

Charakteristika kurzu C4660 Základy fyzikální chemie, JS 2016/17

Vyučující: doc. Markéta Munzarová, Dr. Dominik Heger, doc. Jan Hrbáč

Cíle:

- A. Porozumění konceptům s ohledem na dříve, souběžně a později probíhající kurzy.
- B. Postupné budování abstrakce.
- C. Zběhllost v praktických výpočtech se silným důrazem na základy a aplikace termodynamiky. Proto cvičení u tabule se 3 testy během semestru.

Okruhy:

- I. **Struktura. 3 přednášky**, 2 MM + 1 DH.
- II. **Termodynamika. 7 přednášek** 6 MM + 1 DH
- III. **Kinetika a rovnovážná elektrochemie, 3 přednášky**. 2 DH + 1 JH.

Témata odsunutá do podzimního semestru:

Reálné plyny. Reálné roztoky. Transportní vlastnosti. Aplikace standardních potenciálů. Statistická termodynamika. Povrchy

Zkouška: Písemná, nikoli elektronická, v délce trvání 2 hodiny. Všechna zadání ze semináře budou zpřístupněna i těm, kteří nemají seminář zapsán, aby byly ospravedlněny výpočetní úlohy. Literatura: Atkins (český překlad).

Osnova :

1. Atomové orbitaly.

Planckův vztah, vlnový charakter částic, vlnové funkce pro příklad částice na kruhu. Hledání vlnových funkcí a energií, pojem operátoru jako prostředku k nalezení obojího. Fyzikální přijatelnost vlnových funkcí a důsledek: kvantování energie. Rozložení pravděpodobnosti. Atomové orbitaly: fyzikální význam kvantových čísel a význam různých způsobů znázorňování. Energie AO, efektivní náboj, Slaterova pravidla.

2. Molekulové orbitaly.

Vznik chemické vazby na příkladu molekulového iontu H_2^+ . Molekulové orbitaly jako lineární kombinace atomových, příspěvky k energii, vazebný a protivazebný MO z hlediska energie a elektronové hustoty. Elektronová struktura dvouatomových molekul: porovnání popisu molekulovými orbitaly a pomocí hybridizace. Vztah k experimentu.

3. Interakce elektromagnetického záření s molekulami.

Vnímání barev, barvy komplementární, aditivní a subtraktivní. Obecný úvod do spektroskopie: dělení spektroskopií, vlastnosti světla, podmínky pozorování spektrálních přechodů. Záření černého tělesa, Boltzmanovo rozdělení energií, Einsteiny koeficienty přechodů. Spektra a jejich charakteristiky: čarová, pásová. Zavedení pojmů transmitance, absorptance, reflektance, absorbance. Přehled základů některých spektrálních metod: rotační, vibrační, elektronové a difrakční spektroskopie.

4. Ideální plyn a první věta termodynamiky

Tlak (p), teplota (T), nultá věta termodynamiky. Boyleův zákon, Charlesův zákon a Avogadrův princip. Stavová rovnice ideálního plynu. Teplo (q), vnitřní energie (U), výpočet pro jednoatomový plyn. Stavové a nestavové veličiny. První věta

termodynamiky. Expanzní práce, pojem přírůstku (diferenciálu) dráhy, objemu (V) a práce (W), geometrický význam určitého integrálu. Vratná změna.

5. Termochemie, enthalpie a entropie.

Předávání tepla: kalorimetrie, tepelná kapacita a molární tepelná kapacita. Enthalpie (H) a její změna, vztah ke změně U . Změna H s T . Standardní změny enthalpie, Hessův zákon. Standardní tvorné enthalpie, Born-Haberův cyklus. Pojem disperze energie, entropie (S) jako reverzibilní změna tepla při dané teplotě.

6. Druhá a třetí věta termodynamiky, zaměření na systém.

Výpočet změny entropie pro izotermální expanzi ideálního plynu, druhá věta termodynamiky. Boltzmannův vztah pro entropii, Clausiova nerovnost. Třetí věta termodynamiky. Výhodné termodynamické funkce: Helmholtzova (A) a Gibbsova (G) energie. Přírůstky G , A pro konstantní T . Kritéria spontánní změny pro konstantní T, V a konstantní T, p . Maximální dostupná práce a maximální neexpanzní práce.

7. Reakční Gibbsova energie.

Výpočet změny G doprovázející reakci (ΔG). Definice a výpočet standardní reakční Gibbsovy energie (ΔG^0) a standardní Gibbsovy energie tvorby sloučeniny. Minimum G , rozsah reakce ξ . Posouzení průběhu funkce jedné proměnné pomocí směrnice. Spontaneita chemických reakcí. Reakční Gibbsova energie $\Delta_r G$, reakce exergonické a endergonické. Popis rovnováhy pro přeměnu ideálního plynu a obecnou reakci.

8. Fázové přechody čistých látek. Jednoduché směsi I. Pojem fáze, fázový diagram čisté látky (H_2O), Gibbsovo fázové pravidlo. Popis složení směsi v TD: Parciální molární objemy složek ve směsi. Chemické potenciály kapalin. Ideální roztok na příkladu směsi benzen-toluen, Raoultův zákon.

9. Jednoduché směsi II. Fázový diagram dvousložkového systému. Diagramy s tlakem par. Diagramy teplota-složení. Destilace směsí, azeotropy. Fázové diagramy rovnováhy kapalina-kapalina. Aktivity: rozpouštědlo, rozpuštěná látka, regulární roztok, ionty v roztoku.

10. Chemická rovnováha Reakční kvocient (Q). Závislost reakční Gibbsovy energie na reakčním kvocientu, termodynamická rovnovážná konstanta (K). Zápis a výpočet K . Ovlivnění rovnováhy změnou tlaku a Le Chatelierův princip. Ovlivnění exotermních a endotermních reakcí teplotou. Van't Hoffova rovnice a měření reakční enthalpie. Hodnota K při různých teplotách.

11. Rychlosti chemických reakcí I.

Empirická chemická kinetika. Monitorování změny tlaku pro rozklad N_2O_5 . Definice reakční rychlosti jako směrnice tečny ke křivce závislosti koncentrace na čase. Rychlosti spotřeby reaktantů a tvorby produktů. Rychlostní zákon a konstanta, reakční řád. Určení rychlostního zákona metodou počátečních rychlostí. Teplotní závislost reakční rychlosti: Arrheniova rovnice.

12. Rychlosti chemických reakcí II.

Jednotlivé typy reakcí. Reakce prvního řádu. Poločas a střední doba života. Přibližování koncentrací jejich rovnovážným hodnotám. Rychlostní zákon reakce druhého řádu. Následné reakce. změna koncentrace s časem, aproximace stacionárního stavu, rychlost určující krok, kineticky a termodynamicky řízené reakce. Řetězová reakce. Kinetika fluorescence.

13. Rovnovážná elektrochemie.

Iontová síla, Debye-Hückelův zákon. Poloreakce, typy elektrod. Rozepsání reakce, zápis reakčního kvocientu poloreakcí. Druhy a zápis článků. Elektromotorická síla E a vztah k $\Delta_r G$. Nernstova rovnice, standardní článkový potenciál E^0 . Články v rovnováze: výpočet K z E^0 a výpočet E^0 pomocí dvou jiných standardních potenciálů.