

Fyzikální chemie & molekuly

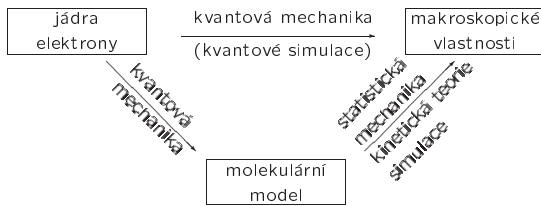
s.1
m01

16. března 2009

Fyzikální chemie

- (klasická) termodynamika, nerovnovážná termodynamika
- kvantová chemie, spektroskopie
- statistická termodynamika, kinetická teorie

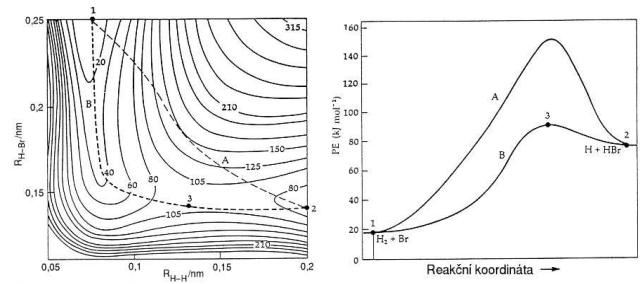
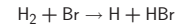
Atomy a molekuly



Potenciální energie – příklady

s.5
m01

Hyperplocha potenciální energie pro reakci



Kvantová chemie

s.2
m01

Schrödingerova rovnice

$$\frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \tau)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \tau)$$

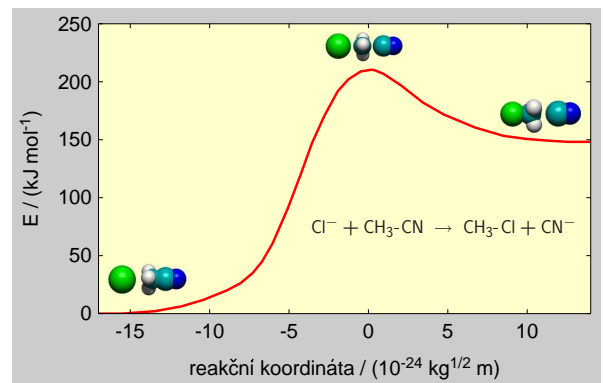
$$\hat{H} \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots)$$

$m_e \ll m_{\text{jádra}} \Rightarrow$ Bornova-Oppenheimerova aproximace:
„jádra klasicky, elektrony kvantově“
 \Rightarrow hyperplocha potenciální energie $E = E(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots)$

Potenciální energie – příklady

s.6
m01

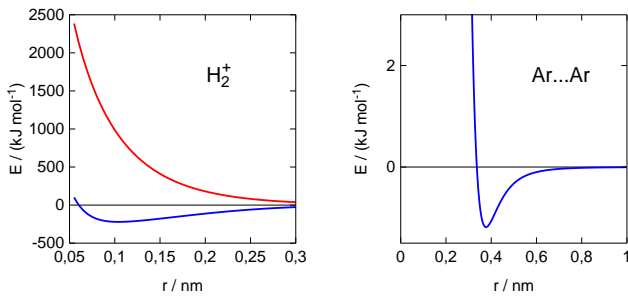
Reakční koordináta pro nukleofilní substituci $\text{S}_{\text{N}}2$



Potenciální energie – příklady

s.3
m01

Energie v závislosti na vzdálenosti jader r



Síly mezi molekulami 1

s.7
m01

Ion-Ion (Coulombův zákon):

$$E_{\text{elst}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 z_2 e^2}{r}$$

Příklad: Pár $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ($r = 0,3 \text{ nm}$): $E = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$

Dipól: $\vec{\mu} = \vec{l}q^+$

Molekula s dipólem je **polární**

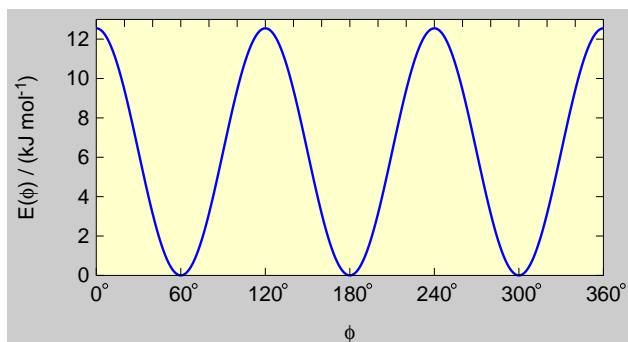
Energie závisí na orientaci a ubývá jako r^{-3} .

Indukovaný dipól: $\vec{\mu} = \alpha_S \vec{E} \quad \alpha = \frac{\alpha_S}{4\pi\epsilon_0}$

Potenciální energie – příklady

s.4
m01

Energie v závislosti na dihedrálním (torzním) úhlu ϕ H-C-C-H



Síly mezi molekulami 1

s.8
m01

Ion-Ion (Coulombův zákon):

$$E_{\text{elst}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 z_2 e^2}{r}$$

Příklad: Pár $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ ($r = 0,3 \text{ nm}$): $E = 463 \text{ kJ mol}^{-1}$

Dipól: $\vec{\mu} = \vec{l}q^+$

Molekula s dipólem je **polární**

Energie závisí na orientaci a ubývá jako r^{-3} .

Indukovaný dipól: $\vec{\mu} = \alpha_S \vec{E} \quad \alpha = \frac{\alpha_S}{4\pi\epsilon_0}$

Síly mezi molekulami 2

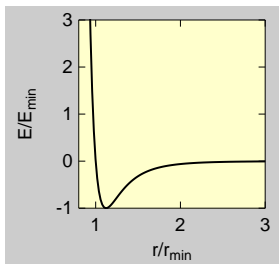
[simolant x]

s.9
m01

- daleko: fluktuující dipól-indukovaný dipól = Londonovy disperzní síly, energie $\sim r^{-6}$
- blízko: překryv orbitalů, energie $\sim e^{-\text{const} \cdot r} \approx r^{-12}$

$$\Rightarrow u(r) = E_{\min} \left[\left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{\min}}{r} \right)^6 \right]$$

Lennard-Jonesův potenciál
(interakční energie)
 $E_{\min} > 0$ (minimum = $-E_{\min}$)



- mnoho molekul: $E_{\text{pot}} = \sum_{ij} u(r_{ij})$

Statistická termodynamika instant

s.13
m01

stav $\psi \approx \{\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots\}$

Izolovaný systém ($V = \text{const}$, $E = \text{const}$): $\pi(\psi_1) = \pi(\psi_2) = \frac{1}{\text{počet stavů}}$

Systém s konstantní teplotou:

$$\begin{aligned} \pi(\psi) &= \pi(E(\psi)) \\ E_1 + E_2 &= E_{1+2} \\ \pi(E_1) \cdot \pi(E_2) &= \pi(E_{1+2}) = \pi(E_1 + E_2) \\ \Rightarrow \pi(E) &= \text{const}^E = \exp(\alpha_i - \beta E) \end{aligned}$$

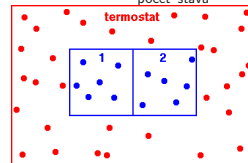
- 0. věta $\Rightarrow \beta$ je empirická teplota

- α_i je normalizační konst., aby $\sum_{\psi} \pi(\psi) = 1$, závisí na systému

Určení β : jednoatomový ideální plyn ($U = \frac{3}{2}RT$)

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{\sum_{\psi} \mathcal{E}(\psi) \pi(\mathcal{E}(\psi))}{\sum_{\psi} \pi(\mathcal{E}(\psi))} = \frac{\int \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \pi(\frac{1}{2} m \vec{v}^2) d\vec{v}}{\int \pi(\frac{1}{2} m \vec{v}^2) d\vec{v}} \\ \Rightarrow \langle E \rangle &= \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} \Rightarrow \beta = \frac{1}{k_B T} \end{aligned}$$

další postup $\Rightarrow F = k_B T \ln \alpha \Rightarrow$ entropie



Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 1

s.10
m01

Molekula = hmotný bod

N molekul o hmotnosti m_i v krychli o hraně L

Rychlost molekuly i je $\vec{v}_i = (v_{i,x}, v_{i,y}, v_{i,z})$

Po odrazu: $v_{i,x} \rightarrow -v_{i,x}$

Podruhé narazí do stěny za $\tau = 2L/v_{i,x}$

Síla = změna hybnosti za jednotku času

Hybnost $\vec{P} = m\vec{v}$

Změna hybnosti = $\Delta P_x = 2m_i v_{i,x}$

Průměrná síla způsobená nárazem jedné molekuly:

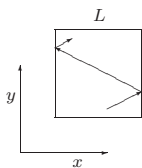
$$F_{i,x} = \frac{\Delta P_x}{\tau} = \frac{2m_i v_{i,x}}{2L/v_{i,x}} = \frac{m_i v_{i,x}^2}{L}$$

Tlak je síla ode všech N molekul dělená plochou

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N F_i}{L^2} = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3}$$

Kinetická energie jedné molekuly je

$$\frac{1}{2} m_i |\vec{v}_i|^2 \equiv \frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{1}{2} m_i (v_{i,x}^2 + v_{i,y}^2 + v_{i,z}^2)$$



Boltzmannova pravděpodobnost

s.14
m01

Pravděpodobnost nalezení stavu s energií \mathcal{E} je úměrná

$$\pi(\mathcal{E}) = \text{const} \cdot \exp\left[-\frac{\mathcal{E}(\psi)}{k_B T}\right] = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{RT}\right)$$

Důsledky:

- bariéru (aktivační energii) E^* překoná $\sim \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$ molekul \Rightarrow Arrheniův vztah

$$k = A \exp\left(-\frac{E^*}{RT}\right)$$

- energie potřebná k přenesení molekuly z kapaliny do páry je $\Delta_{\text{vyp}} H$, pravděpodobnost nalezení molekuly v páře je úměrná $\sim \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vyp}} H}{RT}\right)$ \Rightarrow Clausiova-Clapeyronova rovnice (integrovaný tvar)

$$p = p_0 \exp\left[-\frac{\Delta_{\text{vyp}} H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{vyp}} H}{RT}\right)$$

Tlak ideálního plynu z kinetické teorie 2

s.11
m01

Kinetická energie plynu = vnitřní energie

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_i^2 = \frac{3}{2} \sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2$$

\Rightarrow

$$p = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_{i,x}^2}{L^3} = \frac{2}{3} \frac{E_{\text{kin}}}{V}$$

Jinak napsáno

$$pV = \frac{2}{3} E_{\text{kin}} \stackrel{!}{=} nRT$$

Teplota je mírou kinetické energie

Barometrická rovnice

s.15
m01

Vypočítejte tlak vzduchu ve výšce $h = 8850$ m za teploty 0°C , je-li na hladině moře normální tlak.

33,4 kPa



Ekvipartiční princip

s.12
m01

počet mechanických stupňů volnosti $f = 3N$

$$pV = nRT = \frac{N}{N_A} RT = \frac{f}{3} k_B T = \frac{2}{3} E_{\text{kin}}$$

Boltzmannova konstanta: $k_B = R/N_A = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Výraz E_{kin} je složen celkem z f členů tvaru $\frac{1}{2} m_i v_{i,k}^2$, kde k je x, y nebo z . V průměru na každý stupeň volnosti připadá energie

$$\frac{E_{\text{kin}}}{f} = \frac{1}{2} k_B T$$

V molárních jednotkách ($f_{\text{mol}} =$ počet mech. st. vol./1 molekulu)

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial T}\right) = \frac{N \frac{1}{2} k_B T}{N_A T} = \frac{3}{2} R = \frac{f_{\text{mol}} R}{2}$$

Lineární molekuly: $f_{\text{mol}} = 3 + 2$ rotace, $C_{V,m} = \frac{5}{2} R$

Nelineární molekuly: $f_{\text{mol}} = 3 + 3$ rotace, $C_{V,m} = 3R$

Vibrace klasicky: + 2 za každou (i za E_{pot}) - nepřesné!

Entropie a 3. věta

s.16
m01

$$S = -k_B \sum \pi_i \ln \pi_i \stackrel{\pi_i = \text{const}}{=} k_B \ln(\text{počet stavů})$$

Narušení 3. věty:

Entropie krystalu CO za 0 K

$$S_m = k_B \ln 2^{N_A} = R \ln 2$$

Entropie ledu

$$\text{Výjde } S_m = k_B \ln 1.507^{N_A} = 3.41 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

[Pro chytré hlavičky (Pauling):

- 6 orientací molekuly

- ale pak je vazba s pravděp. $\frac{1}{2}$ špatně

- v molu je $2N_A$ vazeb

- $\Rightarrow S_m = k_B \ln \left(\frac{6^{2N_A}}{2^{2N_A}}\right) = 3.37 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

