

Fyzikální chemie 1: Termodynamika

Sylabus přednášky

Bohuslav Gaš

Doporučená literatura:

P.W. Atkins: Physical Chemistry, Oxford University Press
W.J. Moore: Fyzikální chemie, SNTL, Praha
Dvořák, Brdička: Základy fyzikální chemie, Academia, Praha

Základní pojmy

Hmota (látka) x záření
množství látky - mol
Avogadrova konstanta $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Extenzivní veličiny - hmota, objem...
Intenzivní veličiny - teplota, hustota, tlak...
Molární veličiny
 molární hmotnost
 molární objem
 molární koncentrace, molalita

Energie - schopnost konat práci
 zákon (teorém) zachování hmoty a energie
Jednotky energie
• kinetická energie
• rotační energie
• potenciální energie - výsledek pozice
Energie pohybu molekul - translace, rotace, vibrace
Tepelná energie
Ekvipartiční princip klasické fyziky:
 - každý stupeň volnosti má stejnou střední energii
Energie je kvantovaná

$$E = h\nu$$

$h = 6,625 \times 10^{-34} \text{ Js}$ je Planckova konstanta, ν je kmitočet vlnění

Vlastnosti plynů

Stav látky je definován jejími fyzikálními vlastnostmi

Stavová rovnice je matematický vztah mezi tlakem p , teplotou T , objemem V a množstvím n

Jednotky tlaku a teploty

Standardní hodnoty tlaku a teploty

Gay-Lussacův zákon $V = V_0(1 + 51,372/q)$

Absolutní teplota T

Teplotní stupnice se definuje trojným bodem 273,16 K

Boylův zákon $pV = konst.$ pro danou teplotu

Stavová rovnice ideálního plynu

$$pV = nRT$$

$$R = 8,314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ l atm K}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

Kinetický model ideálního plynu

Plyn se skládá z molekul o hmotnosti m , a průměru d , které se pohybují náhodně

Rozeř molekul je zanedbatelný oproti střední dráze mezi srážkami

Molekuly spolu neinteragují, pouze se dokonale pružně srážejí

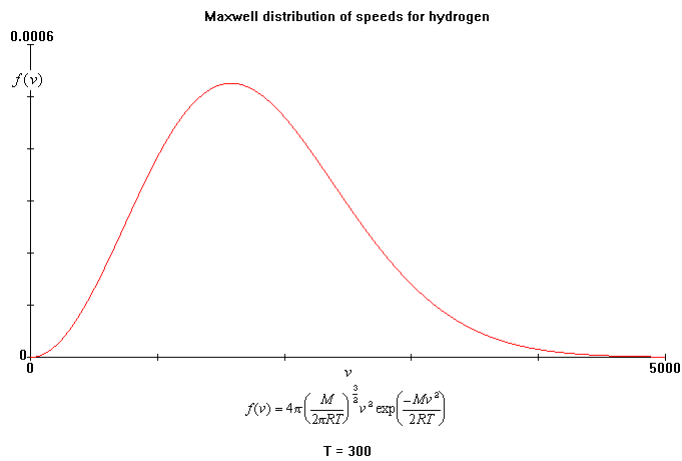
$$pV = \frac{1}{3}nMc^2, \quad c = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

c střední kvadratická rychlost

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

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT} \right)$$

$f(v)$ rozložení rychlosti



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

střední kvadratická rychlost

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

střední rychlost

$$\alpha = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

nejpravděpodobnější rychlost

$$\bar{\varepsilon} = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{1}{2}mc^2 = \frac{3}{2}kT$$

střední energie

Mezimolekulové srážky

$$z = \frac{\sqrt{2}\sigma\bar{c}N}{V} = \sqrt{2}\sigma\bar{c}^{-1}N$$

srážková frekvence

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} z \cdot {}^1N = \frac{1}{\sqrt{2}} \sigma \bar{c} ({}^1N)^2$$

hustota srážek A - A

$$Z_{AB} = \sigma \left(\frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} {}^1N {}^2N$$

hustota srážek A - B

$$\lambda = \frac{c}{z}$$

střední volná dráha

$$Z_S = \frac{1}{4} \bar{c} \cdot {}^1N$$

počet nárazů na povrch stěny

Reálné plyny

$$z = \frac{pv}{RT}$$

definice kompresibilitního faktoru z

$$z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots$$

virialní rozvoj kompresibilitního faktoru z

Boyleova teplota – teplota při níž $B = 0$

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

van der Waalsova rovnice

Kritické veličiny. Vztah mezi kritickými veličinami a konstantami a , b van der Waalsovy rovnice

1. věta termodynamická

$$dU = dq + dw$$

$$\Delta U = q + w$$

$$dw_{obj} = -p_{ext}dV$$

U je vnitřní energie, w_{obj} objemová práce

reverzibilní a ireverzibilní děje
stavové funkce a nestavové funkce

$$dU = dq$$

pro $V = \text{konst.}$, nulová externí práce

$$H = U + pV$$

definice entalpie H

$$dH = dq$$

pro $p = \text{konst.}$, nulová externí práce

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

tepelné kapacity při konst objemu a tlaku, definice

$$c_p - c_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

pro jakoukoliv látku

$$c_p - c_v = R \quad c_p = \frac{5}{2}R$$

$$c_v = \frac{3}{2}R$$

pro ideální plyn

$$dw_{obj} = -p_{ext}dV$$

objemová práce při ireverzibilním ději

$$dw_{obj} = -pdV$$

objemová práce při reverzibilním ději ($p_{ext} = p$)

expanze a komprese ideálního plynu:

$$pV = konst.$$

izotermická

$$pV^\kappa = konst., \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

adiabatická

Termochemie

entalpie (teplo) tání, varu, sublimace

entalpie (teplo) tuhnutí, kondenzace

entalpie (teplo) reakční, slučovací, spalná

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} C_{p,prod} dT - \int_{T_1}^{T_2} C_{p,vychl} dT$$

závislost reakčního tepla na teplotě - Kirchhoffova rovnice:

$$\Delta H_{reakc}^0 = \sum_j \nu_j \Delta H_{j,sluc}^0$$

Hessův zákon

Některé tepelné kapacity:

	c_v [J K ⁻¹ mol ⁻¹]	c_p [J K ⁻¹ mol ⁻¹]
Ar	12,48	20,79
He	12,48	20,79
N ₂	20,74	29,12
CO ₂	28,46	37,11
H ₂ O(l)		75,291
H ₂ O(g)		33,51
Ag		25,351
C(diamant)		6,113

Problém tepelných kapacit víceatomových plynů přispěl ke vzniku kvantové fyziky

Entropie

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}$$

definice entropie systému

$$dS' = \frac{dq'}{T'}$$

definice entropie okolí

2. věta termodynamická

Entropie izolovaných systémů narůstá, jestliže v nich probíhají spontánní (ireverzibilní, nevratné) procesy

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0$$

Clausiova nerovnost, > spontánní, = rovnováha

Je-li $S = S(V, T)$, pak:

$$dS = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{C_V}{T} dT$$

Je-li $S = S(p, T)$, pak:

$$dS = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + \frac{C_p}{T} dT$$

Tepelné stroje, tepelná čerpadla

$$\varepsilon = \frac{|w_{\max}|}{|q_h|} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

Carnotova účinnost tepelného stroje

$$\varepsilon = \frac{|q_h|}{|w_{\max}|} = \frac{T_h}{T_h - T_c}$$

Ideální účinnost tepelného čerpadla

$$A = U - TS$$

definice Helmholtzovy energie

$$G = H - TS$$

definice Gibbsovy energie

$$dA \leq 0$$

děje za konst. objemu a teploty (< spontánní, = rovnováha):

$$dG \leq 0$$

děje za konst. tlaku a teploty (< spontánní, = rovnováha):

$$dU = TdS - pdV$$

spojená 1. a 2. věta termodynamická

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

termodynamická stavová rovnice

Diferenciální vztahy:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV & dH &= TdS + Vdp \\dG &= -SdT + Vdp & dA &= -SdT - pdV\end{aligned}$$

Maxwellovy rovnice:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\end{aligned}$$

Další vztahy:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p &= T & \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S &= V & \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= T & \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= -p \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p &= -S & \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T &= V & \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V &= -S & \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T &= -p\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right)_p = -\frac{H}{T^2}$$

závislost Gibbsovy energie na teplotě, Gibbsova-Helmholtzova rovnice

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

závislost Gibbsovy energie na tlaku

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{p,T} = g$$

definice chemického potenciálu čisté látky

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0}$$

chemický potenciál m ideálního plynu, $p^0 = 101\,325$ Pa, standardní tlak

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{p^0}, \quad f = \gamma p$$

definice fugacity f reálného plynu γ fugacitní koeficient

$$\ln \gamma = \int_0^p \frac{z-1}{p} dp$$

výpočet fugacitního koeficientu reálného plynu

Fázové změny čistých látek

Fáze je forma látky, která je v určité části prostoru homogenní, jak v chemickém složení, tak ve fyzikálních vlastnostech

Fázové rozhraní je hranice v prostoru rozdělující dvě fáze

Podmínka rovnováhy:

Chemický potenciál každé látky je stejný ve všech částech systému, nezávisle na tom, z kolika částí se skládá

$$f + v = s + 2$$

Gibbsův zákon fází

f počet fází, v počet stupňů volnosti, s počet složek

Rovnováha mezi dvěma fázemi

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Clapeyronova rovnice

$$p_2 = p_1 + \frac{\Delta h}{\Delta v} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

zintegrovaná

Rovnováha kondenzovaná fáze - plyn

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta h}{RT^2}$$

Clausiusova-Clapeyronova rovnice

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

zintegrovaná

obsah vodní páry ve vzduchu
relativní vlhkost a její závislost na teplotě

Směsi

parciální molární veličiny

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq n_i, p, T}$$

parciální molární objem

$$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2$$

celkový objem

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j \neq n_i, p, T}$$

chemický potenciál složek směsi

Platí:

$$dG = Vdp - Sdt + \sum_i \mu_i dn_i$$

Chemický potenciál kapalných směsí

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*}$$

* vztahuje se k čisté látce

$p_A = x_A p_A^*$
ideální roztok - **Raoultův zákon**

$p_B = x_B K_B$
zředěný roztok - **Henryho zákon**

Koligativní vlastnosti roztoků

zvýšení bodu varu:

$$\ln x_A = \frac{\Delta h_{\text{výp},A}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_A^*} \right) \quad \Delta T = \frac{RT_A^{*2} \bar{M}_A}{\Delta h_{\text{výp},A}} c_{m,B}$$

snížení bodu tuhnutí:

$$\ln x_A = \frac{\Delta h_{\text{tání},A}}{R} \left(\frac{1}{T_A^*} - \frac{1}{T} \right) \quad \Delta T = \frac{RT_A^{*2} \bar{M}_A}{\Delta h_{\text{tání},A}} c_{m,B}$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta h_{\text{tání},B}}{R} \left(\frac{1}{T_B^*} - \frac{1}{T} \right)$$

rozpustnost

$$\pi = RTc$$

osmotický tlak, van't Hoffova rovnice

Fyziologické hodnoty osmolarity: plazma 300-320 mosmol/l, moč 850 mosmol/l

Var směsi kapalin

$$p_A = p_A^* x_A, \quad p_B = p_B^* x_B, \quad p = p_A + p_B$$

$$y_A = \frac{p_A}{p}, \quad y_B = \frac{p_B}{p}$$

$$p = p_B^* + x_A(p_A^* - p_B^*) \quad p = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + y_A(p_B^* - p_A^*)}$$

destilace, rektifikace, fázové diagramy p-x, T-x,
azeotropické směsi, destilace vodní párou

Aktivita a, definice:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$a_i = \frac{f_i}{p^0} = \frac{p_i \gamma_i}{p^0} \approx \frac{p_i}{p^0}$$

plynná směs

$$a_i = \frac{c_{m,i} \gamma_i}{c_m^0} \approx \frac{c_{m,i}}{c_m^0}$$

roztok

$$\Delta G_{mix} = nRT(x_A \ln(x_A) + x_B \ln(x_B)) = nRT(x_A \ln(x_A) + (1-x_A) \ln(1-x_A))$$

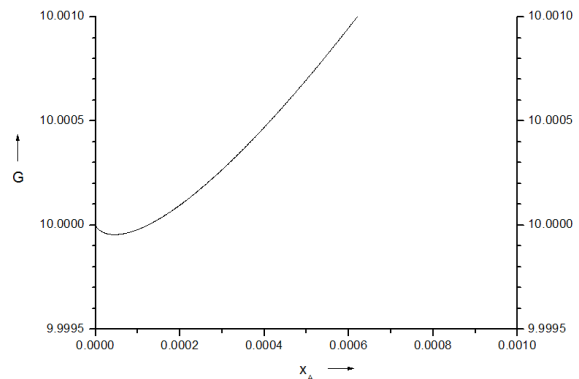
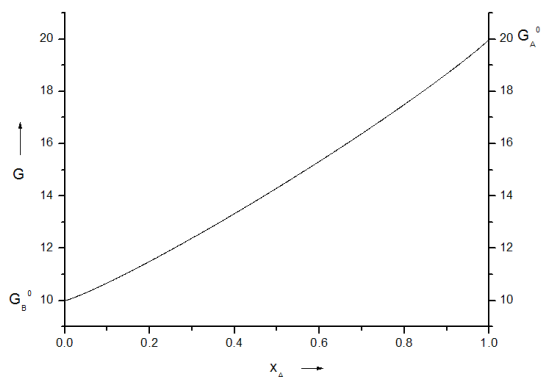
směšovací Gibbsova funkce

pro chemickou reakce $A \rightarrow B$:

$$G = G_B^0 + (G_A^0 - G_B^0)x_A + \Delta G_{mix}$$

$$\frac{dG}{dx_A} = G_A^0 - G_B^0 + RT \ln \frac{x_A}{1-x_A}$$

v minimu: $G_B^0 - G_A^0 = -RT \ln \frac{x_B}{x_A}$



Chemické rovnováhy

Reakční Gibsova energie - definice:

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T}$$

Platí:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q, \quad Q = \prod_J a_J^{\nu_J}$$

Změna standardní Gibsovy energie

$$\Delta_r G^0$$

Vypočte se třeba jako:

$$\Delta_r G^0 = \sum_{\text{produkty}} \Delta G_{\text{sluč}}^0 - \sum_{\text{vých.látky}} \Delta G_{\text{sluč}}^0$$

V rovnováze je

$$\Delta_r G = 0$$

Proto:

$$0 = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_{\text{rovn}} = \Delta_r G^0 + RT \ln K$$

neboli:

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě (van't Hoffova rovnice)

Rovnovážná konstanta na tlaku nezávisí, na tlaku však může u plynných reakcí záviset rovnovážné složení

Výpočet rovnovážného složení reakční směsi
Homogenní a heterogenní chemické rovnováhy

Transportní děje

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

1. Fickův zákon – difuzní transport je úměrný gradientu koncentrace, D difuzní koeficient

$$J = vc$$

Transport konvekcí s rychlostí v

$$J = uEc$$

Transport elektromigrací s mobilitou u ,
 E intenzita elektrického pole

Difuzní rovnice

taky 2. Fickův zákon – rozložení koncentrace v závislosti na souřadnici a čase

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{d^2 c}{dx^2}$$

Povrchové napětí

$$dw = \gamma dS$$

koeficient povrchového napětí γ

$$\frac{2\gamma}{r} = h\rho g$$

kapilární elevace – vzlínání