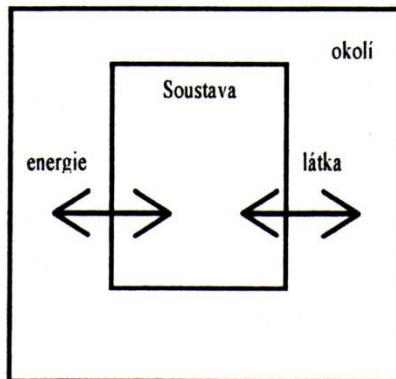
# Termodynamická soustava

**Soustava** – část prostoru a její látková náplň

**Okolí soustavy** – oblasti vně soustavy

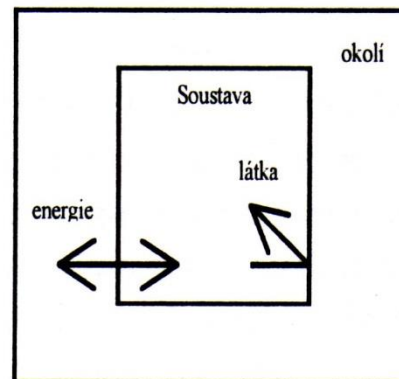
**Hranice** – oddělují soustavu od okolí

**Druhy soustav:**



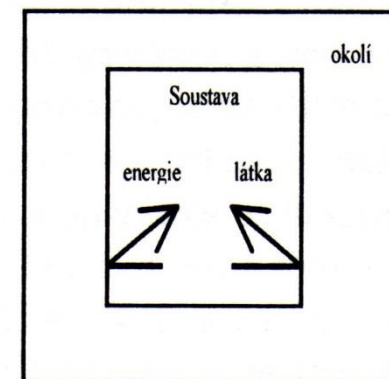
**Otevřená**

propouští energii  
propouští látku



**Uzavřená**

propouští energii  
nepropouští látku



**Izolovaná**

nepropouští energii  
nepropouští látku

+ **Adiabatická** – teplo neprochází

# Výměna energie

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

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

## 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)

# 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)
  - **Intenzivní**  
(Nejsou aditivní a nezávisí na látkovém množství)

# 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( $c, w, \phi$ ), hustota( $\rho$ ), molární objem( $V_m$ ), ...
  - převod extenzivních na intenzivní
    - molární (na jednotku látkového množství)
    - měrné (na jednotku hmotnosti)

# Standardní podmínky

SATP

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

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

STP

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

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

# STAV SYSTÉMU A JEHO ZMĚNY

- **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

# Termodynamický děj

- přechod soustavy z jednoho stavu do druhého

## Typy TMD dějů

- **reverzibilní = vratný** - velký počet stavových změn tak, že  $\infty$  malé změně okolí odpovídá  $\infty$  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 ( $dQ = 0$ )

Skupenství

# SKUPENSTVÍ

v jakém se za dané **T** a **p** daná látka nachází, určuje:

- síla vzájemných interakcí mezi jejich strukturními částicemi
- energie tepelného pohybu částic

## SKUPENSKÉ STAVY:

**Q:**Doplňte i s příklady

# SKUPENSTVÍ

v jakém se za dané **T** a **p** daná látka nachází, určuje:

- síla vzájemných interakcí mezi jejich strukturními částicemi
- energie tepelného pohybu částic

## SKUPENSKÉ STAVY:

**PLYNNÝ (g)**

**KAPALNÝ (l)**

**PEVNÝ (s)**

**(PLAZMA, Boseho-Einsteinův kondenzát)**

g + l - tekutiny

l + s – kondenzovaný stav hmoty

## Interakce mezi částicemi

- chemické vazby
- mezimolekulové interakce – van der Waalsovy síly
  - přitažlivé (atrakční)
  - odpuzivé (repulzní)



# Skupenský stav látky

- **plyn (g)**

- tekutina vyplňující zcela libovolnou nádobu
- malé částice, velké vzdálenosti, neustálý pohyb
- Snadná stlačitelnost

- **kapalina (l)**

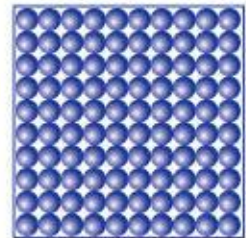
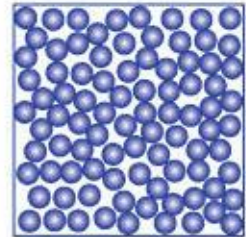
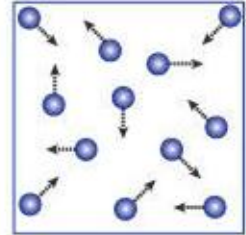
- tekutina s odlišitelným rozhraním, která v gravitačním poli zaujímá nižší části nádoby
- částice v kontaktu, stále se pohybují, často narážejí do okolí
- Nejsou stlačitelné

- **pevná látka (s)**

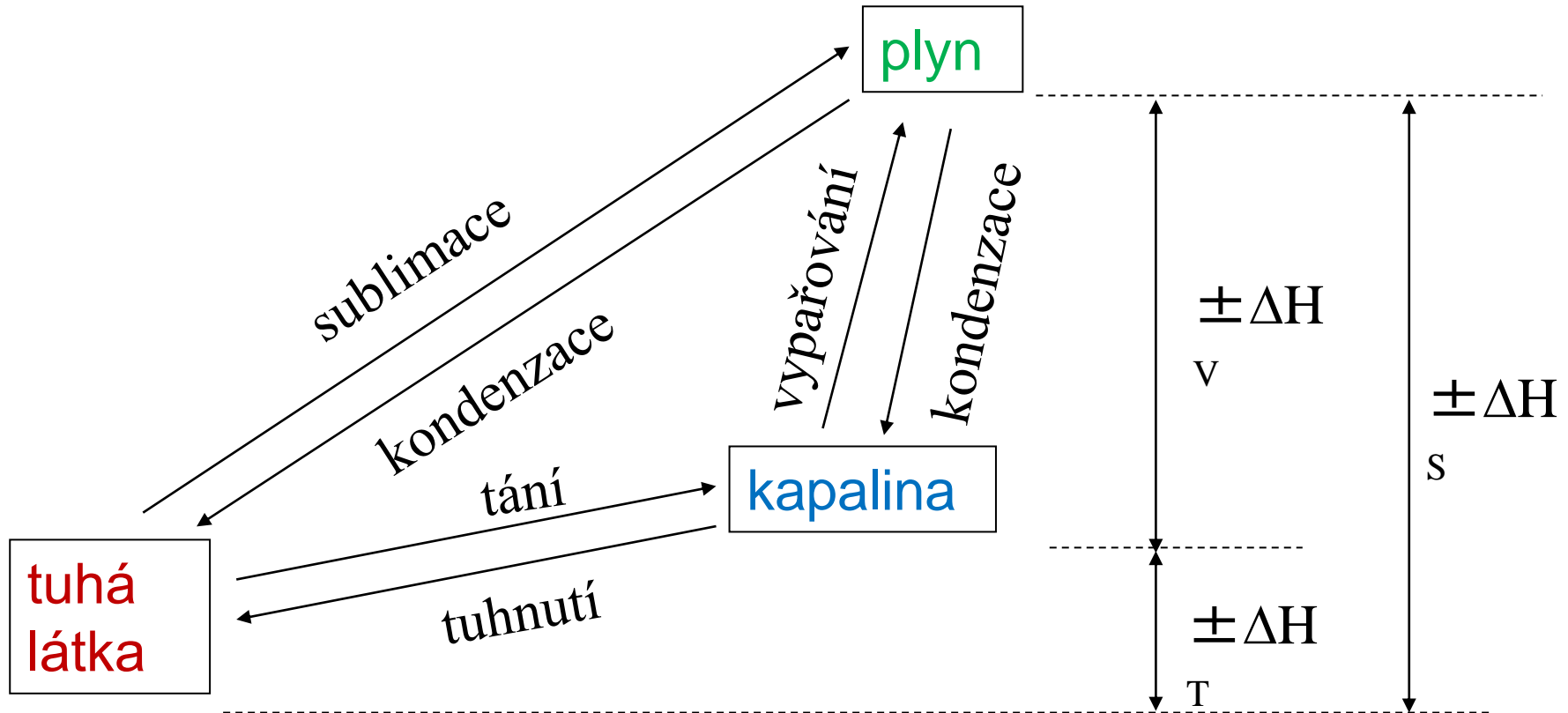
- udržuje svůj tvar bez ohledu na nádobu, v níž je
- částice v kontaktu, oscilují kolem rovnovážných poloh
- Obtížně mění objem a tvar, nejsou stlačitelné

- **(plazma)**

- nabitě částice - elektrony a ionty



# SKUPENSKÉ PŘEMĚNY

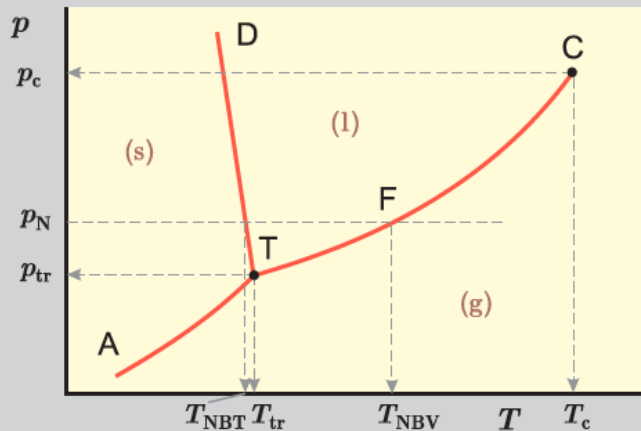


- $\Delta H$  [ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] - teplo potřebné k přeměně skupenství - **skupenské teplo** (tání, vypařování, sublimace)
- je vždy shodné s teplem, které se uvolní při opačné skupenské přeměně – liší se pouze znaménkem

# Fázové diagramy

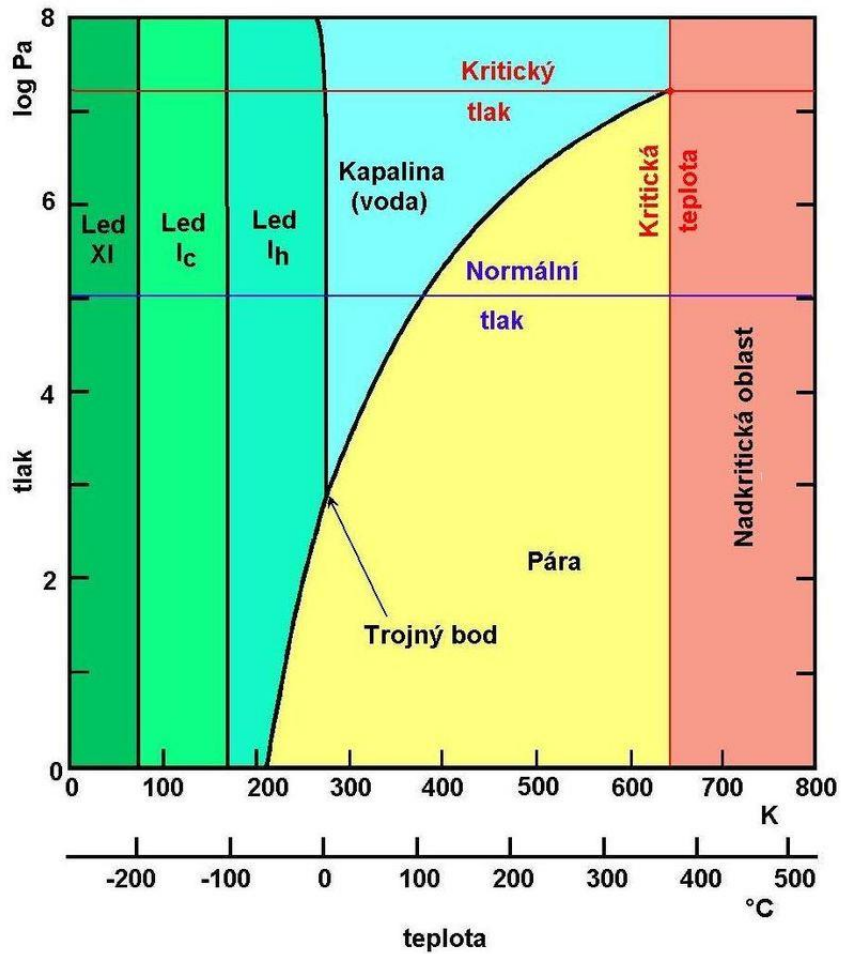
znázornění rovnovážných stavů mezi jednotlivými skupenskými stavy dané látky

## 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

v oblasti vyšších tlaků – FD složitější, led může existovat ve více modifikacích - polymorfie



# Stavové rovnice

- $p = f(n, V, T)$
- Např. stavová rovnice **ideálního plynu**:

$$p V = n R T$$

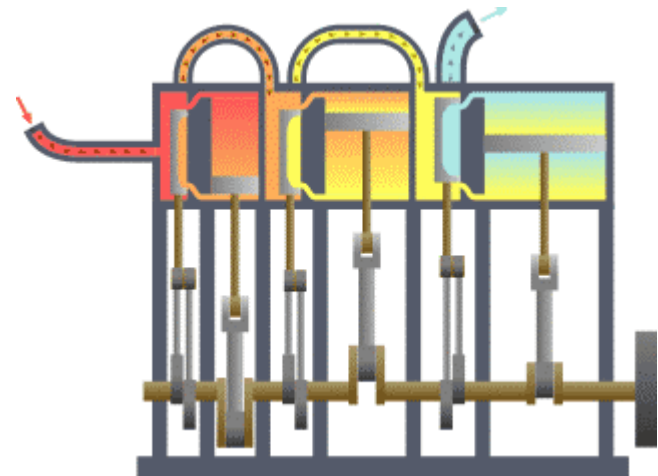
R - univerzální plynová konstanta

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

# Termodinamika

# Termodynamika

- „*therme*“ - teplo a „*dunamis*“ - síla
- popis jak systémy reagují na změny v okolí
  - stroje
  - fázové přeměny
  - chemické reakce



# K čemu je a není TMD?

## Řeší

- energetiku chemických reakcí
- směr reakce
- složení reakční směsi v rovnováze

## Neřeší

- proč reakce poběží
- jakým mechanismem poběží
- rychlost reakce



# Arnold Sommerfeld

Thermodynamics is a funny subject.

The first time you go through it, you don't understand it at all.

The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points.

The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you any more.

# Zákony termodynamiky

- **0. zákon TMD (teplota)**

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

- **1. zákon TMD (zákon zachování energie)**

Pokles interní energie uzavřeného systému je roven množství energie odevzdané do okolí teplem a nebo prací kterou systém koná na svém okolí

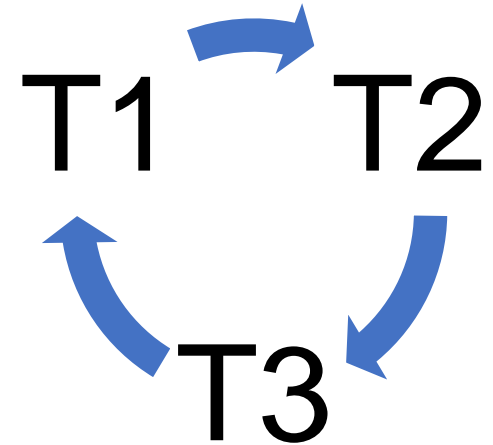
$$\Delta U = q + w$$

- **2. zákon TMD (entropie)**

celková entropie izolovaného systému se zvyšuje v čase, dokud nedosáhne své maximální hodnoty

- **3. zákon TMD (absolutní nula 0 K)**

je nemožné dosáhnout absolutní nuly libovolným konečným počtem procesů



0. zákon

TERMODYNAMIKY -

TEPLOTA

# Teplota – definice

- **0. zákon termodynamiky**

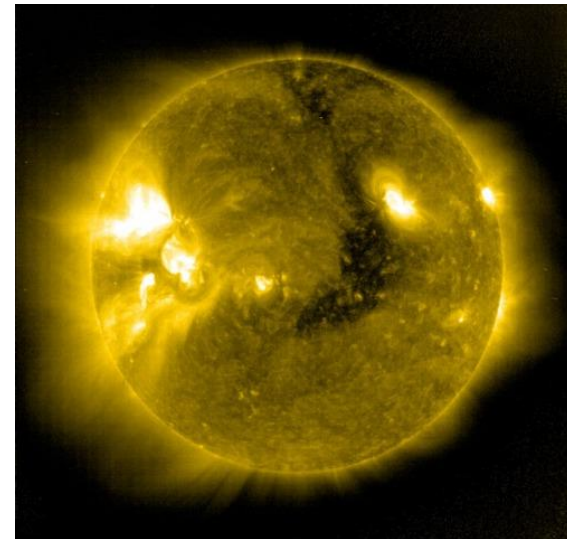
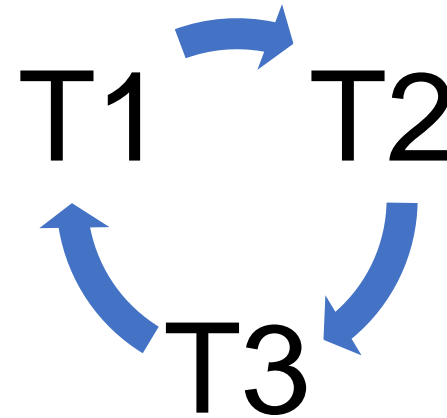
if  $T_1 = T_2 \Leftrightarrow T_2 = T_3 \Rightarrow$

$$T_1 = T_3$$

- Statistická veličina závisající na pohybech částic

Př. Slunce

- uvnitř fúze  $\sim 15 \times 10^6$  K
- povrch  $\sim 5\,780$  K
- koróna  $\sim 10^6$  K
  - (třináctkrát ionizované Fe)



# Energie a práce

- **práce** -  $W = F \cdot s$ 
  - uspořádaný pohyb proti síle => konání práce
- **energie** -  $E$ 
  - schopnost konat práci
    - **kinetická energie**  $E_k = \frac{1}{2} m v^2$
    - **potenciální energie**  $E_p$
    - **celková energie**  $E = E_k + E_p$
- **teplo** –  $Q$ 
  - předání neuspořádaného pohybu  $Q = C \Delta T$
  - vede ke změně teploty

Zákon zachování celkové energie (míčků)

# Celsiova teplota

**jednotka [t] = 1°C**

**0 °C**

- je teplota rovnovážného stavu chemicky čisté vody a ledu za normálního tlaku 101325 Pa

**100 °C**

- je teplota rovnovážného stavu chemicky čisté vody a její syté páry za normálního tlaku.

*A. Celsius ( 1701 – 1744 )*



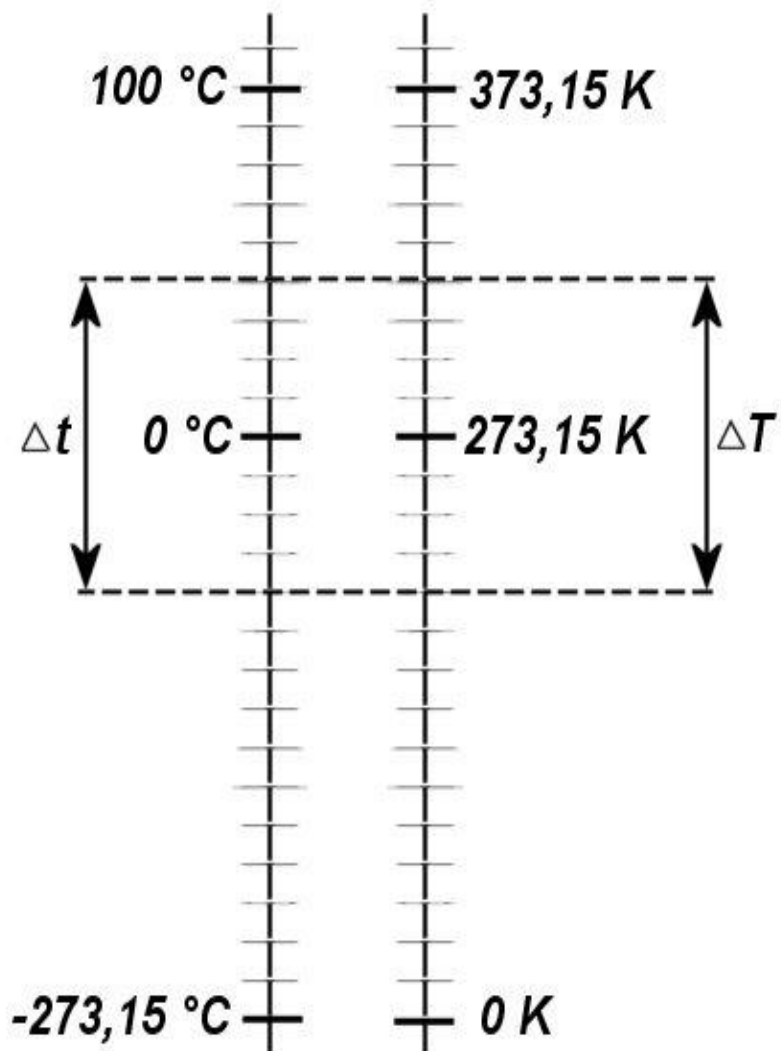
# Termodynamická teplota

jednotka [ T ] = 1 K (Kelvin)

**273,16 K**

je teplota rovnovážného stavu  
ledu, vody a syté páry –  
**trojný bod**

**1 K = 1°C**



# Souhrn

- V molu je hodně molekul – chovají se statisticky
- Soustava + okolí
  - Izolovaná
  - Uzavřená
  - Otevřená
  - Adiabatická
- Skupenství
  - Plynné, kapalné, pevné, plasma, BE kondenzát
- Termodynamika



# Poděkování

- Vytvořeno na základě podkladů
  - Prof. Otyepka
  - Dr. Kührová