

# Úvod

- vyučující
  - Jana Pavlů (budova A12/222, houserova@chemi.muni.cz)
  - Pavel Brož (budova A12/232, broz@chemi.muni.cz)

<http://fyzchem.sci.muni.cz/>
- organizace výuky
  - přednáška (přestávka, zpoždění, jídlo, pití)
  - sylabus (rozdělení témat, 6.-9. P. Brož)
  - prezentace (ppt ano, tabule ne)
  - literatura (Atkins)
  - zkouška (písemná + ústní)
  
  - seminář (není povinný, příklady na Isu - vytisknout)
- **Začátek čtvrtěční hodiny 23. 2. 2017  
posunut o 15 minut na 16:15**

# Skupenství, plyny

- 1. Skupenství
  - Plynné, kapalné, pevné.
  - 1.1 Vlastnosti plynů. Pojem tlaku, měření tlaku, pojem teploty, nultá věta termodynamiky.
    - 1.1.1 Ideální plyn. Boyleův zákon, Charlesův zákon, Guy-Lussacův zákon a Avogadroův princip. Funkce jedné proměnné. Stavová rovnice ideálního plynu, pojem funkce dvou proměnných.
    - 1.1.2 Reálné plyny. Mezimolekulové interakce, viriální stavová rovnice, van der Waalsova rovnice reálného plynu.

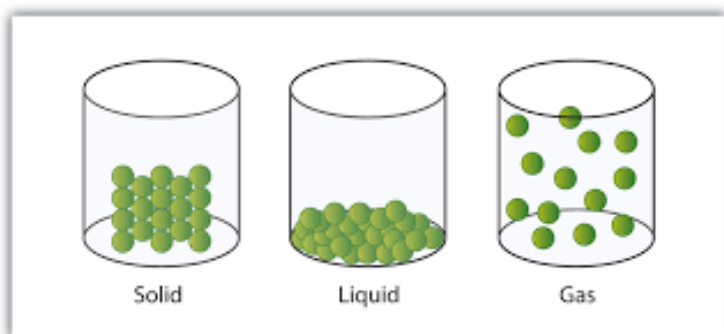
# Fyzikální chemie

- Definice
- Úkol
  - kvantitativní vztahy, modely, vyjádřit měřitelné vlastnosti
- Historie
  - 1752 Lomonosov
  - 60-80. léta 19 stol.
  - 1876 Gibbs „On the equilibrium of heterogeneous substances“
  - 1887 Zeitschrift für physikalische Chemie
- Objekt výzkumu (rovnováha, pohyb, struktura)

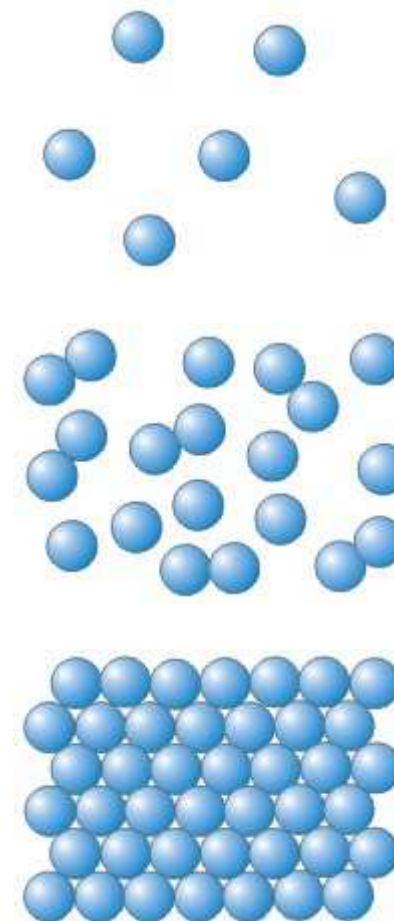
# 1. Skupenství

Skupenství	Značka	Interakce, síly, $\rho$	Pohyb	Tvar, V
Plynné	g			
Kapalné	l			
Pevné	s			

tekutina  
plazma



<http://www.oxnotes.com/states-of-matter-igcse-chemistry.html>



<http://www.zschemie.euweb.cz/latky/latky14.html>

# 1.1 Vlastnosti plynů

## „částicový“ pohled

Plyn	Částice m, V	Interakce +, -	Srážky
reálný			
ideální			

kdy se plyn chová ideálně?

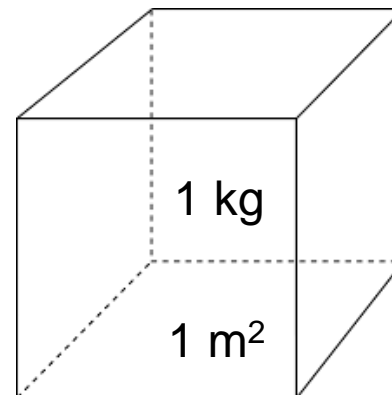
## typické vlastnosti plynů

(mísitelnost, zaujímají celý objem nádoby, stlačitelnost, hustota, tekutost, odpaření, sublimace)

## fyzikální popis – p, V, n, T

$$p = \frac{\textit{síla}}{\textit{plocha}} = \frac{F}{A} = \frac{m \cdot a}{A}$$

$$Pa = \frac{kg \cdot m}{m^2 \cdot s^2} = \frac{kg}{m \cdot s^2}$$



$$a = g = 10 \text{ m/s}^2$$

$$p = \frac{m \cdot a}{A} = \frac{1 \cdot 10}{1} Pa$$

# 1.1 Vlastnosti plynů

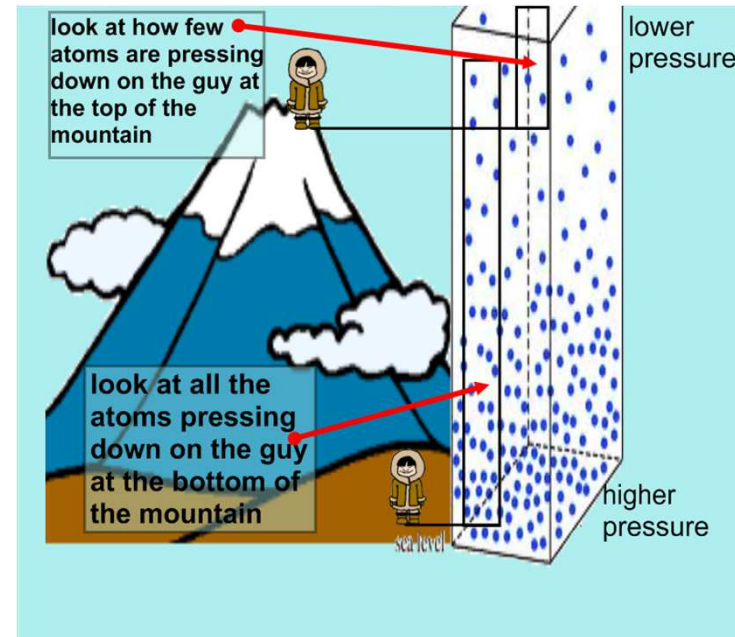
## tlak

$$\text{Pa} = \text{kg} \cdot \text{m} / \text{s}^2$$

$$1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Torr} = \text{atm} \cdot p / 760 \\ = 101\,325 / 760 = 133,3 \text{ Pa}$$

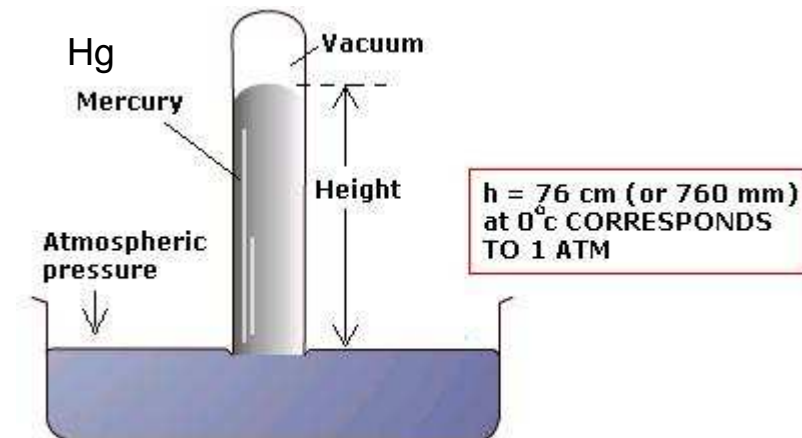
$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$



## Toricelli

Toricelliho vakuum

$$p_{atm} = p_h = h\rho g = \\ = 0,75 * 13,6 * 10^3 * 9,81 = 10^5 \text{ Pa}$$



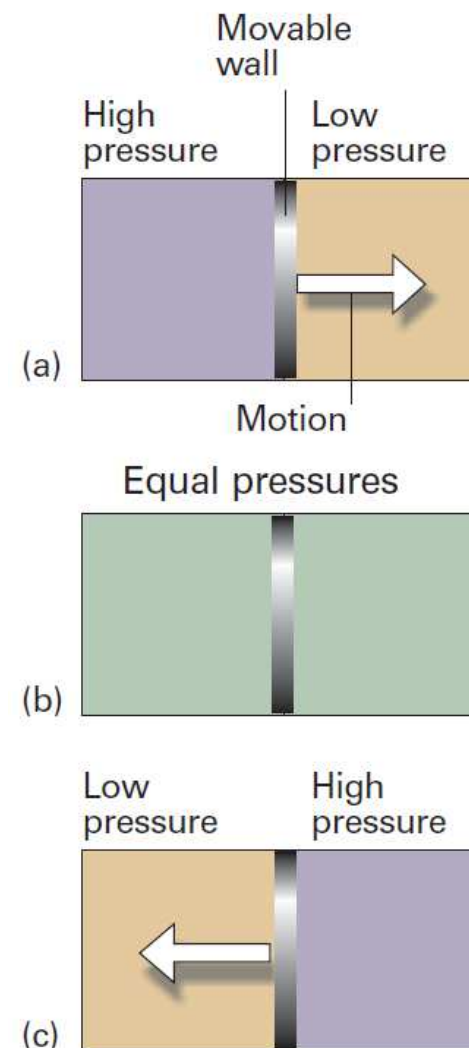
# 1.1 Vlastnosti plynů

## mechanická rovnováha

When a region of high pressure is separated from a region of low pressure by a movable wall, the wall will be pushed into one region or the other, as in (a) and (c).

However, if the two pressures are identical, the wall will not move (b).

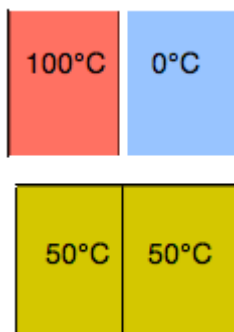
The latter condition is one of mechanical equilibrium between the two regions.



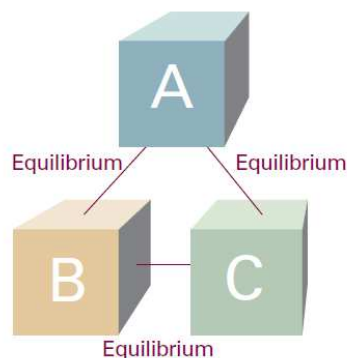
# 1.1 Vlastnosti plynů

## teplota

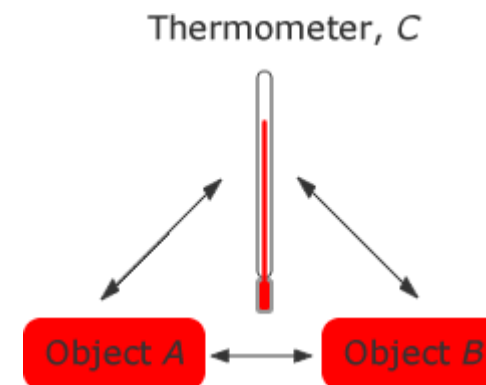
tepelná rovnováha, měření teploty, teploměrná látka  
adiabatická a diatermická přepážka



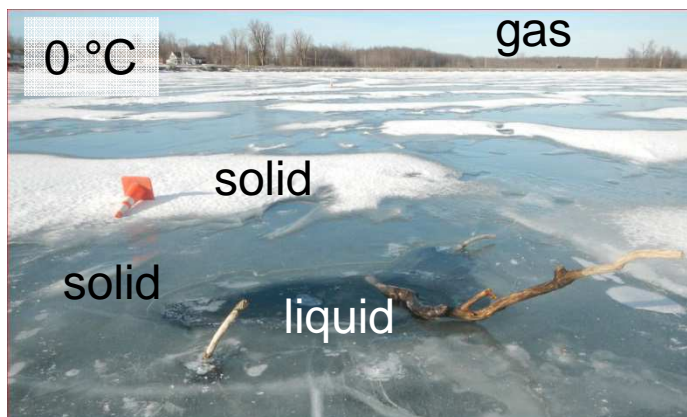
<https://share.ehs.uen.org/node/9371>



Atkins P.W.: Physical Chemistry



<http://www.splung.com/content/sid/6/page/zerothlaw>





# 1.1 Vlastnosti plynů

## teplota

### nultá věta termodynamiky

pokud dvě tělesa mají stejnou teplotu, pak jsou v tepelné rovnováze

pokud je těleso 1 v tepelné rovnováze s tělesem 2 a 2 s tělesem 3, pak je v tepelné rovnováze i těleso 2 a 3

## stupnice

Celsiova

Kelvinova (termodynamická, absolutní)

Farenheitova

$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$                       0 °F

lidské tělo                                      98 °F

ledová voda                                    32 °F

$$T[^\circ\text{C}] = \frac{T[^\circ\text{F}] + 40}{1.8} - 40$$

$$T[^\circ\text{F}] = (T[^\circ\text{C}] + 40) * 1.8 - 40$$

$$-40^\circ\text{F} = -40^\circ\text{C}$$

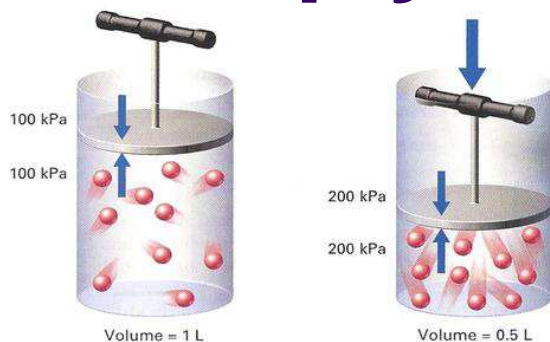
## standardy

STP    standard temperature and pressure    0 °C     $10^5$  Pa

SATP    stand. ambient temperature and pressure    25 °C     $10^5$  Pa

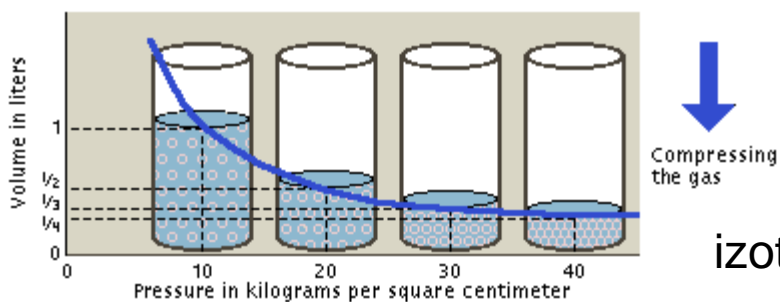
# 1.1.1 Ideální plyn

původ tlaku



stav 1	vztah	stav2
$V_1$		$V_2$
$p_1$		$p_2$
$p_1$		$p_2$

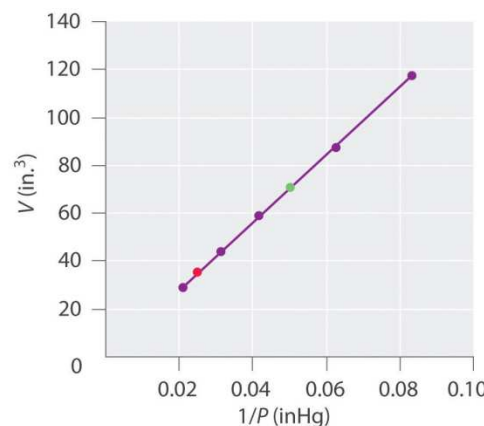
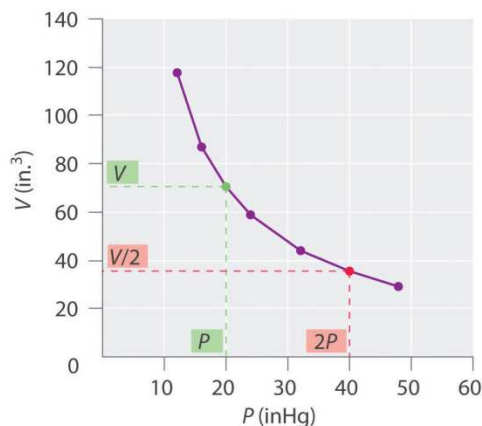
Boyleův-(Mariotův) zákon



<https://reich-chemistry.wikispaces.com/Charles+condlin+and+Grimner>

izoterma

P (inHg)	V (in. <sup>3</sup> )	PV
12.0	117.5	1410
16.0	87.2	1400
20.0	70.7	1410
24.0	58.8	1410
32.0	44.2	1410
40.0	35.3	1410
48.0	29.1	1400



$$y = ax + b$$

$$V = a \frac{1}{p} + 0$$

$$Vp = a = konst.$$

$$a = tg \alpha$$

$$b = \text{úsek na ose } y$$

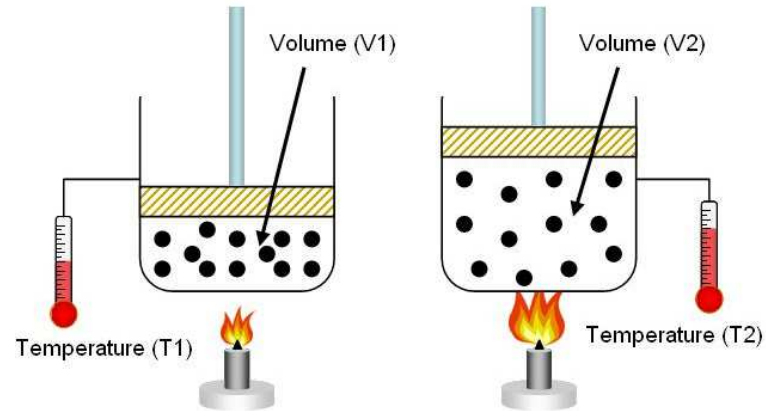
(a) Data from Boyle's experiment

(b) Volume vs. pressure

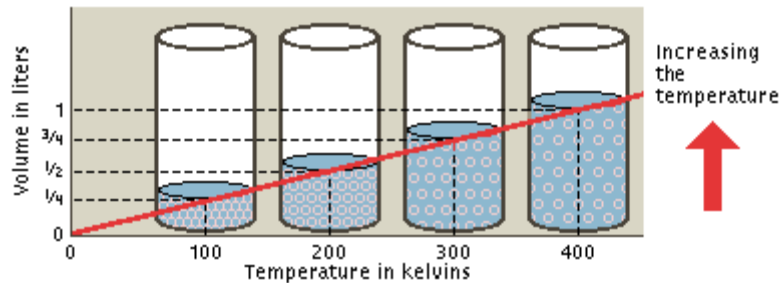
(c) Volume vs. 1/pressure

# 1.1.1 Ideální plyn

## Charlesův zákon



<http://ygraph.com/chart/2162>



<https://reich-chemistry.wikispaces.com/Charles+condlin+and+Grimner>

izobara

$$y = ax + b$$

$$V = aT + 0$$

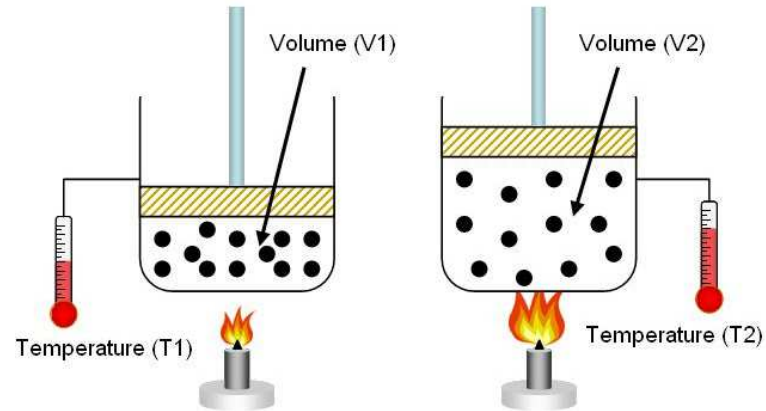
$$V / T = a = konst.$$

$$V_1 / T_1 = konst. = V_2 / T_2$$

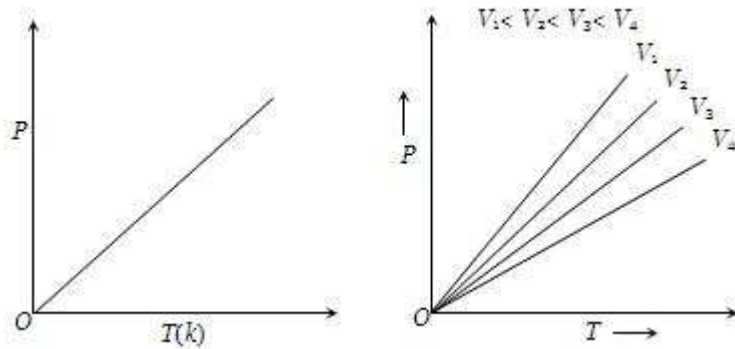
$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

# 1.1.1 Ideální plyn

## Guy-Lusacův zákon



<http://ygraph.com/chart/2162>



izochora

$$y = ax + b$$

$$p = aT + 0$$

$$p/T = a = konst.$$

$$p_1/T_1 = konst. = p_2/T_2$$

$$\boxed{\frac{p_1}{p_2} = \frac{T_1}{T_2}}$$

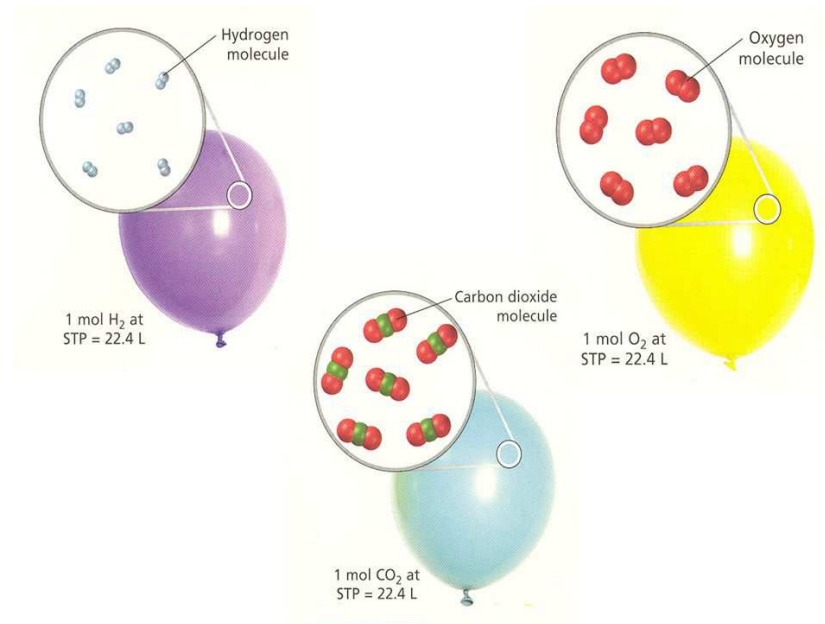
# 1.1.1 Ideální plyn

## Avogadrův princip

stejné objemy plynů mají za stejné  $T$   
a  $p$  stejný počet částic

$0^\circ\text{C}$ , 1 atm       $V_m = 22,414 \text{ l/mol}$

$25^\circ\text{C}$ , 105 Pa     $V_m = 24,798 \text{ l/mol}$



**stavová rovnice ideálního plynu (i.g.)**

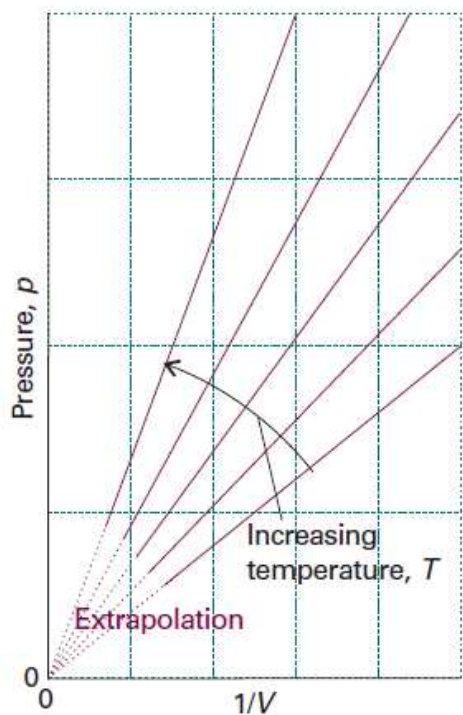
$$pV = nRT$$

$$pV_m = RT$$

# 1.1.1 Ideální plyn

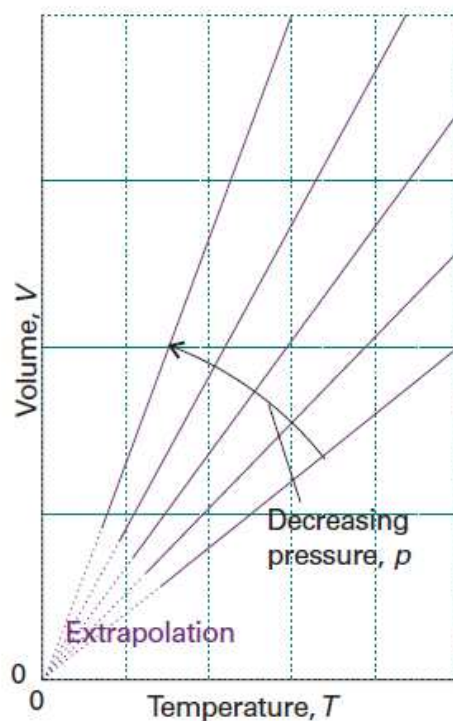
funkce 2 proměnných

$$pV = nRT$$



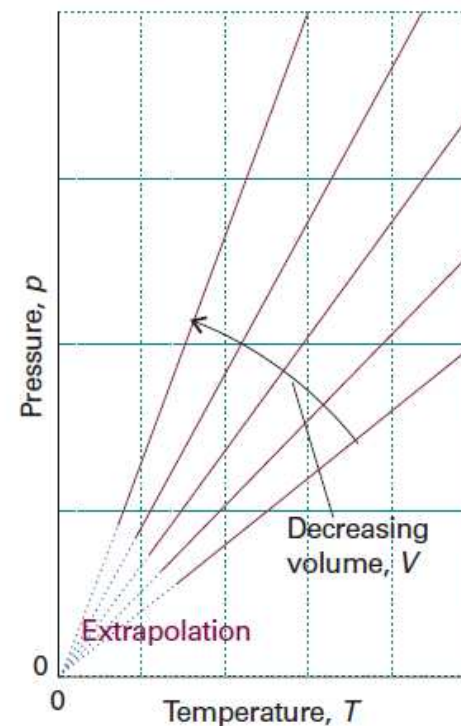
izotermy

$$p = \frac{nRT}{V}$$



izobary

$$V = \frac{nRT}{p}$$



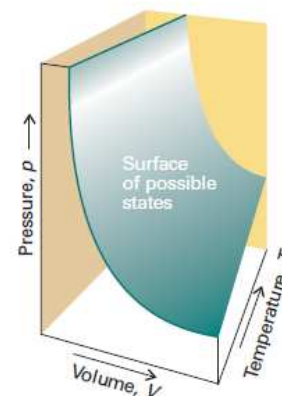
izochory

$$p = \frac{nRT}{V}$$

# 1.1.1 Ideální plyn

funkce 2 proměnných

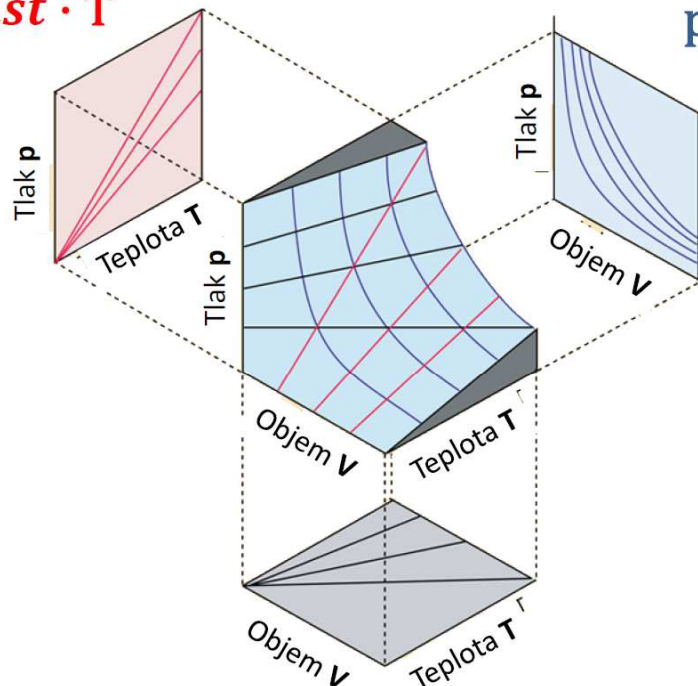
$$pV = nRT$$



Atkins P.W.: Physical Chemistry

$$p = konst \cdot T$$

Guy-Lusacův zákon



$$p = \frac{konst}{V}$$

Boyleův zákon

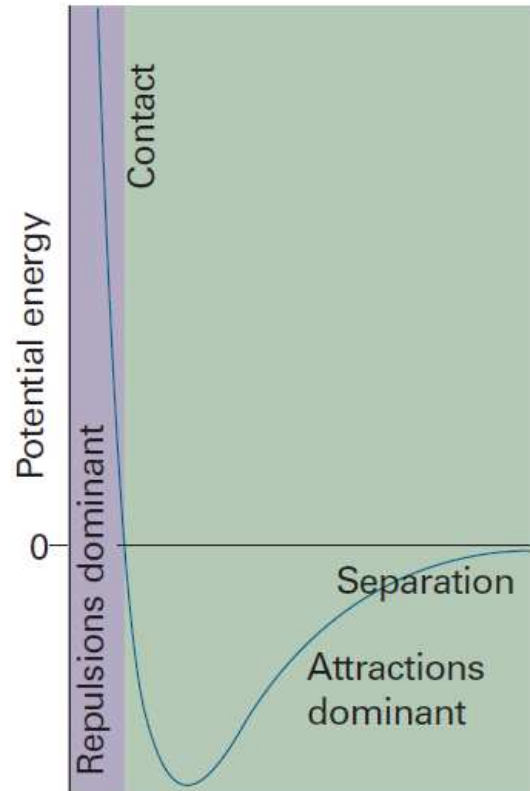
$$V = konst \cdot T$$

Charlesův zákon

# 1.1.1 Reálný plyn

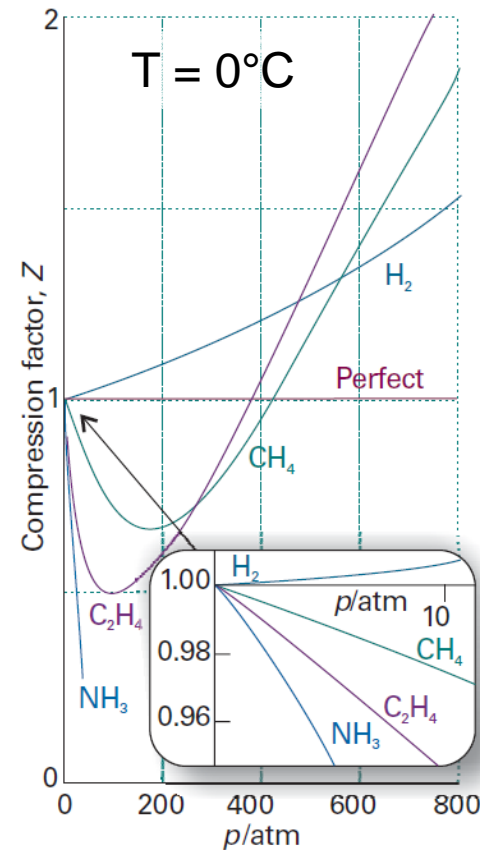
? jak se liší ideální plyn od reálného

interakce



objem

kompresibilitní faktor



$$Z = \frac{V_m}{V_m^0}$$

$$Z = \frac{V_m}{RT/p}$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

$T = 0^\circ\text{C}$

A perfect gas has  $Z = 1$  at all pressures.

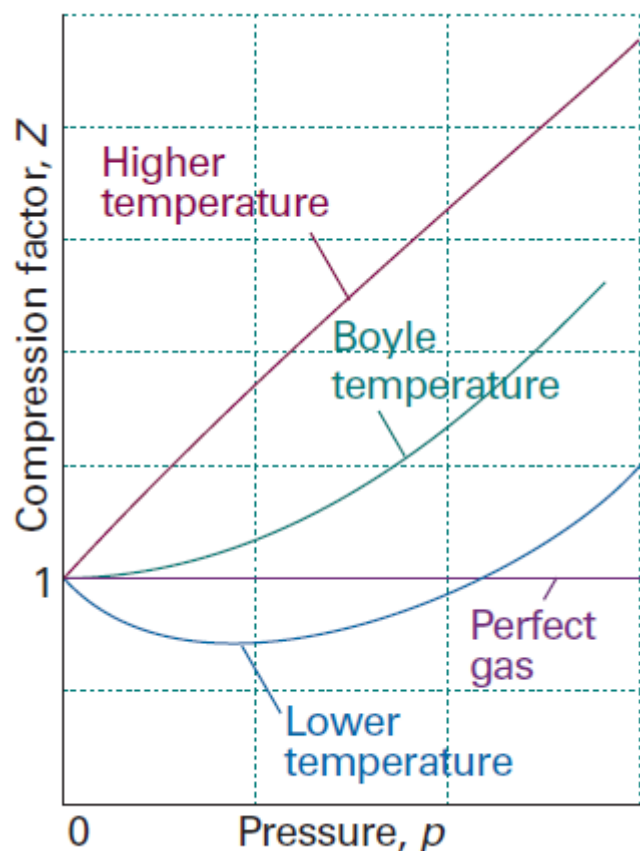
Notice that, although the curves approach 1 as  $p \rightarrow 0$ , they do so with different slopes.



# 1.1.1 Reálný plyn

virialní stavová rovnice

$$pV_m = RT(1 + B' p + C' p^2 + \dots)$$



Synoptic Table 1.4\* Second virial coefficients,  $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$

	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO <sub>2</sub>	-149.7	-12.4
N <sub>2</sub>	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

\* More values are given in the *Data section*.

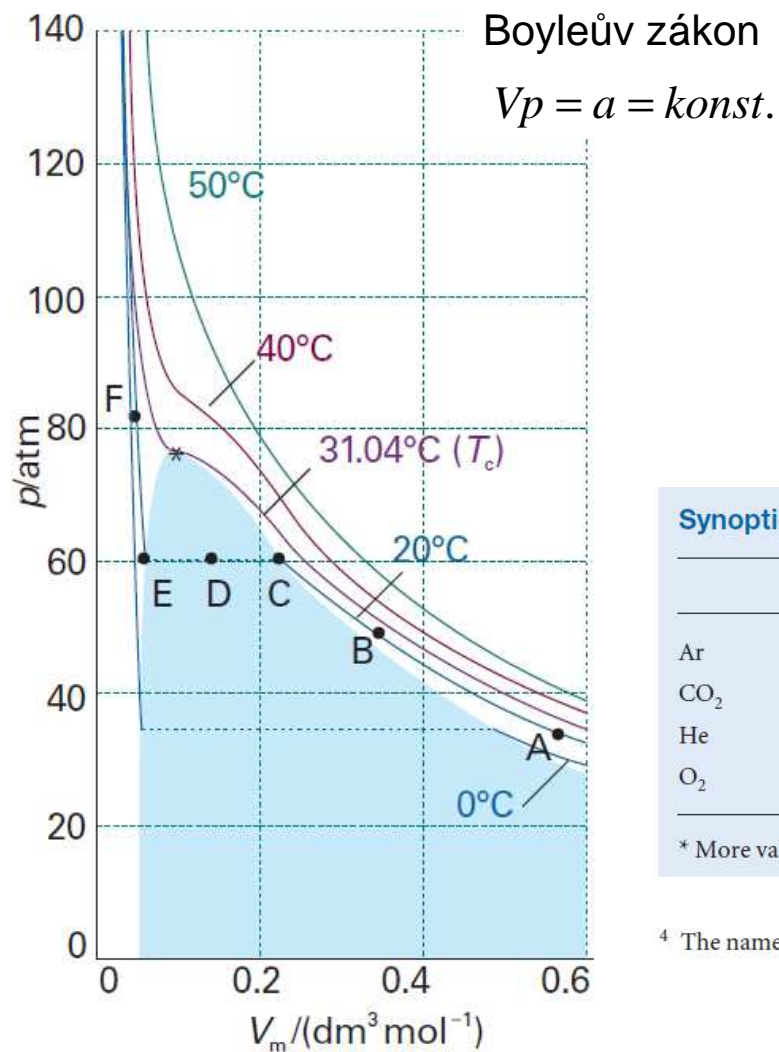
The compression factor,  $Z$ , approaches 1 at low pressures, but does so with different slopes.

For a perfect gas, the slope is zero, but real gases may have either positive or negative slopes, and the slope may vary with temperature.

At the Boyle temperature, the slope is zero and the gas behaves perfectly over a wider range of conditions than at other temperatures.

# 1.1.1 Reálný plyn

## kondenzace



kritický bod, kritická teplota, kritický tlak

superkritická kapalina

Synoptic Table 1.5\* Critical constants of gases

	$p_c/atm$	$V_c/(cm^3 mol^{-1})$	$T_c/K$	$Z_c$	$T_B/K$
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO <sub>2</sub>	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O <sub>2</sub>	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

\* More values are given in the *Data section*.

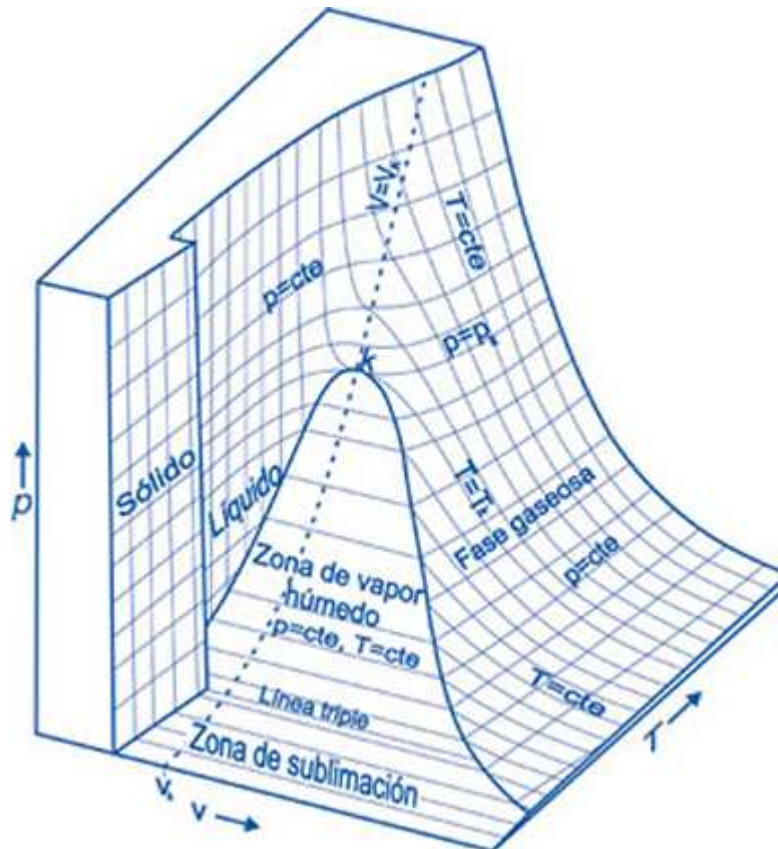
<sup>4</sup> The name comes from the Latin word for force. The coefficients are sometimes denoted  $B_2, B_3, \dots$

# 1.1.1 Reálný plyn

## kondenzace

Boyleův zákon

$$Vp = a = konst.$$



kritický bod, kritická teplota, kritický tlak

superkritická kapalina

# 1.1.1 Reálný plyn

## van der Waalsova stavová rovnice

korekce objemu

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

korekce na přitažlivé síly

$$p \approx c = \frac{n}{V}$$

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

koeficienty vdW rovnice

- empirické
- pro i.g.  $\rightarrow 0$
- korelují s veličinami, které souvisejí s + a – silami
- lze z nich vypočítat  $T_c$ ,  $p_c$ ,  $V_c$

**Synoptic Table 1.6\*** van der Waals coefficients

	$a/(\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b/(10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO <sub>2</sub>	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

\* More values are given in the *Data section*.