

Materiały do ćwiczeń rachunkowych z chemii teoretycznej

dla studentów pierwszego roku studiów
magisterskich na Wydziale Chemii Uniwersytetu
Gdańskiego

Adam Liwo
Krzysztof Bojarski
Artur Giędoń
Rafał Ślusarz

Pomoc przy sprawdzaniu poprawności treści: Anna Antoniak

Gdańsk, 2021

Spis treści

I	Mechanika i dynamika cząsteczek	1
1	Geometria cząsteczki	2
1.1	Wstęp teoretyczny	2
1.1.1	Współrzędne kartezjańskie i wewnętrzne	2
1.1.2	Obliczanie długości wiązań, kątów walencyjnych i kątów torsyjnych ze współrzędnych kartezjańskich	5
1.1.3	Określanie geometrii układu za pomocą współrzędnych wewnętrznych	6
1.2	Przykłady	8
1.3	Zadania	16
2	Punkty krytyczne	19
2.1	Wstęp	19
2.1.1	Hiperpowierzchnie energii potencjalnej.	19
2.1.2	Pochodna funkcji jednej zmiennej oraz jej interpretacja geometryczna.	20
2.1.3	Minima i maksima funkcji jednej zmiennej.	22
2.1.4	Pochodne funkcji wielu zmiennych.	23
2.1.5	Punkty krytyczne funkcji wielu zmiennych.	25
2.2	Przykłady	29
2.3	Zadania	39
3	Mechanika molekularna	43
3.1	Wstęp teoretyczny	43
3.2	Przykłady	49
3.3	Zadania	57
4	Analiza konformacyjna i siły	60
4.1	Część teoretyczna:	60
4.1.1	Analiza konformacyjna	60
4.1.2	Obliczanie sił	62
4.2	Przykłady	65
4.3	Zadania	72

5	Drgania cząsteczek	74
5.1	Wstęp teoretyczny	74
5.2	Przykłady	79
5.3	Zadania	86
II	Mechanika statystyczna układów atomów i cząsteczek	88
6	Prawo Boltzmanna	89
6.1	Wstęp teoretyczny	89
6.2	Przykłady	92
6.3	Zadania	98
7	Wartości średnie	101
7.1	Wstęp teoretyczny	101
7.2	Przykłady	104
7.3	Zadania	109
8	Fluktuacje	113
8.1	Wstęp teoretyczny	113
8.2	Przykłady	114
8.3	Zadania	116
9	Gazy atomowe i cząsteczkowe	118
9.1	Wstęp teoretyczny	118
9.1.1	Gazy atomowe.	118
9.1.2	Gazy cząsteczek dwuatomowych heterojądrowych	120
9.2	Przykłady	125
9.3	Zadania	129
10	Gazy cząsteczkowe cz. 2, energie reakcji	132
10.1	Wstęp teoretyczny	132
10.1.1	Cząsteczki homodwujądrowe	132
10.1.2	Cząsteczki wieloatomowe	135
10.2	Przykłady	139
10.3	Zadania	143
11	Stałe równowag	145
11.1	Wstęp teoretyczny	145
11.1.1	Postęp reakcji chemicznej	145
11.1.2	Równowaga chemiczna	146
11.2	Przykłady	148
11.3	Zadania	153

Część I

**Mechanika i dynamika
cząsteczek**

Rozdział 1

Geometria cząsteczki

Literatura:

1. L. Maurin, M. Mączyński, T. Traczyk, Matematyka: podręcznik dla studentów wydziałów chemicznych, PWN, rozdz. 4

Do oglądania cząsteczek przydatny jest program `rasmol` (`raswin` w wersji Windows).

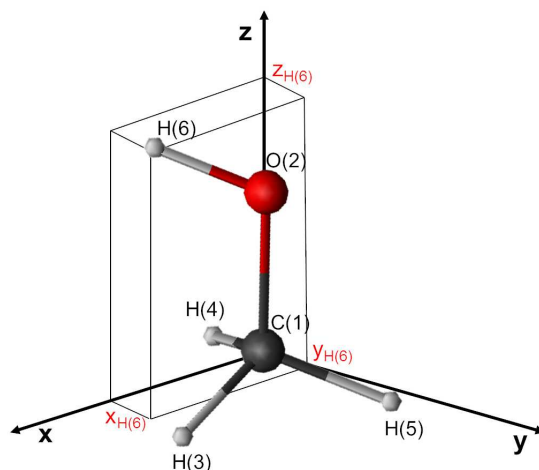
1.1 Wstęp teoretyczny

1.1.1 Współrzędne kartezjańskie i wewnętrzne

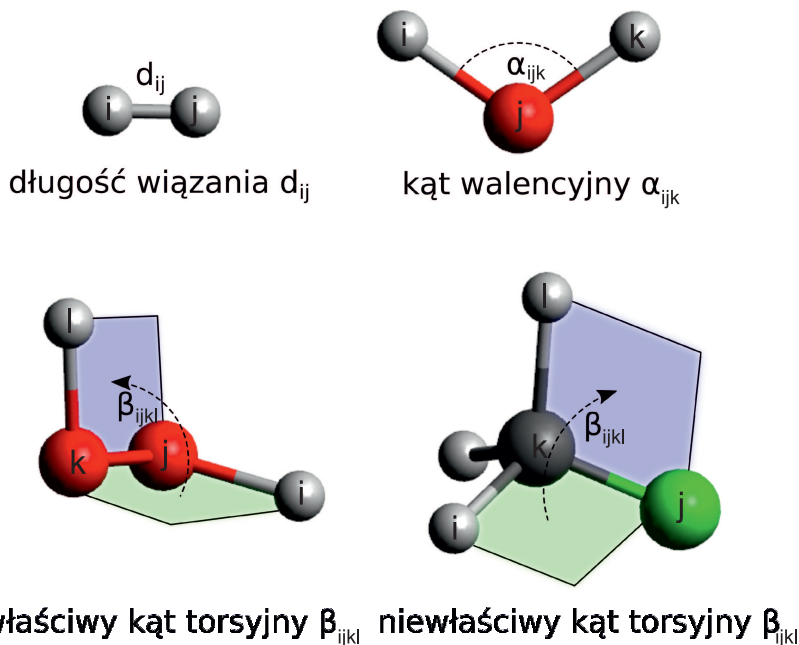
Cząsteczki związków chemicznych są połączeniami atomów o określonej geometrii, którą zwykle charakteryzuje się jakościowo (geometria płaska, tetraedryczna, itp.). Geometria cząsteczek, a w ogólności układów chemicznych, jest rozumiana jako zbiór położenia jąder wszystkich atomów (albo w skrócie: położenia atomów), tworzących dany układ w przestrzeni. Z kolei położenia atomów (a zatem i geometrię całego układu) ilościowo określają ich *współrzędne*. Ilościowy opis geometrii jest wymagany jeżeli chcemy obliczyć wielkości go charakteryzujące, w szczególności energię, które mają odzwierciedlenie w wielkościach mierzonych doświadczalnie.

Będziemy posługiwać się dwoma zestawami współrzędnych. Pierwszym z nich są *współrzędne kartezjańskie*. Układ współrzędnych kartezjańskich definiują 3 wzajemnie prostopadłe osie: x , y oraz z , przecinające się w początku układu, w którym wszystkie współrzędne są równe zero. Używa się układu *prawoskrętnego*, którego osie spełniają *regulę trzech palców lewej dłoni*: jeżeli kciuk, palec serdeczny i palec wskazujący ustawimy mniej więcej pod kątem prostym do siebie tak, aby po skierowaniu tych palców w swoją stronę kciuk znalazł się po lewej, palec serdeczny po prawej a palec wskazujący u góry, to kciuk odpowiada osi x , palec serdeczny osi y a palec wskazujący osi z .

Współrzędne kartezjańskie mówią nam o położeniu każdego obiektu względem początku układu. Przykładowo współrzędne punktu $A=(3, -5, 2)$ oznaczają, iż punkt A jest oddalony o 3 jednostki na osi x , -5 jednostek na osi y oraz o 2 jednostki na osi z od początku układu współrzędnych. Ważną cechą współrzędnych kartezjańskich jest to, iż przy ich pomocy można dokładnie określić położenie obiektu w przestrzeni. Natomiast aby zobaczyć cząsteczkę na podstawie jej współrzędnych kartezjańskich potrzebujemy na ogół programów grafiki molekularnej. Poniższy rysunek ilustruje współrzędne kartezjańskie na przykładzie molekuly metanolu; pokazane są współrzędne atomu wodoru grupy hydroksylowej.



Drugim zestawem współrzędnych są *współrzędne wewnętrzne*. Współrzędne wewnętrzne opisują wzajemne położenie atomów względem siebie i w przeciwieństwie do współrzędnych kartezjańskich nie odnoszą się do konkretnego punktu w przestrzeni, nienależącego do naszego obiektu. Przesuwając lub obracając cząsteczkę zmieniamy jej współrzędne kartezjańskie, natomiast współrzędne wewnętrzne pozostają te same. Najpowszechniej używanymi współrzędnymi wewnętrznymi są długości wiązań, kąty walencyjne i kąty dwuścienne (torsyjne). Pojęcia te ilustruje poniższy rysunek. Współrzędne wewnętrzne nie umożliwiają ustalenia bezwzględnego położenia cząsteczki w przestrzeni, aby to zrobić trzeba dodatkowo określić położenie jej wybranego punktu (np. pierwszego atomu) w układzie współrzędnych kartezjańskich oraz trzeba określić orientację cząsteczki (np. poprzez umieszczenie drugiego atomu na wybranej osi a pierwszych trzech atomów w wybranej płaszczyźnie) w układzie współrzędnych. Natomiast, ponieważ współrzędne te są w dużej części określone poprzez budowę cząsteczki (długości wiązań, kąty walencyjne), ich wartości można w przybliżeniu określić na podstawie elementarnej wiedzy o budowie cząsteczek.



Długość wiązania mówi nam o odległości pomiędzy dwoma związanymi kowalencyjnie ze sobą atomami. Zwykle wyraża się ją w angströmach ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). Kąt walencyjny jest kątem zawartym pomiędzy trzema kolejno związanymi ze sobą kowalencyjnie atomami. Jego wartość zawiera się w przedziale od 0 do 180° . Kąt dwuścienny (torsyjny) pomiędzy atomami i , j , k oraz l jest kątem utworzonym między płaszczyzną zdefiniowaną przez atomy i , j , k oraz tą zdefiniowaną przez atomy j , k i l . Jeżeli atomy i - j - k - l są kolejno połączone ze sobą, taki kąt torsyjny nazywany jest *właściwym* kątem torsyjnym (np. kąt torsyjny H-O-O-H w cząsteczce nadtlenku wodoru). Jeżeli trzy atomy są przyłączone do jednego atomu wierzchołkowego (j), można zdefiniować *niewłaściwy* kąt torsyjny, który jest kątem pomiędzy płaszczyznami atomów mających wspólne jedno wiązanie (j - k), jak zaznaczono na rysunku. Jak wynika z rysunku, kąt dwuścienny jest kątem skierowanym, a zatem posiada znak. Znak jest dodatni, jeżeli patrząc w kierunku od atomu k do atomu j obracamy atom l wokół wiązania j - k w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Pełny obrót odpowiada zmianie kąta dwuściennego o 360° i dlatego dodanie lub odjęcie całkowitej wielokrotności 360° do wartości kąta dwuściennego daje kąt jemu równoważny. Przyjęło się, że wartości kątów dwuściennych zawierają się w przedziale od -180° do 180° . Jeżeli kąt wynosi 0° lub $\pm 180^\circ$ to ugrupowanie atomów $ijkl$ leży w płaszczyźnie; w pierwszym przypadku mamy do czynienia z konformacją *cis* albo *syn* (naprzeciwległą) a w drugim z *trans* albo *anti* (naprzemianległą). Fizycznie $\beta = 180^\circ$ i $\beta = -180^\circ$ opisują tę samą sytuację.

1.1.2 Obliczanie długości wiązań, kątów walencyjnych i kątów torsyjnych ze współrzędnych kartezjańskich

Te parametry geometryczne są potrzebne do obliczenia energii oraz innych wielkości charakteryzujących układ. Możemy je wyliczyć mając współrzędne kartezjańskie. Poniżej podane są odpowiednie wzory.

Długość wiązania między atomami i oraz j :

$$d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$$

gdzie x_i, y_i, z_i oraz x_j, y_j, z_j oznaczają współrzędne kartezjańskie atomów i oraz j .

Kąt walencyjny między atomami i, j, k z wierzchołkiem w atomie j .

$$\cos \alpha_{ijk} = \frac{(x_i - x_j)(x_k - x_j) + (y_i - y_j)(y_k - y_j) + (z_i - z_j)(z_k - z_j)}{d_{ij}d_{jk}}$$

Powyższe wyrażenie określa cosinus kierunkowy kąta między wektorami skierowanymi od atomu j tworzącego wierzchołek kąta do atomów i oraz k :

$$\cos \alpha_{ijk} = \frac{\vec{j}i \circ \vec{j}k}{|\vec{j}i| |\vec{j}k|} = \frac{\vec{j}i \circ \vec{j}k}{d_{ij}d_{jk}}$$

gdzie $|\vec{j}i|$ i $|\vec{j}k|$ oznaczają długości odpowiednich wektorów (równym w tym przypadku długościom wiązań). Symbol „ \circ ” jest znakiem mnożenia skalarnego wektorów, którego wynikiem jest liczba zwana iloczynem skalarnym. Dla przypomnienia, iloczyn skalarny wektorów \mathbf{a} i \mathbf{b} definiuje się następująco:

$$\mathbf{a} \circ \mathbf{b} = a_x b_x + a_y b_y + a_z b_z$$

gdzie indeksy dolne oznaczają współrzędne odpowiednio x, y i z wektorów.

Kąt dwuścienny (torsyjny) między atomami i, j, k, l z osią na wiązaniu $j - k$. Obliczanie kątów torsyjnych wymaga nieco więcej operacji. W pierwszym kroku należy wyznaczyć wektory leżące w płaszczyznach tworzących kąt oraz prostopadłych do centralnego wiązania $j-k$. Cosinus kierunkowy kąta między tymi wektorami jest cosinusem kąta dwuściennego. Natomiast znak kąta torsyjnego jest znakiem sinusa tego kąta, do obliczenia którego jest wymagany iloczyn wektorowy wektorów $\vec{j}i$ oraz $\vec{k}l$. Wyprowadzenie odpowiednich wzorów jest podane na wykładzie, natomiast wzory końcowe są podane poniżej.

$$\cos \beta_{ijkl} = \frac{\frac{\vec{j}i \circ \vec{k}l}{d_{ij}d_{kl}} + \cos \alpha_{ijk} \cos \alpha_{jkl}}{\sin \alpha_{ijk} \sin \alpha_{jkl}}$$

$$\sin \beta_{ijkl} = \frac{(\vec{j}i \times \vec{k}l) \circ \vec{j}k}{d_{ij}d_{jk}d_{kl} \sin \alpha_{ijk} \sin \alpha_{jkl}}$$

Dla przypomnienia, iloczyn wektorowy wektorów \mathbf{a} i \mathbf{b} jest wektorem o następujących współrzędnych:

$$\mathbf{a} \times \mathbf{b} = \begin{pmatrix} a_y b_z - a_z b_y \\ -a_x b_z + a_z b_x \\ a_x b_y - a_y b_x \end{pmatrix}$$

Jeżeli liczymy niewłaściwy kąt torsyjny, w którym atomy i , j i l są przyłączone do wspólnego atomu wierzchołkowego k , wygodniejsze są następujące wzory, które zawierają rzeczywiste długości wiązań i rzeczywiste kąty walencyjne:

$$\cos \beta_{ijkl} = \frac{\vec{k}i \circ \vec{k}l}{d_{kl} d_{ki}} - \cos \alpha_{ikj} \cos \alpha_{lkj} = \frac{\cos \alpha_{ikl} - \cos \alpha_{ikj} \cos \alpha_{lkj}}{\sin \alpha_{ikj} \sin \alpha_{lkj}}$$

$$\sin \beta_{ijkl} = \frac{(\vec{k}i \times \vec{k}l) \circ \vec{j}k}{d_{ki} d_{kj} d_{kl} \sin \alpha_{ikj} \sin \alpha_{lkj}} = -\frac{(\vec{k}i \times \vec{k}l) \circ \vec{k}j}{d_{ki} d_{kj} d_{kl} \sin \alpha_{ikj} \sin \alpha_{lkj}}$$

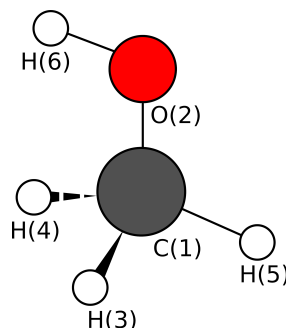
Powyższych wzorów używamy jeżeli chcemy obliczyć dokładne wartości kątów torsyjnych. Natomiast zwykle chodzi nam tylko o określenie znaku kąta, co jest dokładnie dyskutowane w przykładach 2 i 3.

1.1.3 Określanie geometrii układu za pomocą współrzędnych wewnętrznych

Do określenia położenia, czyli wyliczenia współrzędnych kartezjańskich, danego atomu potrzebujemy długości wiązania, kąta walencyjnego i kąta torsyjnego z atomami, których współrzędne są już znane. Te atomy nazywamy *atomami odniesienia*. Widać, że w przeciwieństwie do współrzędnych kartezjańskich, same wartości współrzędnych wewnętrznych nie wystarczą, ponieważ musimy znać atomy odniesienia. Numery/identyfikatory kolejno lokowanych atomów oraz ich atomów odniesienia tworzą *tablicę lokacji*. Można to porównać do określania lokalizacji obiektu poprzez podanie współrzędnych GPS (kartezjańskich) z jednej strony lub opisowej odpowiedzi na pytanie o drogę: „proszę skręcić w lewo, pojechać 200 metrów, potem skręcić w prawo i pojechać 100 metrów, sklep jest po lewej stronie ulicy”, z drugiej strony.

Pierwszy atom można arbitralnie umieścić w układzie współrzędnych, na ogół umieszcza się go w początku układu. Jediną współrzędną wewnętrzną atomu drugiego jest długość jego wiązania z atomem 1, poza tym atom ten może być umieszczony dowolnie. Na ogół umieszcza się go na osi x lub z . Dla trzeciego atomu jest potrzebna długość wiązania oraz kąt walencyjny, jak również specyfikacja atomów odniesienia, ponieważ może on być związany albo z atomem 2 albo z atomem 1. Poza tym atom ten można umieścić w dowolnej płaszczyźnie zawierającej 2 poprzednie atomy (na ogół jest to płaszczyzna xy lub xz).

Tworzenie tablicy współrzędnych wewnętrznych/lokacji jest omówione poniżej na przykładzie cząsteczki metanolu.



Pierwszym krokiem przy określaniu współrzędnych wewnętrznych jest ponumerowanie wszystkich atomów cząsteczki (stąd numery atomów podane w nawiasach na powyższym rysunku). W dyskutowanym przykładzie punktem odniesienia jest atom węgla. Mając przyporządkowane atomy, można zacząć uzupełniać tablicę współrzędnych wewnętrznych.

i	d_{ij}	α_{ijk}	β_{ijkl}	j	k	l
C(1)						
O(2)	1,400			1		
H(3)	1,089	109,47		1	2	
H(4)	1,089	109,47	120,0	1	2	3
H(5)	1,089	109,47	-120,0	1	2	3
H(6)	0,950	109,47	180,0	2	1	5

Atom tlenu O(2) tworzy z atomem węgla C(1) wiązanie o długości 1,4 Å. Ponieważ atom tlenu posiada indeks $i = 2$, a drugim atomem j , z którym tworzy wiązanie jest atom węgla C(1), to w kolumnie j wpisujemy indeks atomu węgla, z którym jest tworzone wiązanie. W następnym kroku przechodzimy do opisu współrzędnych wewnętrznych atomu wodoru H(3). Tworzy on wiązanie kowalencyjne z atomem węgla C(1) o długości 1,089 Å (stąd również $j = 1$), a oprócz tego tworzy on kąt walencyjny H(3)-C(1)-O(2) o wartości 109,47° (atom tlenu, który tworzy kąt walencyjny posiada indeks 2 stąd $k = 2$). Kolejnym atomem w tablicy na liście jest atom wodoru H(4). Z atomem węgla C(1) tworzy wiązanie o długości 1,089 Å (stąd $j = 1$). Z atomem tlenu O(2) i dodatkowo z atomem węgla C(1), z którym jest związany tworzy kąt walencyjny H(4)-C(1)-O(2) o wartości 109,47° (stąd $k = 2$). Ponieważ jest on czwartym atomem w układzie oznacza to, że do zdefiniowania współrzędnych potrzebny jest jeszcze kąt torsyjny. W tym przykładzie kąt torsyjny jest niewłaściwym kątem torsyjnym zdefiniowanym przez atomy H(4)-C(1)-O(2)···H(3) i wynosi 120,0° (dlatego też ze względu na wartość indeksu przy ostatnim w kolejności atomie wodoru H(3) indeks $l = 3$). W podobny sposób jak atom wodoru H(4), można opisać pozostałe atomy wodoru dołączone do atomu C(1). Jedyne atom H(6) jest dołączony do atomu O(2) i jego trzecią współrzędną wewnętrzną jest właściwy kąt torsyjny H(6)-O(2)-C(1)-H(5). Jest to jedyna współrzędną wewnętrzną, którą można zmieniać swobodnie, nie naruszając identyczności chemicznej cząsteczki.

Powyższy przykład pokazuje również, iż określanie współrzędnych wewnętrznych jest arbitralne. Gdybyśmy jako pierwszy atom wybrali atom tlenu, otrzymalibyśmy inny zestaw współrzędnych wewnętrznych.

Obliczanie współrzędnych kartezjańskich z wewnętrznych jest na tyle skomplikowane, że lepiej jest w tym celu użyć programów komputerowych. Taką możliwość dają programy `molden` i `Avogadro`. Wystarczy zatem nauczyć się poprawnego tworzenia tablicy lokacji i definiowania współrzędnych wewnętrznych, które jej odpowiadają. Dla ilustracji, część przykładów i ćwiczeń zawiera obliczanie współrzędnych kartezjańskich. Dotyczą one małych cząsteczek, gdzie do wykonania tego zadania wystarczy znajomość podstaw trygonometrii.

1.2 Przykłady

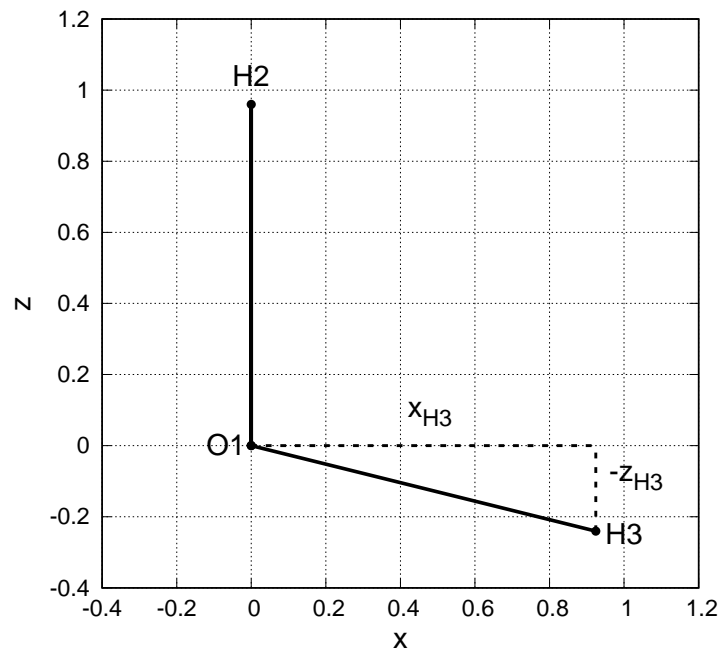
Przykład 1

Obliczyć długości wiązań i kąt walencyjny w cząsteczce wody, jeżeli współrzędne kartezjańskie atomów są jak w poniższej tabelce.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
O1	0,000000	0,000000	0,000000
H2	0,000000	0,000000	0,960000
H3	0,924220	0,000000	-0,240365

Rozwiązanie: Jeżeli wykonamy rysunek cząsteczki w płaszczyźnie xz od razu widać, że ponieważ atom O1 leży w początku układu a atom H2 na osi z , długość wiązania O1–H2 jest współrzędną z atomu H2.

$$d_{O_1H_2} = z_{H_2} = 0,96 \text{ \AA}$$



Z kolei rzut atomu H3 na oś x tworzy z atomami O1 i H3 trójkąt prostokątny, którego przeciwprostokątną jest wiązanie O1–H3, której długość można zatem znaleźć z twierdzenia Pitagorasa:

$$d_{O1H3} = \sqrt{x_{H3}^2 + (-z_{H3})^2} = \sqrt{0,924220^2 + 0,240365^2} = 0,955 \text{ \AA}$$

Taki sam wynik uzyskujemy po podstawieniu współrzędnych atomów O1 i H3 do ogólnego wzoru na długość wiązania, podanego w części teoretycznej

$$d_{O1H3} = \sqrt{(x_{H3} - x_{O1})^2 + (y_{H3} - y_{O1})^2 + (z_{H3} - z_{O1})^2} = \sqrt{(0,92422 - 0)^2 + (0 - 0)^2 + (-0,240365 - 0)^2} = 0,955 \text{ \AA}$$

Z rozważań trygonometrycznych możemy również obliczyć kąt H2–O1–H3:

$$\begin{aligned} \sin(\alpha_{H2O1H3} - 90^\circ) &= -\cos \alpha_{H2O1H3} = \frac{-z_{H3}}{d_{O1H3}} = \frac{0,240365}{0,955} = 0,2517 \\ \cos \alpha_{H2O1H3} &= -0,2517 \Rightarrow \alpha_{H2O1H3} = 104,58^\circ \end{aligned}$$

Taki sam wynik dostajemy z ogólnego wzoru podanego w części teoretycznej:

$$\cos \alpha_{H_2O_1H_3} = \frac{(x_{H_2} - x_{O_1})(x_{H_3} - x_{O_1}) + (y_{H_2} - y_{O_1})(y_{H_3} - y_{O_1}) + (z_{H_2} - z_{O_1})(z_{H_3} - z_{O_1})}{d_{H_2O_1}d_{O_1H_3}} =$$

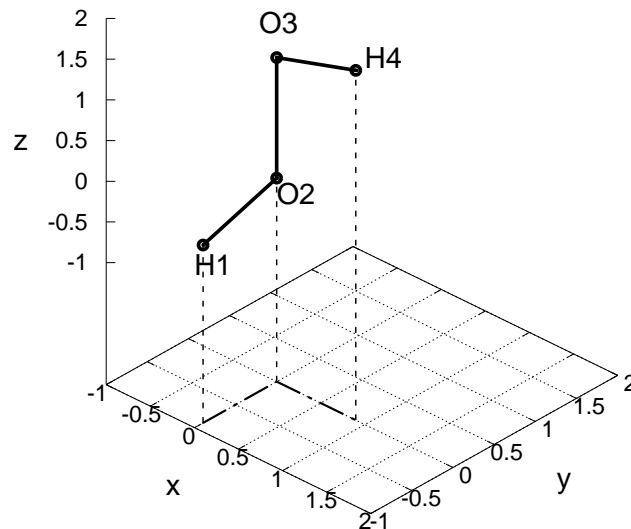
$$\frac{(0 - 0)(0,924220 - 0) + (0 - 0)(0 - 0) + (0,96 - 0)(-0,240365 - 0)}{0,96 \times 0,955} = -0,2517$$

Przykład 2

Obliczyć długości wszystkich wiązań, wartości wszystkich kątów walencyjnych oraz wartość kąta torsyjnego H1-O2-O3-H4 w cząsteczce nadtlenu wodoru o geometrii kartezjańskiej przedstawionej poniżej.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H1	0,000000	-0,895669	-0,316667
O2	0,000000	0,000000	0,000000
O3	0,000000	0,000000	1,480000
H4	0,895669	0,000000	1,796667

Położenie cząsteczki w układzie współrzędnych pokazano na poniższym rysunku.



Z tabelki współrzędnych i rysunku od razu wynika, że $d_{O_2O_3} = 1,48 \text{ \AA}$ (atom O3 leży w początku układu a atom O4 na osi z). Podobnie jak w poprzednim przykładzie, pozostałe długości wiązań oraz wartości kątów walencyjnych można obliczyć z wzorów podanych w części teoretycznej.

$$\begin{aligned}
d_{H_1O_2} &= \sqrt{(0-0)^2 + (-0,895669-0)^2 + (-0,316667-0)^2} = 0,95 \text{ \AA} \\
d_{O_2O_3} &= \sqrt{(0-0)^2 + (0-0)^2 + (1,48-0)^2} = 1,48 \text{ \AA} \\
d_{O_3H_4} &= \sqrt{(0-0,895669)^2 + (0-0)^2 + (1,796667-1,48)^2} = 0,95 \text{ \AA} \\
\cos \alpha_{H_1O_2O_3} &= \frac{(0-0)(0-0) + (-0,895669-0)(0-0) + (-0,316667-0)(1,48-0)}{0,95 \times 1,48} = \\
&= -0,333334 \\
\alpha_{H_1O_2O_3} &= 109,47^\circ \\
\cos \alpha_{H_4O_3O_2} &= \frac{(0,895669-0)(0-0) + (0-0)(0-0) + (1,796667-1,48)(0-1,48)}{0,95 \times 1,48} = \\
&= -0,333334 \\
\alpha_{H_4O_3O_2} &= 109,47^\circ
\end{aligned}$$

Z tablicy współrzędnych kartezjańskich wynika, że atomy H1, O2 i O3 leżą w płaszczyźnie xz a atomy O2, O3 i O4 w płaszczyźnie yz , które są prostopadłe do siebie. Zatem co do wartości bezwzględnej kąt dwuścienny H1–O2–O3–H4 wynosi 90° . To samo wynika z rysunku, gdzie przedstawiono rzuty wiązań H1–O2 i O3–H4 na płaszczyznę xy , które są do siebie prostopadłe. Z rysunku jasno wynika że, wiązanie O3–H4 trzeba obrócić od wiązania H1–O2 przeciwnie do ruchu wskazówek zegara aby uzyskać docelowe jego położenie, zatem znak kąta jest dodatni. Tym niemniej, dla ilustracji podanej w części teoretycznej wzorów, wyliczymy kąt torsyjny analitycznie.

Najpierw liczymy cosinus kąta torsyjnego:

$$\begin{aligned}
\cos \beta_{H_1O_2O_3H_4} &= \frac{(x_{H_1}-x_{O_2})(x_{H_4}-x_{O_3})+(y_{H_1}-y_{O_2})(y_{H_4}-y_{O_3})+(z_{H_1}-z_{O_2})(z_{H_4}-z_{O_3})}{d_{H_1O_2}d_{O_3H_4}} - \cos \alpha_{H_1O_2O_3} \cos \alpha_{O_2O_3H_4} = \\
&= \frac{\sin \alpha_{H_1O_2O_3} \sin \alpha_{O_2O_3H_4}}{0,95 \times 0,95} + (-0,333334)(-0,333334) = 0 \\
&= 0,942809 \times 0,942809
\end{aligned}$$

ponieważ

$$\sin \alpha_{H_1O_2O_3} = \sin \alpha_{O_2O_3H_4} = \sqrt{1 - (-0,333334)^2} = 0,942809$$

Aby policzyć sinus kąta dwuściennego, liczymy najpierw iloczyn wektorowy wektorów wiązań O2–H1 i O3–H4.

$$\begin{aligned}
\overrightarrow{O_2H_1} \times \overrightarrow{O_3H_4} &= \begin{pmatrix} (y_{H_1}-y_{O_2})(z_{H_4}-z_{O_3}) - (z_{H_1}-z_{O_2})(y_{H_4}-y_{O_3}) \\ -(x_{H_1}-x_{O_2})(z_{H_4}-z_{O_3}) + (z_{H_1}-z_{O_2})(x_{H_4}-x_{O_3}) \\ (x_{H_1}-x_{O_2})(y_{H_4}-y_{O_3}) - (y_{H_1}-y_{O_2})(x_{H_4}-x_{O_3}) \end{pmatrix} = \\
&= \begin{pmatrix} (-0,895669-0)(1,796667-1,48) - (-0,316667-0)(0-0) \\ -(0-0)(1,796667-1,48) + (-0,316667-0)(0,895669-0) \\ (0-0)(0-0) - (-0,895669-0)(0,895669-0) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,283630 \\ -0,283630 \\ 0,802223 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Dalej obliczamy sinus kąta dwuściennego.

$$\sin \beta_{H_1O_2O_3O_4} = \frac{(\overrightarrow{O_2H_1} \times \overrightarrow{O_3H_4}) \circ \overrightarrow{O_2O_3}}{d_{H_1O_2}d_{O_3O_3}d_{O_3H_4} \sin \alpha_{H_1O_2O_3} \sin \alpha_{O_2O_3O_3}} = \frac{(-0,283630 \times 0 - 0,283630 \times 0 + 0,802223 \times 1,48)}{0,95 \times 0,95 \times 1,48 \times 0,942809 \times 0,942809} = 1$$

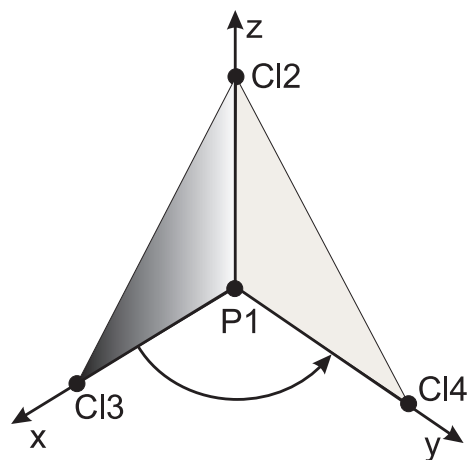
Stąd jednoznacznie wynika, że $\beta_{H_1O_2O_3O_4} = 90^\circ$. Ponieważ cosinus określa jednoznacznie bezwzględną wartość kąta jeżeli nie przekracza ona 180° , zamiast pełnego obliczenia wartości sinusa wystarczy obliczyć iloczyn skalarny $(\overrightarrow{O_2H_1} \times \overrightarrow{O_3H_4}) \circ \overrightarrow{O_2O_3}$, którego znak określa znak kąta dwuściennego.

Przykład 3

Obliczyć długości wszystkich wiązań, wartości wszystkich kątów walencyjnych oraz wartość niewłaściwego kąta torsyjnego C14-P1-Cl2...Cl3 w cząsteczce trichloru fosforu o geometrii kartezjańskiej przedstawionej poniżej.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
P1	0,00	0,00	0,00
Cl2	0,00	0,00	2,02
Cl3	2,02	0,00	0,00
Cl4	0,00	2,02	0,00

Jak widać, atom fosforu leży w początku układu a atomy Cl2, Cl3 i Cl4 odpowiednio na osiach z , x i y po ich dodatnich stronach.

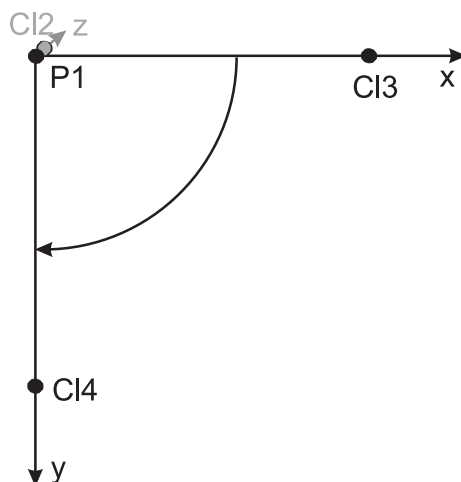


Z tego wynika, że długości wszystkich wiązań P-Cl są równe 2,02 Å a wszystkie kąty walencyjne wynoszą 90° :

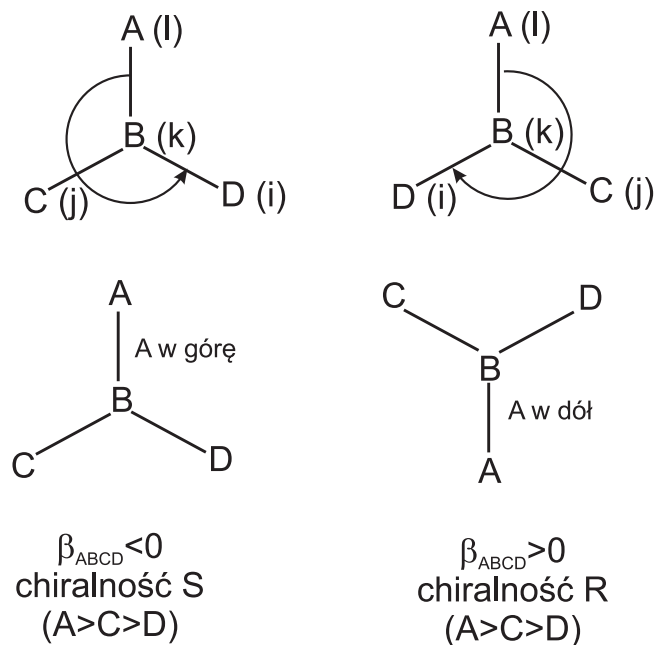
$$d_{P_1Cl_2} = d_{P_1Cl_3} = d_{P_1Cl_4} = 2,02 \text{ \AA}$$

$$\alpha_{Cl_2P_1Cl_3} = \alpha_{Cl_2P_1Cl_4} = \alpha_{Cl_3P_1Cl_4} = 90^\circ$$

Z rysunku również widać, że płaszczyzna $Cl_4P_1Cl_2$ jest obrócona o 90° w kierunku zgodnym z ruchem wskazówek zegara od płaszczyzny $Cl_3P_1Cl_2$, a zatem $\beta_{Cl_4P_1Cl_3Cl_2} = -90^\circ$. Łatwiej można to zobaczyć, jeżeli skierujemy oś z (na której jest atom Cl_2) prostopadle od obserwatora a oś x (na której jest atom Cl_3) w prawo. Wtedy oś y (na której jest atom Cl_4) jest skierowana w dół a zatem atom Cl_4 znajdzie się po jej dodatniej stronie jeżeli obrócimy go od osi x o 90° zgodnie z ruchem wskazówek zegara.



Zauważmy, że jeżeli ustawimy cząsteczkę tak aby atom $P(1)$ był z tyłu a atomy chloru w jednej płaszczyźnie bliższej obserwatora to ruch w kierunku $Cl_4 \rightarrow Cl_2 \rightarrow Cl_3$ jest ruchem w kierunku przeciwnym do ruchu wskazówek zegara. Odpowiada on ujemnemu znakowi niewłaściwego kąta torsyjnego $\beta_{Cl_4P_1Cl_2Cl_3}$. Gdyby ruch ten był zgodny z ruchem wskazówek zegara, znak kąta byłby dodatni, jak zaznaczono w bardziej ogólnym przypadku ugrupowania atomów A, B, C, D na rysunku poniżej. Innym sposobem jest ustawienie atomów A, C i D w jednej płaszczyźnie ale tak, aby atom C był po lewej a atom D po prawej stronie. Jeżeli teraz atom A znajdzie się na górze to niewłaściwy kąt torsyjny wyznaczony przez atomy A, B, C i D jest ujemny a jeżeli na dole to dodatni. Można to traktować jako proste reguły określania znaku niewłaściwego kąta torsyjnego w układzie, gdzie 3 atomy są dołączone do atomu wierzchołkowego B. Dodatkowo, jeżeli atomy A, C i D spełniają reguły starszeństwa, ujemny znak niewłaściwego kąta torsyjnego odpowiada chiralności S a dodatni chiralności R.



Ponieważ wszystkie kąty walencyjne wynoszą 90° , czyli $\cos \alpha = 0$, $\sin \alpha = 1$, obliczenie cosinusa kąta torsyjnego oraz znaku tego kąta są również proste:

$$\cos \beta_{C14P1C12C13} = \frac{2,02 \times 0 + 0 \times 2,02 + 0 \times 0}{2,02 \times 2,02} - 0 \times 0 = 0$$

Obliczamy teraz iloczyn wektorowy wektorów wyznaczonych przez wiązania P1–C12 i P1–C14 oraz jego iloczyn skalarny z wektorem P1–C13. Ta wielkość określa znak niewłaściwego kąta torsyjnego.

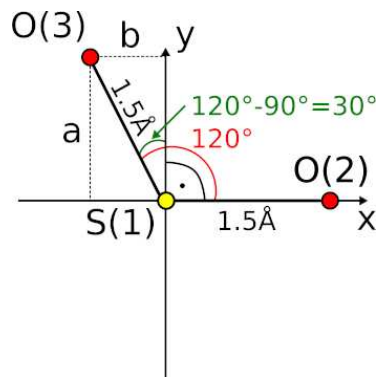
$$\overrightarrow{P1C13} \times \overrightarrow{P1C14} = \begin{pmatrix} 0 \times 0 - 2,02 \times 0 \\ -2,02 \times 0 + 0 \times 0 \\ 2,02 \times 2,02 - 0 \times 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 4,0804 \end{pmatrix}$$

$$(\overrightarrow{P1C13} \times \overrightarrow{P1C14}) \circ \overrightarrow{C12P1} = 0 \times 0 + 0 \times 0 + 4,0804 \times (-2,02) = -8,242408 < 0$$

zatem znak kąta jest ujemny i dlatego $\beta_{C12P1C13C14} = -90^\circ$.

Przykład 4

Obliczyć współrzędne kartezjańskie wszystkich atomów cząsteczki ditlenku siarki przy założeniu, że cząsteczka ma symetrię C_{2v} , atom siarki znajduje się w początku układu współrzędnych, pierwszy związany z nim atom tlenu znajduje się na osi x po jej dodatniej stronie a drugi w płaszczyźnie xy , po dodatniej stronie osi y . Długość wiązania S-O wynosi $1,5 \text{ \AA}$ a wartość kąta O-S-O wynosi 120° .



Rozwiązanie: Ponieważ cząsteczka SO_2 jest cząsteczką trójatomową, jest ona płaska a z danych zadania wynika, że wszystkie atomy leżą w płaszczyźnie xy . Ponieważ atom S(1) leży w początku układu, wszystkie jego współrzędne są zerowe. Atom O(2) leży na osi x po jej dodatniej stronie, a zatem jego współrzędna x jest równa długości wiązania S-O a pozostałe są równe zero. Aby obliczyć współrzędne atomu O(3), wystarczy wykorzystać znajomość trygonometrii (patrz rysunek).

$$-x_{O(3)} = b = 1,5 \sin 30^\circ = 1,5/2 = 0,75 \text{ \AA}$$

$$y_{O(3)} = a = 1,5 \cos 30^\circ = 1,5\sqrt{3}/2 = 1,299 \text{ \AA}$$

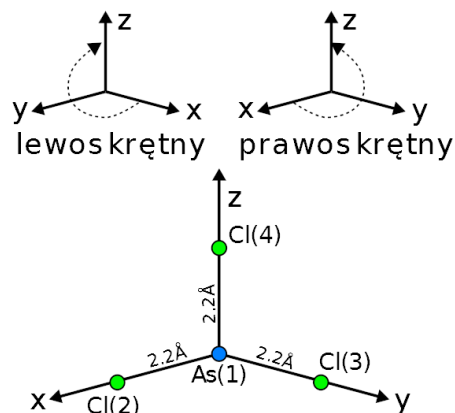
Współrzędne wszystkich atomów są zebrane w poniższej tabelce.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
S(1)	0,0000	0,0000	0,0000
O(2)	1,5000	0,0000	0,0000
O(3)	-0,7500	1,2990	0,0000

Przykład 5

Obliczyć współrzędne kartezjańskie wszystkich atomów cząsteczki trichlorku arsenu przy założeniu, że cząsteczka ma symetrię C_{3v} , atom arsenu znajduje się w początku układu współrzędnych, pierwszy związany z nim atom chloru znajduje się na osi x po jej dodatniej stronie, drugi atom chloru w płaszczyźnie xy a osie wiązań As-Cl tworzą prawoskrętny układ współrzędnych. Długość wiązania As-Cl wynosi 2,2 Å a wartości wszystkich kątów Cl-As-Cl wynoszą 90° .

Rozwiązanie: Podobnie jak w zadaniu poprzednim, przed przystąpieniem do obliczeń, warto wykonać rysunek pomocniczy. Należy jednak zaznaczyć, że w poleceniu znajduje się informacja o prawoskrętności układu współrzędnych, którą należy uwzględnić w wykonywaniu rysunku. Poniżej znajduje się schemat układu współrzędnych lewo- i prawoskrętnego, a także gotowy rysunek pomocniczy cząsteczki trichlorku arsenu.



W treści zadania jest podana informacja, że jeden z atomów chloru znajduje się na osi x po dodatniej stronie a także, że wartości wszystkich kątów walencyjnych Cl-As-Cl wynoszą 90° . Te warunki mogą być spełnione jedynie wtedy, gdy atomy Cl2, Cl3 i Cl4 znajdują się odpowiednio na osiach x , y i z . Współrzędne kartezjańskie atomów znajdują się w poniższej tabelce.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
As(1)	0,0	0,0	0,0
Cl(2)	2,2	0,0	0,0
Cl(3)	0,0	2,2	0,0
Cl(4)	0,0	0,0	2,2

1.3 Zadania

Zadanie 1

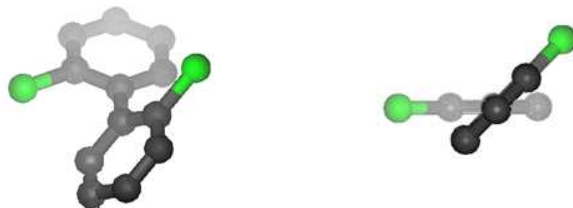
Dla cząsteczki chloroiminy (H-N=N-Cl) o współrzędnych kartezjańskich podanych poniżej obliczyć długości wiązań, wartości kątów walencyjnych oraz wartość kąta torsyjnego H1-N2-N3-Cl4.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H1	0,8856	-1,1504	0,0000
N2	0,0000	-0,6225	0,0000
N3	0,0000	0,6225	0,0000
Cl4	1,4858	1,5047	0,0000

Odpowiedź: $d_{\text{H1N2}} = 1,031 \text{ \AA}$, $d_{\text{N2N3}} = 1,245 \text{ \AA}$, $d_{\text{N3Cl4}} = 1,728 \text{ \AA}$, $\alpha_{\text{H1N2N3}} = 120,8^\circ$, $\alpha_{\text{N2N3Cl4}} = 120,7^\circ$, $\beta_{\text{H1N2N3Cl4}} = 0^\circ$.

Zadanie 2

Określić przybliżoną wartość kąta torsyjnego w cząsteczce 2, 2'-dichlorobifenylu. Oś kąta torsyjnego jest wiązanie C-C łączące pierścienie benzenowe a wierzchołkami są atomy węgla połączone z atomami chloru. Cząsteczka występuje w konformacji pokazanej w dwóch rzutach na poniższym rysunku.



Odpowiedź: Około -135° .

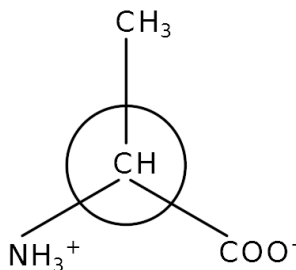
Zadanie 3

Niewłaściwy kąt torsyjny pomiędzy atomami $\text{Br-C(H)-C(H}_2\text{CH}_3)\cdots\text{C(H}_3)$ w cząsteczce 2-bromobutanu ma wartość ok. -120° (atomy lub grupy dołączone do atomów tworzących kąt torsyjny są w nawiasach). Określić, czy związek posiada konfigurację absolutną R czy S oraz narysować cząsteczkę w projekcji Newmana.

Odpowiedź: Chiralność S.

Zadanie 4

Cząsteczka naturalnej alaniny wygląda w projekcji Newmana następująco:



Określić przybliżoną wartość niewłaściwego kąta torsyjnego $\text{CH}_3\text{-CH-NH}_3^+\cdots\text{C(OO}^-)$.

Odpowiedź: Około -120° .

Zadanie 5

Obliczyć współrzędne kartezjańskie wszystkich atomów anionu węglanowego, umieszczając atom węgla w początku układu współrzędnych, pierwszy związany z nim atom tlenu na osi x po jej dodatniej stronie a drugi atom tlenu w płaszczyźnie xy . Długość wiązania C-O wynosi $1,3 \text{ \AA}$ a jon jest symetryczny i atom węgla jest w stanie hybrydyzacji sp^2 .

Odpowiedź: $x_{O_2} = 1,3$, $x_{O_3} = x_{O_4} = -0,65$, $y_{O_3} = -y_{O_4} = 1,1258$, wszystkie współrzędne w \AA , niewymienione współrzędne mają wartość 0.

Zadanie 6*

Zaprojektować tablicę współrzędnych wewnętrznych oraz obliczyć współrzędne kartezjańskie każdego atomu cząsteczki benzenu zakładając, że długości wszystkich wiązań C-C wynoszą $1,45 \text{ \AA}$, długości wszystkich wiązań C-H wynoszą $1,09 \text{ \AA}$ a cząsteczka posiada sześciokrotną oś symetrii.

Wskazówka. Przy odpowiednim wyborze układu współrzędnych konieczne jest obliczenie współrzędnych jedynie dwóch atomów węgla i dwóch (związanych z nimi) atomów wodoru.

Rozdział 2

Punkty krytyczne na hiperpowierzchni energii potencjalnej: minima, maksima i punkty siodłowe

Literatura:

1. A. Gołębiewski: Elementy mechaniki i chemii kwantowej, PWN, rozdz. 7. cz. 7.1 - 7.3.
2. W. Kryszicki, L. Włodarski: Analiza matematyczna w zadaniach, część I, PWN, rozdz. 10, część II, rozdz. 2, § 1.9, § 1.12, § 1.16.
3. L. Maurin, M. Mączyński, T. Traczyk, Matematyka, podręcznik dla studentów wydziałów chemicznych, PWN, rozdz. 9.

Przydatny będzie program `gnuplot`, przy pomocy którego można rysować wykresy funkcji. Program jest darmowy i można go zainstalować zarówno pod systemem Windows jak i Linux.

2.1 Wstęp

2.1.1 Hiperpowierzchnie energii potencjalnej.

Zachowanie cząsteczki lub układu cząsteczek określa zmiana jej energii potencjalnej w zależności od geometrii. Z powodu dużej różnicy mas jąder atomowych i elektronów, położenia jąder atomowych określają geometrię cząsteczki. Elektrony można traktować jako obiekty rozmyte, których stan dostosowuje się natychmiast do zmienionej geometrii jąder; jest to treścią przybliżenia adiabatywnego i dalej przybliżenia Borna-Oppenheimera (poz. 1 literatury). Energie

w funkcji współrzędnych jąder nazywamy *hiperpowierzchnią energii potencjalnej*. Te współrzędne mogą być współrzędnymi kartezjańskimi lub wewnętrznymi. Analizę hiperpowierzchni energii potencjalnej przeprowadza się na ogół tylko względem tych współrzędnych, które ulegają zmianie w toku analizowanego procesu. Przykładowo, w badaniu powierzchni energii potencjalnej reakcji izomeryzacji cyjanowodoru (H-CN) do izocyjanowodoru (CN-H) wystarczy użyć jako zmiennych odległości $H \cdots C$ i $H \cdots N$. Odległość $C \cdots N$ odpowiada zawsze długości wiązania potrójnego między atomem węgla i atomem tlenu i jest w toku całego procesu efektywnie stała.

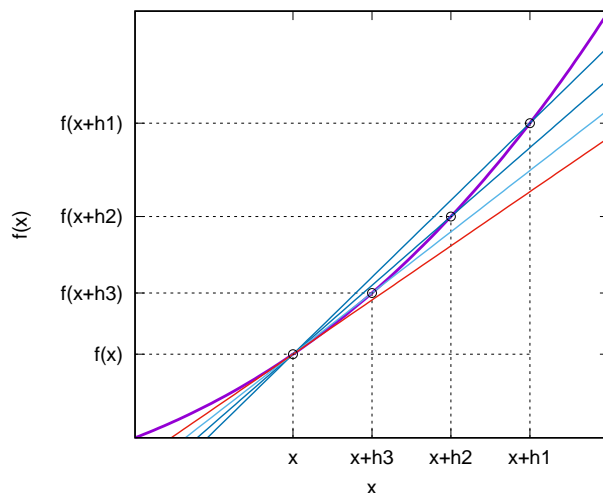
Hiperpowierzchnie energii potencjalnej odpowiadają energetyce reakcji chemicznych, przemian konformacyjnych (jeżeli rozpatrujemy jedną cząsteczkę i nie zmieniają się wiązania chemiczne) lub oddziaływaniom między cząsteczkami lub atomami/ionami zamkniętopowłokowymi. W każdym przypadku interesuje nas znalezienie punktów stabilnych, odpowiadających minimum energii potencjalnej, oraz stanów przejściowych, leżących na najmniej kosztownej energetycznie drodze od jednego minimum do drugiego (np. od substratów do produktów reakcji lub od jednej konformacji do drugiej). Wspólną ich cechą jest to, że są to tzw. *punkty krytyczne* lub *punkty stacjonarne* na hiperpowierzchni energii potencjalnej, w których na układ nie działają żadne siły. Punkty te znajduje się oraz określa ich charakter analizując pochodne i drugie pochodne energii jako funkcji współrzędnych.

2.1.2 Pochodna funkcji jednej zmiennej oraz jej interpretacja geometryczna.

Rozważmy na początek funkcję jednej zmiennej, np. znany z kursu chemii organicznej wykres energii butanu względem kąta obrotu wokół wiązania C-C. Pochodna funkcji jest definiowana jako granica ciągu ilorazów przyrostu wartości funkcji po zwiększeniu zmiennej przez przyrost zmiennej. Te ilorazy nazywają się ilorazami różnicowymi.

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = \lim_{h \rightarrow 0} \frac{f(x+h) - f(x)}{h} = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x}$$

Poniższy rysunek przedstawia ilustrację definicji pochodnej oraz jej interpretację geometryczną. Prowadzimy ciąg siecznych przez punkty $(x, f(x))$ i $(x+h, f(x+h))$, zmniejszając stopniowo h . Sieczne zbiegają się do stycznej do wykresu funkcji w punkcie $(x, f(x))$. Ponieważ każda sieczna wraz z odcinkami $(x, x+h)$ i $(f(x), f(x+h))$ tworzy trójkąt prostokątny, iloraz różnicowy jest tangensem kąta tworzonego przez sieczną z odcinkiem równoległym do osi x a przez to tangensem kąta nachylenia siecznej do osi x . Zatem pochodna funkcji w punkcie x jest tangensem kąta nachylenia albo po prostu *nachyleniem* stycznej do wykresu funkcji w tym punkcie do osi x .



Pochodna funkcji nie zawsze istnieje. Jeżeli funkcja jest nieciągła, np. funkcja znaku, $[x]$, która przyjmuje wartość 1 dla $x > 0$, 0 dla $x = 0$ i -1 dla $x < 0$, pochodna nie istnieje w punkcie $x = 0$. Jeżeli funkcja ma „ostrze” (np. $f(x) = |x|$) to pochodna w tym punkcie również nie istnieje (pochodna bezwzględnej wartości x wynosi $[x]$ z wyłączeniem $x = 0$, w którym jest nieokreślona). Funkcję ciągłą, której pochodna jest zawsze określona i ciągła nazywamy funkcją klasy C^1 .

Wybrane wzory na obliczanie pochodnych są podane w dodatku „**Użyteczne wzory**”. Jest ważne, że reguły obliczania pochodnej zwane *regułami różniczkowania* umożliwiają obliczenia pochodnej każdej funkcji danej wzorem jawnym lub niejawnym (ten drugi przypadek zachodzi np. jeżeli obliczamy energię rozwiązując równania Hartree-Focka-Roothaana dla danej cząsteczki).

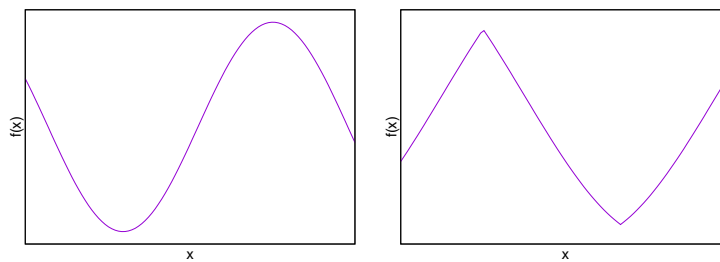
Różniczkując pochodną otrzymujemy drugą pochodną, kolejne różniczkowanie daje trzecią, czwartą i wyższe pochodne. Mając wszystkie pochodne funkcji w danym punkcie można obliczyć jej wartość w punktach sąsiednich, jest to rozwinięcie w szereg Taylora, które będzie często wykorzystywane w toku tego kursu:

$$\begin{aligned} f(x+h) &= f(x) + f'(x)h + \frac{1}{2}f''(x)h^2 + \frac{1}{3!}f'''(x)h^3 + \dots + \frac{1}{n!}f^{(n)}(x)h^n + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!}f^{(n)}(x)h^n \end{aligned}$$

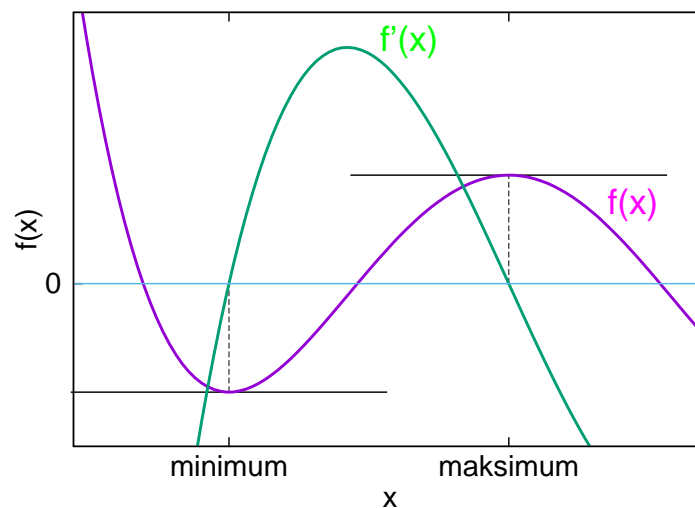
Zauważmy, że „zerowa” pochodna funkcji, $f^{(0)}(x)$ jest oryginalną funkcją.

2.1.3 Minima i maksima funkcji jednej zmiennej.

Minimum jest definiowane jako taki punkt, w którym wartość funkcji jest najmniejsza w pewnym otoczeniu a maksimum jako taki, dla którego wartość funkcji jest największa w pewnym otoczeniu. Są to minima i maksima *lokalne*. W zagadnieniach fizycznych minima i maksima są zwykle minimami i maksimumami *właściwymi* co oznacza, że wykres funkcji nie ma w tym miejscu „ostrza” (przykładem funkcji z „ostrzem” jest wartość bezwzględna, $f(x) = |x|$). Poniższy rysunek przedstawia wykres funkcji z minimum i maksimum właściwym (po lewej stronie) oraz minimum i maksimum niewłaściwym (po prawej stronie).



W minimum lub maksimum właściwym styczna do wykresu funkcji jest równoległa do osi x co oznacza, że $f'(x) = 0$ (korzystamy z interpretacji pochodnej jako tangensa kąta nachylenia stycznej do wykresu funkcji do osi x). Zatem poszukiwanie minimum lub maksimum właściwego sprowadza się do znalezienia miejsc zerowych pierwszej pochodnej, co jest zilustrowane na poniższym rysunku.



Z powyższego rysunku również widać, że pierwsza pochodna jest funkcją rosnącą (zmienia znak z „-” na „+”) w minimum a malejącą (zmienia znak z „+” na „-”) w maksimum.

„+” na „-”) w maksimum. Stąd bezpośrednio wynika, że do rozstrzygnięcia czy dany punkt jest minimum czy maksimum wystarczy znak drugiej pochodnej: dodatni wskazuje na minimum a ujemny na maksimum. Do tego wniosku można dojść analizując pierwsze człony rozwinięcia funkcji w otoczeniu punktu krytycznego (x^*). Ponieważ w punkcie krytycznym $f'(x^*) = 0$, w dostatecznie małym otoczeniu punktu krytycznego mamy:

$$f(x) \approx f(x^*) + \frac{1}{2}f''(x^*)(x - x^*)^2$$

Ponieważ w wyrażeniu występuje kwadrat odchylenia od wartości x^* , zatem jeżeli $f''(x^*) > 0$ to wychylenie z punktu x^* doprowadzi do zwiększenia wartości funkcji (minimum) a jeżeli $f''(x^*) < 0$ do zmniejszenia jej wartości (maksimum).

Warunki konieczne i wystarczające minimum i maksimum właściwego można zatem zapisać następująco:

$$\begin{aligned} f'(x) = 0, \quad f''(x) > 0 : & \quad \text{minimum} \\ f'(x) = 0, \quad f''(x) < 0 : & \quad \text{maksimum} \end{aligned}$$

Do zastanowienia: Jak można określić charakter punktu krytycznego jeżeli $f''(x^*) = 0$? Czy zawsze miejsce zerowe pochodnej funkcji odpowiada jej minimum lub maksimum?

2.1.4 Pochodne funkcji wielu zmiennych.

Pojęcie pochodnych można łatwo uogólnić na funkcje wielu zmiennych. Rozważmy funkcję dwóch zmiennych $f(x, y)$ (np. energię układu w przemieszaniu cyjanowodoru w izocyjanowodor w funkcji odległości C···H i N···H). Wykresem tej funkcji jest powierzchnia w kartezjańskim układzie współrzędnych (x, y, z) . Pochodną cząstkową względem zmiennej x obliczamy traktując y jako stałą a pochodną względem y traktując x jako stałą. Dla odróżnienia od pochodnych zwyczajnych nie stosujemy notacji „ f' ” (w takim przypadku nie byłoby wiadomo jakiej zmiennej dotyczy różniczkowanie) ani $\frac{df}{dx}$ i $\frac{df}{dy}$ ale odpowiednio $\frac{\partial f}{\partial x}$ i $\frac{\partial f}{\partial y}$. Przykładowo, dla funkcji $f(x, y) = x^2 + y - y^2$ mamy:

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial x} &= 2x \\ \frac{\partial f}{\partial y} &= 1 - 2y \end{aligned}$$

Geometrycznie można to sobie wyobrazić tak, że robimy przekrój trójwymiarowego wykresu funkcji odpowiednio płaszczyzną równoległą do płaszczyzny yz i przechodzącą przez punkt o ustalonej wartości y lub płaszczyzną równoległą do płaszczyzny xz i przechodzącą przez punkt o ustalonej wartości x . Na tych płaszczyznach mamy już dwuwymiarowe wykresy

funkcji i odpowiednie pochodne cząstkowe możemy interpretować jako nachylenia stycznych do wykresów.

Analogicznie definiujemy drugie pochodne funkcji. Dla funkcji dwóch zmiennych występują 4 drugie pochodne, ponieważ np. pierwszą pochodną względem x można zróżniczkować albo względem x albo względem y . Notacja podana jest poniżej.

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)\end{aligned}$$

Pochodne $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$ i $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$ są nazywane *pochodnymi mieszanymi*. Na mocy twierdzenia Schwartza, jeżeli pochodne mieszane są ciągle to są sobie równe:

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Uogólnienie pochodnych cząstkowych na pochodne wyższych rzędów, jak również na pochodne funkcji o liczbie zmiennych większych niż dwie jest oczywiste. Pierwsze pochodne względem kolejnych zmiennych tworzą wektor *gradientu* funkcji; wektor ten wskazuje kierunek największego wzrostu funkcji w danym punkcie. Wektor gradientu oznaczamy ∇f (czytaj: nabla-ef) lub **grad** f . Dla funkcji n zmiennych, oznaczanych jako x_1, x_2, \dots, x_n mamy:

$$\nabla f = \mathbf{grad} f = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x_1} \\ \frac{\partial f}{\partial x_2} \\ \vdots \\ \frac{\partial f}{\partial x_n} \end{pmatrix}$$

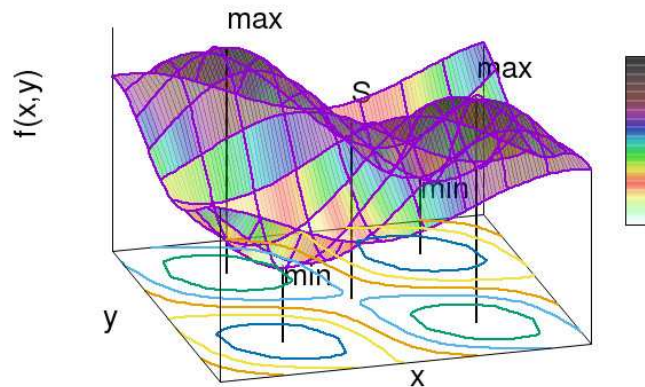
Z kolei drugie pochodne tworzą macierz zwaną *hesjanem* funkcji:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{pmatrix}$$

2.1.5 Punkty krytyczne funkcji wielu zmiennych.

W porównaniu z funkcją jednej zmiennej, w przypadku funkcji wielu zmiennych dochodzi jeszcze jeden rodzaj punktów krytycznych: *pukty siodłowe*. W przypadku funkcji dwóch zmiennych punkt siodłowy jest takim punktem, że funkcja w jednym z kierunków posiada minimum a w kierunku do niego prostopadłym posiada maksimum. Inaczej mówiąc, w jednym z kierunków, w odpowiednio małym otoczeniu punktu siodłowego wartość funkcji jest większa a w kierunku do niego prostopadłym mniejsza niż w tym punkcie. Geometrycznie otoczenie punktu siodłowego rzeczywiście przypomina siodło. Jeżeli ktoś woli wycieczki w góry to może sobie punkt siodłowy wyobrazić jako przełęcz. W przypadku funkcji więcej niż dwóch zmiennych (np. n zmiennych) mówimy ogólnie o punktach siodłowych rzędu m ($1 \leq m < n$); w takim przypadku funkcja posiada maksimum w m prostopadłych do siebie kierunkach a w pozostałych $n - m$ kierunkach posiada minimum. W przypadku minimum wartość funkcji jest w odpowiednio małym otoczeniu zawsze większa niż wartość funkcji w minimum a w przypadku maksimum jest znacznie mniejsza.

Poniższy rysunek ilustruje minima, maksima i punkt siodłowy funkcji dwóch zmiennych. Można zauważyć, że przejście przez punkt siodłowy od jednego minimum do drugiego wymaga pokonania najmniejszej bariery. Dlatego stany przejściowe w reakcjach chemicznych czy też przemianach konformacyjnych odpowiadają punktom siodłowym pierwszego rzędu. Procesy te nie biegają przez punkty siodłowe rzędów wyższych niż 1, ponieważ idąc z takiego punktu siodłowego można zawsze znaleźć punkt siodłowy pierwszego rzędu, który łączy stan początkowy ze stanem końcowym a odpowiada mniejszej niż punkt siodłowy wyższego rzędu barierze energetycznej. Dlatego w analizie hiperpowierzchni energii potencjalnej układów molekularnych znajdujemy jedynie minima (które odpowiadają substratom, produktom i produktom przejściowym w badaniu reakcji chemicznych lub stabilnym konformacjom w analizie konformacyjnej) i punkty siodłowe pierwszego rzędu (które odpowiadają stanom przejściowym). Wyjątkiem są sytuacje, w których energia jest funkcją jednej zmiennej; wtedy stany przejściowe odpowiadają maksimum.



Z rysunku można zauważyć, że w dowolnym punkcie krytycznym płaszczyzna styczna do wykresu jest równoległa do płaszczyzny xy a to oznacza, że obie pochodne cząstkowe funkcji są równe zero. Podobnie będzie w przypadku funkcji więcej niż dwóch zmiennych. Zatem warunek konieczny aby dany punkt był punktem krytycznym ma następującą postać:

$$\frac{\partial f(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)}{\partial x_1} = 0, \frac{\partial f(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)}{\partial x_2} = 0, \dots, \frac{\partial f(x_1^*, x_2^*, \dots, x_n^*)}{\partial x_n} = 0$$

Ponieważ w punkcie krytycznym druga pochodna nie jest, jak w przypadku funkcji jednej zmiennej, liczbą lecz macierzą, badanie charakteru punktu krytycznego jest dla funkcji wielu zmiennych bardziej skomplikowane. Okazuje się, że w otoczeniu punktu krytycznego można zawsze wybrać taki układ współrzędnych, że drugie pochodne mieszane są w nim równe zero i hesjan staje się macierzą diagonalną. Rozważmy przypadek funkcji dwóch zmiennych i napiszmy przybliżone wyrażenie na energię w otoczeniu punktu krytycznego (x^*, y^*) biorąc, podobnie jak w przypadku funkcji jednej zmiennej, rozwinięcie w szereg Taylora do drugiego rzędu włącznie. Pamiętajmy, że pierwsze pochodne w punkcie krytycznym są równe zero oraz, że drugie pochodne mieszane są sobie równe.

$$f(x, y) \approx f(x^*, y^*) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f(x^*, y^*)}{\partial x^2} (x - x^*)^2 + 2 \frac{\partial^2 f(x^*, y^*)}{\partial x \partial y} (x - x^*)(y - y^*) + \frac{\partial^2 f(x^*, y^*)}{\partial y^2} (y - y^*)^2 \right] = f(x^*, y^*) + \frac{1}{2} (x - x^*, y - y^*) \mathbf{H} \begin{pmatrix} x - x^* \\ y - y^* \end{pmatrix}$$

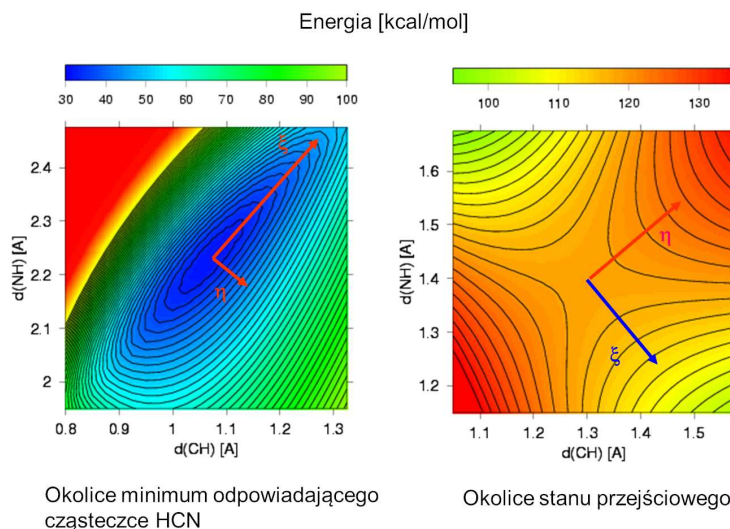
Wyrażenie typu $\mathbf{z}^T \mathbf{H} \mathbf{z}$, gdzie \mathbf{z} jest dowolnym wektorem niezerowym, nazywa się *formą kwadratową* macierzy \mathbf{H} . Można zatem powiedzieć, że energia w

dostatecznie małym otoczeniu punktu krytycznego, liczona w odniesieniu do energii w punkcie krytycznym, jest w przybliżeniu formą kwadratową hesjanu.

Przesuwamy teraz początek układu współrzędnych do punktu (x^*, y^*) oraz obracamy osie układu tak, aby w przekształconym układzie współrzędnych znikły mieszane pochodne cząstkowe (na wykresie warstwicowym funkcji są to kierunki prostopadłe do jej warstwic). Oznaczmy nowe współrzędne przez ξ oraz η . Oczywiście, osie ξ i η są do siebie prostopadłe tak jak osie oryginalnego układu współrzędnych. Wtedy przybliżone wyrażenie na wartość funkcji w otoczeniu punktu krytycznego (który w nowym układzie współrzędnych ma współrzędne $(0,0)$) ma postać:

$$f(\xi, \eta) = f(0, 0) + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 f(0, 0)}{\partial \xi^2} \xi^2 + \frac{\partial^2 f(0, 0)}{\partial \eta^2} \eta^2 \right]$$

Prawa strona zawiera wyrażenia zależące tylko od kwadratu ξ albo η . Zatem jeżeli obie drugie pochodne w nowym układzie współrzędnych będą większe od zera to punkt będzie minimum (wartość funkcji po oddaleniu się od punktu krytycznego w dowolnym kierunku będzie się zwiększać), jeżeli obie będą mniejsze od zera to maksimum (wartość funkcji po oddaleniu się od punktu krytycznego w dowolnym kierunku będzie się zmniejszać) a jeżeli jedna będzie większa a druga mniejsza od zera to punkt będzie punktem siodłowym (wartość funkcji rośnie wzdłuż jednego kierunku a maleje wzdłuż kierunku doń prostopadłego). Przykład współrzędnych (ξ, η) dla jednego z minimów oraz punktu siodłowego na ścieżce reakcji izomeryzacji cynajowodoru do izocyjanowodoru jest pokazany na poniższym rysunku.



Łatwo zauważyć, że znajdowanie współrzędnych ξ i η jest równoważne diagonalizacji hesjanu. Diagonalizacja polega bowiem na przekształceniu macierzy,

przy pomocy transformacji podobieństwa, w macierz diagonalną. W przypadku funkcji dwóch zmiennych mamy:

$$\mathbf{V}^T \mathbf{H} \mathbf{V} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{pmatrix}$$

przy czym kolumny macierzy \mathbf{V} tworzą *wektory ortonormalne*:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1 \circ \mathbf{v}_1 &= v_{11}^2 + v_{21}^2 = 1 \\ \mathbf{v}_1 \circ \mathbf{v}_2 &= v_{11}v_{12} + v_{21}v_{22} = 0 \\ \mathbf{v}_2 \circ \mathbf{v}_2 &= v_{12}^2 + v_{22}^2 = 1 \end{aligned}$$

Kolumny macierzy wektorów własnych \mathbf{V} wyznaczają kierunki osi ξ i η , natomiast wartości własne są drugimi pochodnymi funkcji w tych kierunkach w punkcie krytycznym:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \xi_x & \eta_x \\ \xi_y & \eta_y \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1 = \frac{\partial^2 f}{\partial \xi^2}, \quad \lambda_2 = \frac{\partial^2 f}{\partial \eta^2}$$

Aby zbadać charakter punktu krytycznego potrzebne są tylko wartości własne hesjanu. Znajduje się je rozwiązując *równanie wiekowe* dla wyznacznika macierzy:

$$\det(\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} - \lambda & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} - \lambda & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

gdzie \mathbf{I} jest macierzą jednostkową.

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \cdots & 1 \end{pmatrix}$$

Równanie to ma n pierwiastków rzeczywistych, co wynika wprost z faktu, że hesjan jest macierzą hermitowską.

Podsumowując, punkty krytyczne na hiperpowierzchni energii potencjalnej można scharakteryzować jak w poniższej tabelce.

Rodzaj	Charakterystyka	Znaczenie
Minimum	$\lambda_1 > 0, \lambda_2 > 0, \dots \lambda_n > 0$	Substrat, produkt, produkt przejściowy, stabilna konformacja
Punkt siodłowy 1-go rzędu	$\lambda_1 > 0, \lambda_2 < 0, \dots \lambda_n < 0$	Stan przejściowy
Punkt siodłowy m -tego rzędu ($m > 1$)	$\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \dots \lambda_m < 0, \lambda_{m+1} > 0 \dots \lambda_n > 0$	Bez znaczenia
Maksimum	$\lambda_1 < 0, \lambda_2 < 0, \dots \lambda_n < 0$	Bez znaczenia dla $n > 1$, stan przejściowy dla $n = 1$

2.2 Przykłady

Przykład 1

Znaleźć długość wiązania odpowiadającą minimum energii cząsteczki azotu, jeżeli energia potencjalna cząsteczki w zależności od długości wiązania (d) jest dana następującym przybliżonym wzorem:

$$E(d) = 815(d - 1,09 \text{ \AA})^2$$

Rozwiązanie: W pierwszym kroku obliczamy pochodną energii względem d .

$$\begin{aligned} E'(d) &= (815d^2 - 2 \times 815 \times 1,09d - 815 \times 1,09^2)' \\ &= 2 \times 815d - 2 \times 815 \times 1,09 = 2 \times 815(d - 1,09) \end{aligned}$$

Jeżeli zastosować wzór na pochodną funkcji złożonej to można uniknąć podnoszenia wyrażenia w nawiasie do kwadratu i późniejszego związania wyrażenia na pochodną:

$$\begin{aligned} E(d) &= 815g(d)^2, g(d) = d - 1,09 \\ E'(d) &= E'(g)g'(d) = 2 \times 815g(d) \times 1 = 2 \times 815(d - 1,09) \end{aligned}$$

W następnym kroku szukamy miejsca zerowego pochodnej. W takim punkcie na układ nie działają żadne siły czyli energia może mieć minimum, maksimum lub punkt przegięcia:

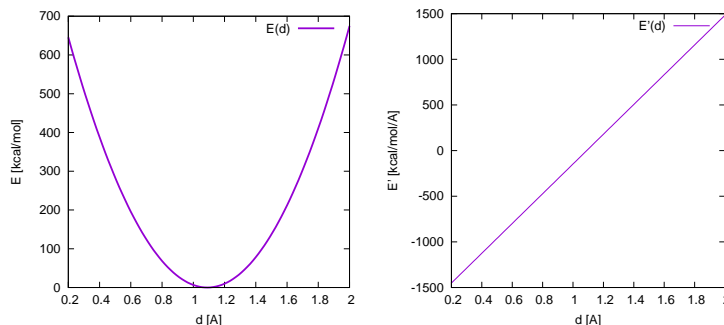
$$E'(d^*) = 2 \times 815(d^* - 1,09) = 0 \Rightarrow d^* = 1,09$$

Pozostaje ustalić czy punkt ten stanowi minimum. W tym celu liczymy drugą pochodną energii i sprawdzamy jej znak:

$$E''(d^*) = (2 \times 815(d^* - 1,09))' = 2 \times 815 > 0$$

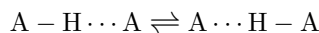
Zatem znaleziony punkt stanowi minimum energii.

Wykresy energii i jej pochodnej w funkcji długości wiązania są podane na poniższym rysunku.



Przykład 2

Dany jest układ składający się z protonu położonego pomiędzy dwoma takimi samymi atomami, będącymi akceptorem protonu, gdzie istnieje możliwość przeniesienia protonu od jednego akceptora do drugiego:

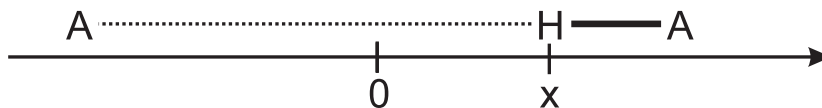


Zakładając, że początek układu współrzędnych znajduje się w połowie odległości między atomami akceptora X i że proton porusza się tylko na osi $X \cdots X$, krzywa energii potencjalnej jest dana wzorem:

$$E(x) = a(x^2 - b^2)^2 - c$$

gdzie a , b i c są parametrami (przy czym $a > 0$ i $b \geq 0$ a x jest współrzędną określającą położenie protonu między atomami X, znaleźć położenia wszystkich minimów i maksimów oraz odpowiadające im wartości energii potencjalnej, jak również barierę przejścia między dwoma stanami w procesie przeniesienia protonu, jako funkcje parametrów a , b i c .

Rozwiązanie: Najpierw szkicujemy badany układ z zaznaczeniem zmiennej funkcji energii (współrzędnej reakcji):



Korzystając ze wzoru na pochodną funkcji złożonej, obliczamy pochodną i znajdujemy jej miejsca zerowe:

$$\begin{aligned} E'(x) &= 2a(x^2 - b^2) \times 2x = 0 \\ x^2 - b^2 &= 0 \text{ lub } x = 0 \\ x_1 &= -b, \quad x_2 = 0, \quad x_3 = b \end{aligned}$$

Następnie, korzystając z wzoru na pochodną iloczynu, obliczamy drugą pochodną i wyliczamy jej wartości w punktach x_1 , x_2 i x_3 .

$$\begin{aligned} E''(x) &= 2a \times 2x \times 2x + 2a(x^2 - b^2) \times 2 = 4a(3x^2 - b^2) \\ E''(-b) &= 4a(3(-b)^2 - b^2) = 8ab^2 > 0 \quad (a > 0) \\ E''(0) &= 4a(0 - b^2) = -4ab^2 < 0 \\ E''(b) &= 4a(3b^2 - b^2) = 8ab^2 > 0 \end{aligned}$$

Zatem punkty x_1 i x_3 są minimami energii a punkt x_2 stanowi maksimum. Obliczamy wartości energii w tych trzech punktach:

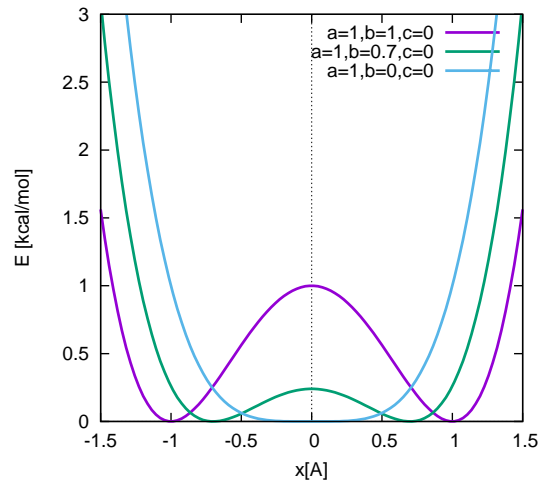
$$\begin{aligned} E(x_1) &= E(x_3) = -c \\ E(x_2) &= ab^4 - c \end{aligned}$$

Bariera energetyczna jest różnicą energii w maksimum i w minimum:

$$\Delta E^* = E(x_2) - E(x_1) = E(x_3) - E(x_1) = ab^4$$

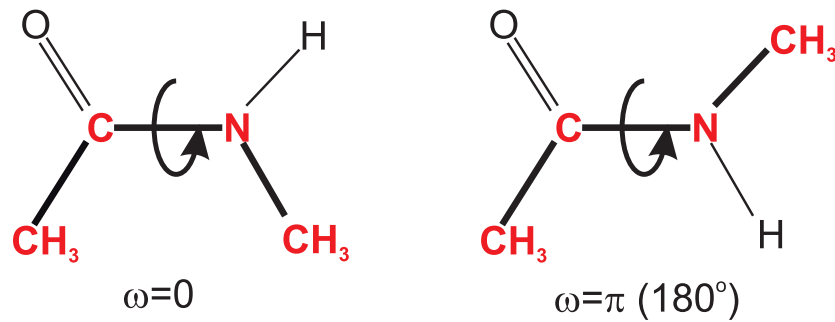
Bariera bardzo szybko maleje z parametrem określającym położenia minimum (b). Gdy $b = 0$, bariera znika i na krzywej energii pozostaje tylko jedno minimum, odpowiadające położeniu protonu dokładnie pomiędzy atomami akceptora. Taka sytuacja występuje w układach z bardzo silnym wiązaniem wodorowym, np. kwaśnych fluorkach albo kwaśnych maleinianach.

Krzywe energii dla $a = 1$, $c = 0$ oraz trzech różnych wartości b ilustruje rysunek.



Przykład 3

Znaleźć położenia oraz wartości kąta ω (zdefiniowanego na poniższym rysunku) wszystkich minimów i maksimów energii torsyjnej w przedziale $[-\pi, \pi]$ dla obrotu wokół wiązania C-N grupy peptydowej w cząsteczce N-metyloacetamidu ($\text{CH}_3\text{-CONH-NHCH}_3$) oraz obliczyć barierę przejścia między strukturami odpowiadającymi minimom energii. Jakie konfiguracje cząsteczki odpowiadają tym minimom?



Energia potencjalna w funkcji kąta ω jest dana następującym równaniem:

$$E(\omega) = 1,2[1 + \cos \omega] + 10[1 - \cos(2\omega)]$$

Rozwiązanie: Korzystając z wzorów na pochodną funkcji cosinus oraz na pochodną funkcji złożonej, obliczamy pochodną energii:

$$\begin{aligned} E'(\omega) &= -1,2 \sin \omega + 2 \times 10 \sin(2\omega) \\ &= -1,2 \sin \omega + 20 \sin(2\omega) = \sin \omega(40 \cos \omega - 1,2) \end{aligned}$$

W ostatnim przekształceniu skorzystaliśmy ze wzoru $\sin(2\omega) = 2 \sin \omega \cos \omega$.

Pochodna ma miejsca zerowe gdy $\sin \omega = 0$ lub $\cos \omega = 1,2/40 = 0,03$. Zatem na krzywej energii mamy w przedziale $[-\pi, \pi]$ (lub $[-180^\circ, 180^\circ]$) następujące punkty krytyczne:

$$\omega_1 = -\pi (-180^\circ), \omega_2 = -1,5408 (-88,28^\circ), \omega_3 = 0, \omega_4 = 1,5408 (88,28^\circ), \omega_5 = \pi (180^\circ)$$

Aby określić charakter tych punktów, obliczamy drugą pochodną:

$$\begin{aligned} E''(\omega) &= -1,2 \cos \omega + 2 \times 20 \cos(2\omega) \\ &= -1,2 \cos \omega + 40(2 \cos^2 \omega - 1) \end{aligned}$$

Skorzystaliśmy z wzoru redukcyjnego $\cos(2\omega) = 2 \cos^2 \omega - 1$.

$$E''(-\pi) = E''(\pi) = -1,2(-1) + 40(2 \times (-1)^2 - 1) = 41,2 \Rightarrow \text{minimum}$$

$$\begin{aligned} E''(-1,5408) = E''(1,5408) &= -1,2 \times 0,03 + 40(2 \times 0,03^2 - 1) = \\ &= -39,964 < 0 \Rightarrow \text{maksimum} \end{aligned}$$

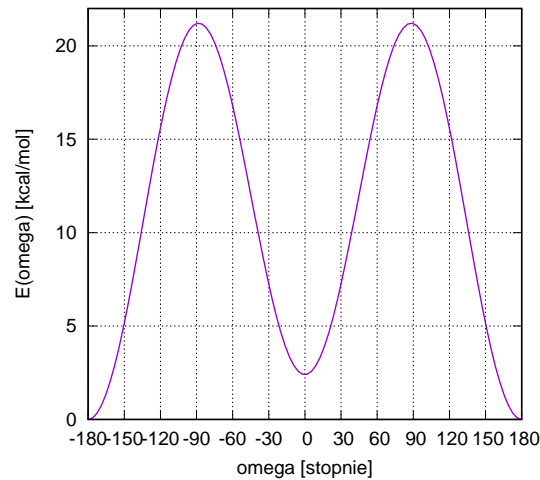
$$E''(0) = -1,2 + 40(2 - 1) = 38,8 > 0 \Rightarrow \text{minimum}$$

W drugiej linii podstawiliśmy $\cos \omega_2 = \cos \omega_4 = 0,03$.

W tabelce są zestawione poszczególne punkty krytyczne, ich charakter oraz wartości energii a wykres energii jest podany poniżej. Minimum, dla którego $\omega = 0$ jest konformacją ¹ *cis* a to z $\omega = \pi$ (180°) konformacją *trans*. Różnica energii między konformacją *trans* i *cis* wynosi $\Delta E = E(0) - E(\pi) = 2,4$ kcal/mol a bariera przejścia od konformacji *cis* do konformacji *trans* wynosi $\Delta E^* = E(1,5408) - E(0) = 20,018$ kcal/mol (aby obliczyć barierę trzeba skorzystać z wzoru redukcyjnego na $\cos(2\omega)$ i wstawić do wzoru wartość cosinusa w maksimum).

$\omega [^\circ]$	-180	-88,28	0	88,28	180
Charakter	min.	maks.	min.	maks.	min.
$E(\omega)$ [kcal/mol]	0	20,018	2,4	20,018	0

¹Zgodnie z nomenklaturą stereochemiczną należałoby użyć tu słowa „konfiguracja”, ponieważ bariera energetyczna między strukturami jest duża, w chemii peptydów przyjęło się jednak mówić „konformacja *cis*” i „konformacja *trans*”.



Przykład 4

Fragment powierzchni energii przeniesienia protonu od akceptora A do akceptora B w pewnym układzie można opisać następującym równaniem, w którym $x = d_{A\dots H}$ a $y = d_{B\dots H}$:

$$E(x, y) = 2(x - y)^2 - (x + y - 3)^2$$

Znaleźć punkt lub punkty krytyczne tej funkcji i określić ich charakter (minimum, maksimum lub punkt siodłowy).

Rozwiązanie: W pierwszym kroku wyliczamy pochodne cząstkowe funkcji względem poszczególnych zmiennych:

$$\begin{aligned}\frac{\partial E}{\partial x} &= 2 \times 2(x - y) - 2(x + y - 3) = 2x - 6y + 6 \\ \frac{\partial E}{\partial y} &= -2 \times 2(x - y) - 2(x + y - 3) = -6x + 2y + 6\end{aligned}$$

Punktowi krytycznemu odpowiada taka para (x^*, y^*) , że obie pochodne cząstkowe przyjmują wartość zero. Znalezienie tego punktu wymaga rozwiązania układu dwóch równań liniowych z dwiema niewiadomymi:

$$\begin{aligned}2x - 6y &= -6 \\ -6x + 2y &= -6\end{aligned}$$

Rozwiązaniem jest $x^* = 1,5 \text{ \AA}$, $y^* = 1,5 \text{ \AA}$.

Charakter punktu krytycznego określamy poprzez obliczenie wartości własnych macierzy drugich pochodnych (hesjanu) energii w punkcie krytycznym:

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} &= \frac{\partial(2x - 6y + 6)}{\partial x} = 2 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y \partial x} &= \frac{\partial(2x - 6y + 6)}{\partial y} = -6 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x \partial y} &= \frac{\partial(-6x + 2y + 6)}{\partial x} = -6 \\ \frac{\partial^2 E}{\partial y^2} &= \frac{\partial(-6x + 2y + 6)}{\partial y} = 2\end{aligned}$$

Zwróćmy uwagę, że wszystkie drugie pochodne są liczbami. Aby wyliczyć wartości własne, układamy wyznacznik wielomowy hesjanu:

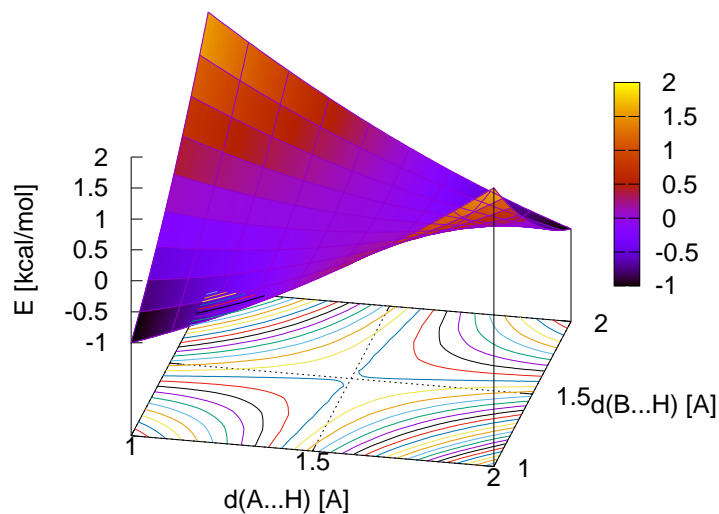
$$\det(\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}) = \begin{vmatrix} 2 - \lambda & 6 \\ 6 & 2 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Po rozwinięciu wyznacznika dostajemy równanie kwadratowe na λ

$$(2 - \lambda)^2 - 36 = 0 \Rightarrow 2 - \lambda = \pm 6$$

Stąd $\lambda_1 = -4$, $\lambda_2 = 8$. Punkt krytyczny jest punktem siodłowym (jedna wartość własna hesjanu jest ujemna).

Powierzchnia energii potencjalnej jest przedstawiona na poniższym rysunku.



Przykład 5*

Powierzchnia energii konformacyjnej pewnej cząsteczki jest opisywana poprzez dwa kąty torsyjne, oznaczone jako τ_1 i τ_2 . Znaleźć minima, punkty siodłowe i maksima na tej powierzchni zakładając, że oba kąty torsyjne leżą w przedziale $[-\pi, \pi]$ ($[-180^\circ, 180^\circ]$).

$$E(\tau_1, \tau_2) = \cos(\tau_1 + \tau_2) - \cos(\tau_1 - \tau_2)$$

Tak, jak w przykładzie 4, obliczamy pochodne cząstkowe względem każdej ze zmiennych i znajdujemy ich miejsca zerowe:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \tau_1} &= -\sin(\tau_1 + \tau_2) + \sin(\tau_1 - \tau_2) = 0 \\ \frac{\partial E}{\partial \tau_2} &= -\sin(\tau_1 + \tau_2) - \sin(\tau_1 - \tau_2) = 0 \end{aligned}$$

Dodając a następnie odejmując powyższe równania stronami dostajemy:

$$\begin{aligned} -2\sin(\tau_1 + \tau_2) = 0 &\Rightarrow \tau_1 + \tau_2 = k\pi, k \in \mathbb{C} \\ 2\sin(\tau_1 - \tau_2) = 0 &\Rightarrow \tau_1 - \tau_2 = m\pi, m \in \mathbb{C} \end{aligned}$$

Dodając i odejmując stronami prawe strony powyższych równań i dzieląc wyniki obustronnie przez 2 dostajemy:

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{k + m}{2} \\ \tau_2 &= \frac{k - m}{2} \end{aligned}$$

Liczby całkowite k i m należy dobrać tak, aby zarówno τ_1 , jak i τ_2 mieściły się w przedziale $[-\pi, \pi]$. Z powyższego wzoru wynika wprost, że τ_1 i τ_2 mogą być albo jednocześnie wielokrotnościami π (180°) albo $\pi/2$ (90°), natomiast kombinacje takie jak np. $\tau_1 = \pi$, $\tau_2 = \pi/2$ nie są punktami krytycznymi na powierzchni energii.

Charaktery poszczególnych punktów krytycznych są zestawione w poniższej tabelce. Dla przykładu poniżej dalej podane określenie charakteru punktów o współrzędnych odpowiednio $(\pi/2, \pi/2)$, $(\pi/2, -\pi/2)$ oraz $(0, 0)$; obliczenia w pozostałych przypadkach są podobne.

$\tau_1 \backslash \tau_2$	$-\pi$	$-\pi/2$	0	$\pi/2$	π
$-\pi$	siodło		siodło		siodło
$-\pi/2$		min		Maks	
0	siodło		siodło		siodło
$\pi/2$		Maks		min	
π	siodło		siodło		siodło

Obliczamy drugie pochodne:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_1^2} &= -\cos(\tau_1 + \tau_2) + \cos(\tau_1 - \tau_2) & \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_2 \partial \tau_1} &= -\cos(\tau_1 + \tau_2) - \cos(\tau_1 - \tau_2) \\ \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_1 \partial \tau_2} &= -\cos(\tau_1 + \tau_2) - \cos(\tau_1 - \tau_2) & \frac{\partial^2 E}{\partial \tau_2^2} &= -\cos(\tau_1 + \tau_2) + \cos(\tau_1 - \tau_2) \end{aligned}$$

Dla $\tau_1 = \pi/2$, $\tau_2 = \pi/2$:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} -\cos \pi + \cos 0 & -\cos \pi - \cos 0 \\ -\cos \pi - \cos 0 & -\cos \pi + \cos 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}$$

Ponieważ hesjan ma tylko niezerowe elementy diagonalne, każdy z nich jest jego wartością własną. Obie wartości własne są dodatnie a zatem punkt $(\pi/2, \pi/2)$ stanowi minimum energii. Ponieważ cosinus jest funkcją parzystą, jego siostrzanym punktem jest $(-\pi/2, \pi/2)$. jest funkcją parzystą.

Dla $\tau_1 = \pi/2$, $\tau_2 = -\pi/2$:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} -\cos 0 + \cos \pi & -\cos 0 - \cos \pi \\ -\cos 0 - \cos \pi & -\cos 0 + \cos \pi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 0 & -2 \end{pmatrix}$$

Ten punkt stanowi maksimum (oba elementy diagonalne, które są jednocześnie wartościami własnymi, są ujemne). Jego siostrzanym punktem jest $(-\pi, \pi)$.

Dla $\tau_1 = 0$, $\tau_2 = 0$:

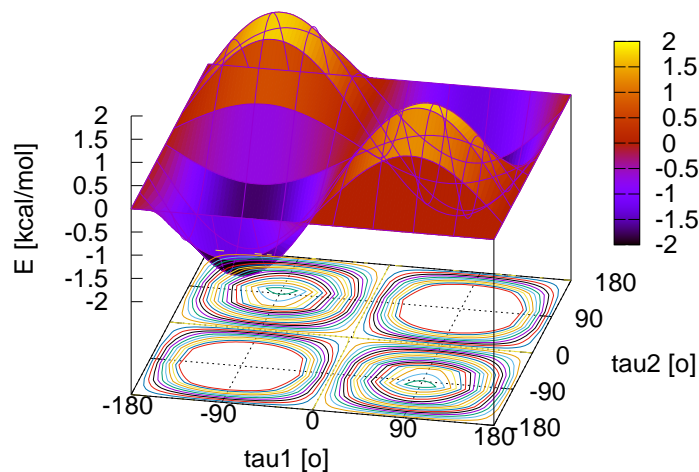
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} -\cos 0 + \cos 0 & -\cos 0 - \cos 0 \\ -\cos 0 - \cos 0 & -\cos 0 + \cos 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -2 \\ -2 & 0 \end{pmatrix}$$

Równanie wielokowe ma postać:

$$\det(\mathbf{H} - \lambda \mathbf{I}) = \begin{vmatrix} -\lambda & -2 \\ -2 & -\lambda \end{vmatrix} \Rightarrow \lambda^2 = 4, \lambda_1 = -2, \lambda_2 = 2$$

Ten punkt jest punktem siodłowym. Jego siostrzanymi punktami są wszystkie punkty takie, że każdy z kątów wynosi $-\pi$, 0 lub π .

Poniższy rysunek ilustruje badaną powierzchnię energii oraz znalezione na niej punkty krytyczne.



Przykład 6

W poniższej tabeli są zestawione energie oraz wartości własne czterech punktów krytycznych pewnej reakcji chemicznej, którą można opisać przy pomocy trzech współrzędnych. Jeden z tych punktów stanowią substraty a jeden produkty.

Punkt	1	2	3	4
Energia [kcal/mol]	-210	-260	-200	-185
λ_1 [kcal/mol/Å ²]	100	155	-150	-100
λ_2 [kcal/mol/Å ²]	125	295	55	-31
λ_3 [kcal/mol/Å ²]	300	489	176	52

Na podstawie tych danych:

1. Określić charakter punktów krytycznych i ocenić, które z nich są punktami na ścieżce reakcji.
2. Wiedząc, że reakcja jest egzotermiczna, określić, który punkt odpowiada substratom, który produktom a który stanowi przejściowemu.
3. Obliczyć energię reakcji oraz barierę energetyczną reakcji.

Rozwiązanie:

1. Punkty 1 i 2 są minimami energii (wszystkie wartości własne hesjanu dodatnie), punkt 3 jest punktem siodłowym pierwszego rzędu (jedna wartość

własna ujemna) a punkt 4 jest punktem siodłowym drugiego rzędu (dwie wartości własne ujemne). Punkt 4 nie jest punktem na ścieżce reakcji ponieważ reakcje będą tylko przez punkty siodłowe pierwszego rzędu.

2. Spośród minimów niższa energia odpowiada punktowi 2, zatem punkt 1 odpowiada substratom a punkt 2 produktom reakcji. Punkt 3 odpowiada stanowi przejściowemu reakcji.
3. Efekt energetyczny reakcji wynosi $\Delta E = E_2 - E_1 = -260 - (-210) = -50$ kcal/mol (odejmujemy energię substratów od energii produktów) a bariera energetyczna reakcji wynosi $\Delta E^* = -200 - (-210) = 10$ kcal/mol (odejmujemy energię substratów od energii stanu przejściowego).

2.3 Zadania

Uwaga! W poniższych zadaniach odległości i długości wiązań są dane w angströmach, kąty płaskie w stopniach a energia jest wyrażona w kcal/mol.

Zadanie 1

Znaleźć wartość kąta H-O-H (α) w cząsteczce wody, która odpowiada minimum energii cząsteczki jeżeli energia jest w przybliżeniu dana poniższym równaniem:

$$E(\alpha) = 47(\alpha - 104,5)^2$$

Odpowiedź: $\alpha^* = 104,5^\circ$

Zadanie 2

Znaleźć odległość r^* odpowiadającą minimum energii układu dwóch atomów helu, których energia jest dana poniższym równaniem. Sprawdzić, czy znalezione punkty odpowiadają minimum energii. Obliczyć energię w minimum.

$$E(r) = 0,02 \left[\left(\frac{2,3}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{2,3}{r} \right)^6 \right]$$

Odpowiedź: $r^* = 2,3 \text{ \AA}$, $E^* = -0.02$ kcal/mol.

Zadanie 3

Znaleźć położenie minimum energii w funkcji stałych C i D potencjału 12-10, używanego do obliczania energii oddziaływania proton-akceptor protonu w wiązaniach wodorowych. Energia jest dana poniższym równaniem. Sprawdzić, że znaleziony punkt jest minimum energii.

$$E(r) = \frac{C}{r^{12}} - \frac{D}{r^{10}}$$

Odpowiedź: $r^* = \sqrt{\frac{12C}{10D}}$.

Zadanie 4*

Dobrać tak parametr k w funkcji wykładników n i m ($n > m$) w potencjale $n - m$, aby minimum energii wypadło dokładnie przy wartości r° . Jaka będzie wtedy wartość energii w minimum?

$$E(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r^\circ}{r} \right)^n - k \left(\frac{r^\circ}{r} \right)^m \right] \quad (2.1)$$

Odpowiedź: $k = n/m$, $E^* = -\epsilon$.

Zadanie 5

Znaleźć wszystkie minima i maksima w przedziale $[-\pi, \pi]$ energii w funkcji kąta obrotu τ wokół wiązania S-S w disiarczku dimetylu $\text{CH}_3\text{-S-S-CH}_3$, jeżeli energia jest dana poniższym równaniem:

$$E(\tau) = 3,5[1 + \cos(2\tau)]$$

Określić barierę energetyczną obrotu wokół tego wiązania oraz naszkicować przybliżony wykres energii w funkcji kąta τ .

Odpowiedź: Minima: $\tau = \pm\pi/2$, maksima: $\tau = -\pi, 0, \pi$, $\Delta E^* = 7$ kcal/mol.

Zadanie 6

Znaleźć wszystkie minima i maksima w przedziale $[-\pi, \pi]$ energii jako funkcji kąta obrotu wokół wiązania C-C w cząsteczce etanu.

$$E(\tau) = 1,3[1 + \cos(3\tau)]$$

Odpowiedź: Minima: $\tau = -\pi, -\pi/3, \pi/3, \pi$, maksima: $\tau = -2\pi/3, 0, 2\pi/3$.

Zadanie 7

Znaleźć punkty krytyczne na wycinku hiperpowierzchni energii potencjalnej przeniesienia protonu od donora A do akceptora B , danej jako funkcja odległości $A \cdots H(x)$ oraz $B \cdots H(y)$, danej następującym wzorem:

$$E(x, y) = 2(x - y)^2 + (x + y - 3)^2$$

Odpowiedź: $(x^* = 1,5; y^* = 1,5)$, minimum.

Zadanie 8

Energię potencjalną cząsteczki nadtlenu benzoilu $\text{Ph-C(=O)-O-O-(O=C)-Ph}$ w zależności od kąta walencyjnego O-O-C (θ) oraz kąta torsyjnego obrotu wokół wiązania O-O (τ) można opisać równaniem:

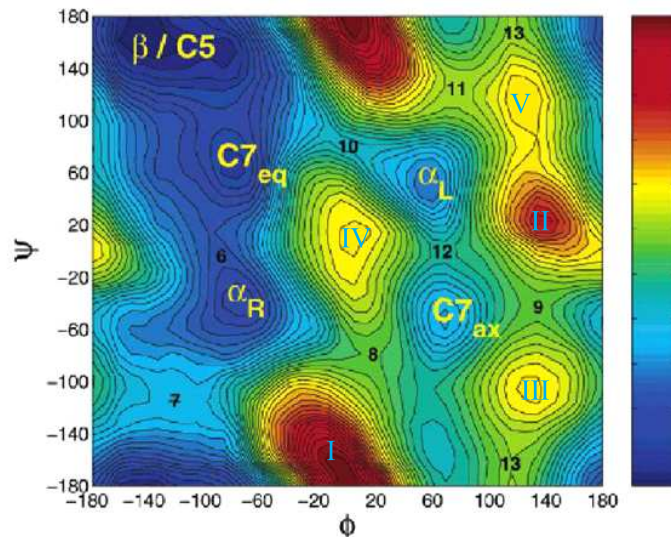
$$E(\theta, \tau) = 50(\theta - 120^\circ)^2 + 2,5[1 + \cos(2\tau)]$$

Znaleźć punkty krytyczne oraz określić ich typ (minimum, maksimum, punkt siodłowy) na tej hiperpowierzchni energii potencjalnej, traktując θ i τ jako zmienne. Kąt θ zmienia się w przedziale $[0^\circ, 180^\circ]$ a kąt τ w przedziale $[-180^\circ, 180^\circ]$.

Odpowiedź: Minima występują dla $(\theta = 120^\circ, \tau = \pm 90^\circ)$ a punkty siodłowe dla $(\theta = 120^\circ, \tau = -180^\circ, 0^\circ, 180^\circ)$. Powierzchnia energii nie posiada maksimumów.

Zadanie 9

Które zaznaczone (symbolami lub liczbami) punkty na załączonej powierzchni energii potencjalnej blokowanej alaniny są minimami a które punktami siodłowymi?



Zadanie 10

Na powierzchni energii potencjalnej odpowiadającej pewnej przemianie konformacyjnej, która może być opisana trzema parametrami geometrycznymi, mającymi sens kątów dwuściennych, znaleziono 4 punkty krytyczne, dla

których wartości energii (E , kcal/mol) oraz wartości własne hesjanu energii [kcal/(mol \times Å²)] są następujące:

Punkt 1: $E = 0, \lambda_1 = 10, \lambda_2 = 20, \lambda_3 = 30$

Punkt 2: $E = 15, \lambda_1 = -5, \lambda_2 = -4, \lambda_3 = -4$

Punkt 3: $E = 5, \lambda_1 = -5, \lambda_2 = 5, \lambda_3 = 10$

Punkt 4: $E = -8, \lambda_1 = 10, \lambda_2 = 10, \lambda_3 = 20$.

Określić charakter (minimum, maksimum, punkt siodłowy, jeżeli to jakiego rzędu) każdego z tych punktów krytycznych. Który czy które z nich odpowiadają punktom na ścieżce przemiany konformacyjnej? Odpowiedzi uzasadnić.

Rozdział 3

Mechanika molekularna

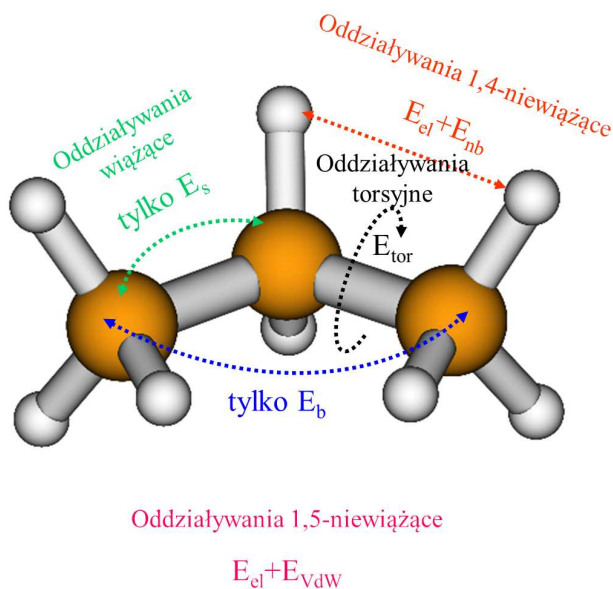
Literatura

1. L. Piela, Idee chemii kwantowej, PWN, rozdz. 7.2.

3.1 Wstęp teoretyczny

Obliczanie energii dużych molekuł i układów molekuł poprzez rozwiązanie równania Schrödingera, nawet w przybliżeniu Hartree-Focka-Roothaana, jest zagadnieniem bardzo złożonym obliczeniowo. Jego złożoność w przypadku metod *ab initio* rośnie z czwartą a nawet piątą potęgą liczby atomów. Dlatego, jeżeli celem obliczeń jest analiza konformacyjna lub zbadanie zachowania układów molekuł, które nie reagują ze sobą (np. niekowalencyjne wiązanie liganda z receptorem), używa się *empirycznych pól siłowych*. Modelowanie układów chemicznych przy użyciu empirycznych pól siłowych nazywa się *mechaniką molekularną*.

W mechanice molekularnej molekułę lub układ molekuł traktuje się jako zbiór elastycznych kulek posiadających ładunki elektryczne, z których niektóre, w szczególności te związane ze sobą wiązaniami chemicznymi, są połączone sprężynami. Oddziaływania tych obiektów są opisywane klasycznymi wyrażeniami na energię, które wraz ze swymi parametrami, stanowią empiryczne pole siłowe. Składowe energii odpowiadają *oddziaływaniom wiążącym* czyli takim, gdzie oddziałujące atomy są związane wiązaniem chemicznym lub są dołączone wiązaniami chemicznymi do tego samego atomu oraz *oddziaływaniom niewiążącym* i *oddziaływaniami elektrostatycznymi* jeżeli oddziałujące atomy są rozdzielone co najmniej trzema wiązaniami. Jeżeli oddziałujące atomy są oddzielone dokładnie trzema wiązaniami mówimy o *oddziaływaniach 1,4-niewiążących*. Dodatkowo wyróżnia się *oddziaływania torsyjne*, które są związane z tą częścią energii obrotu wokół wiązania, która nie daje się zapisać jako suma oddziaływań 1,4-niewiążących atomów dołączonych z każdej strony wiązania. Poniższy rysunek ilustruje opisany podział oddziaływań.



Ogólne wyrażenie na energię układu ma postać:

$$E = E_s + E_b + E_{tor} + E_{el} + E_{nb}$$

gdzie E_s jest energią odkształcania wiązań, E_b energią odkształceń kątów walencyjnych, E_{tor} jest energią torsyjną, E_{el} jest energią elektrostatyczną a E_{nb} energią oddziaływań niewiążących. Energię w mechanice molekularnej wyraża się w kcal/mol lub w kJ/mol.

Bardzo ważne! Energia dana powyższym równaniem ma sens jedynie energii względnej podobnie, jak energia potencjalna ciała w polu grawitacyjnym ziemskim liczona względem poziomu morza w Kronsztadzie. Możemy tak obliczonych energii zatem użyć do porównywania dwóch konformacji danej cząsteczki, aby ocenić która z nich jest bardziej prawdopodobna, do obliczenia barier energetycznych przejść konformacyjnych, oceny energii asocjacji cząsteczek, itp. Natomiast, w przeciwieństwie do metod chemii kwantowej, nie można porównywać w ten sposób liczonych energii różnych cząsteczek. Byłoby tak samo nieuzasadnione jak stwierdzenie, że podniesienie kamienia o masie 10 kg będzie wymagało takiego samego wysiłku na Ziemi i na Marsie. W przypadku pojedynczych cząsteczek, energię wyliczoną przy użyciu pola siłowego nazywa się *energiją konformacyjną*, w odróżnieniu od energii cząsteczki, która zawiera w sobie energię tworzenia wiązań chemicznych.

Kolejną różnicą pomiędzy mechaniką molekularną i chemią kwantową jest liczba typów atomów. W chemii kwantowej typ atomu odpowiada pierwiastkowi w układzie okresowym, ponieważ energia układu jest określona przez ładunki

poszczególnych jąder atomowych, liczbę elektronów oraz geometrię jąder. Natomiast w mechanice molekularnej typ atomu zależy nie tylko od jego położenia w układzie okresowym ale i od jego otoczenia. Przykładowo, inny typ ma atom węgla o hybrydyzacji sp^3 , inny ten o hybrydyzacji sp^2 a nawet jeżeli atom węgla ma taką samą hybrydyzację to inny typ będzie miał atom węgla związanego z innymi atomami węgla, inny jeżeli jest związany a atomami węgla i jednym atomem tlenu, itp.

Energie odkształceń wiązań oraz kątów walencyjnych są opisywane prostymi potencjałami harmonicznymi.

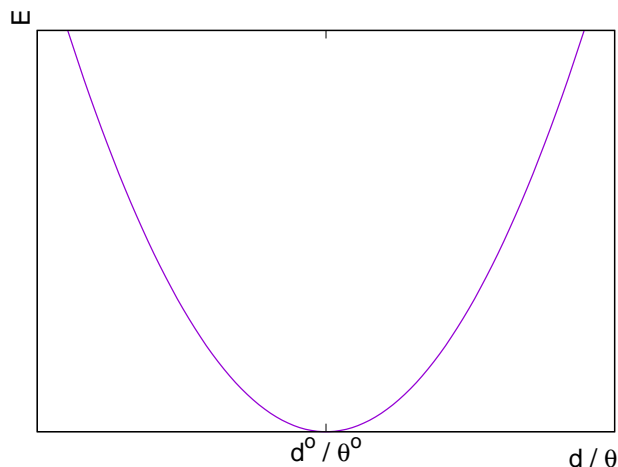
$$E_s = \sum_{\text{wiązania}} \frac{1}{2} k_i^d (d_i - d_i^o)^2$$

gdzie d_i jest długością i -tego wiązania, d_i^o jest jego długością równowagową a k_i^d jest jego stałą siłową. Te parametry zależą od typów związanych ze sobą atomów.

$$E_b = \sum_{\substack{\text{kąty} \\ \text{walencyjne}}} \frac{1}{2} k_i^\theta (\theta_i - \theta_i^o)^2$$

gdzie θ_i jest wartością i -tego kąta walencyjnego, θ_i^o jego wartością równowagową a k_i^θ jego stałą siłową. Te parametry zależą od typów trzech atomów tworzących kąt walencyjny.

Wykres E_s i E_b jest przedstawiony poniżej.



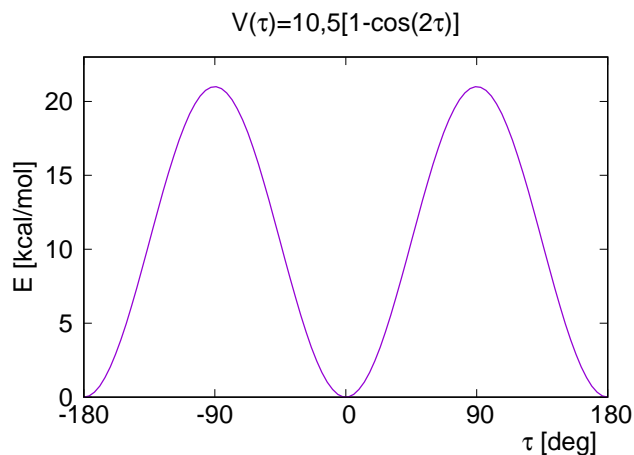
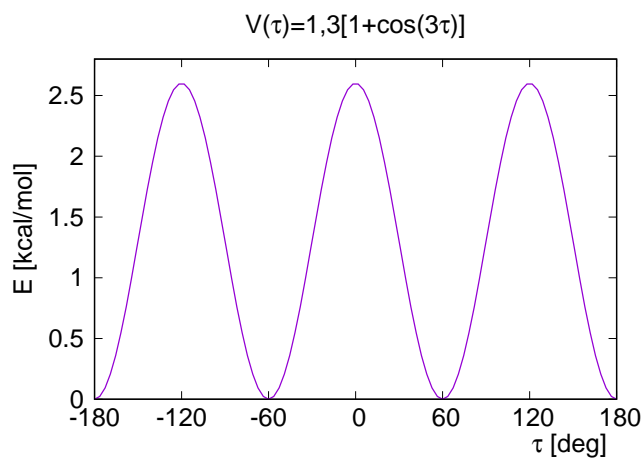
Energia torsyjna ma następującą postać:

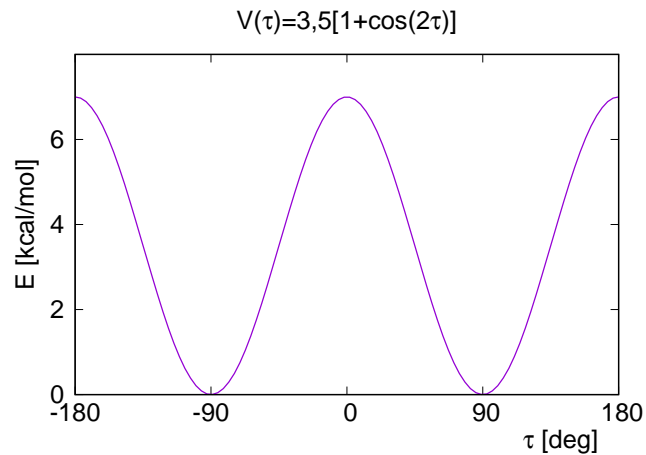
$$E_{tor} = \sum_{\substack{\text{kąty} \\ \text{torsyjne}}} \frac{V_i}{2} [1 \pm \cos(n_i \tau_i)]$$

gdzie τ_i jest wartością i -tego kąta torsyjnego, n_i jest krotnością potencjału torsyjnego a V_i jest różnicą energii torsyjnej od minimum do maksimum potencjału;

ta wielkość jest zwana *barierą torsyjną*. Przy cosinusie występuje znak „+” lub „-” w zależności od tego, czy potencjał torsyjny ma maksimum czy minimum dla $\tau = 0$. Znak „-” występuje jeżeli potencjał torsyjny opisuje energię obrotu wokół wiązania podwójnego lub częściowo podwójnego (wtedy potencjał jest też dwukrotny; $n = 2$). Parametry potencjałów torsyjnych zwykle zależą tylko od typów atomów tworzących wiązanie, wokół którego następuje obrót ale spotyka się też *specyficzne* potencjały torsyjne, których parametry zależą od typów wszystkich czterech atomów tworzących kąt torsyjny. Potencjały torsyjne definiuje się również dla niewłaściwych kątów torsyjnych, głównie w celu utrzymania płaskiej geometrii ugrupowań o hybrydyzacji sp^2 (np. grup karbo-nylowych). Potencjały torsyjne są szerzej omówione na wykładzie.

Przykładowe wykresy potencjału potrójnego (dla obrotu wokół pojedynczego wiązania C-C), potencjału podwójnego z maksimami przy $\tau = \pm 90^\circ$ (dla obrotu wokół częściowo podwójnego wiązania C-N grup amidowych) oraz potencjału podwójnego z minimami w $\tau = \pm 90^\circ$ a maksimami dla $\tau = 0^\circ$ i $\tau = \pm 90^\circ$ (obrot wokół wiązania S-S w dwusiarczkach organicznych) są pokazane poniżej.

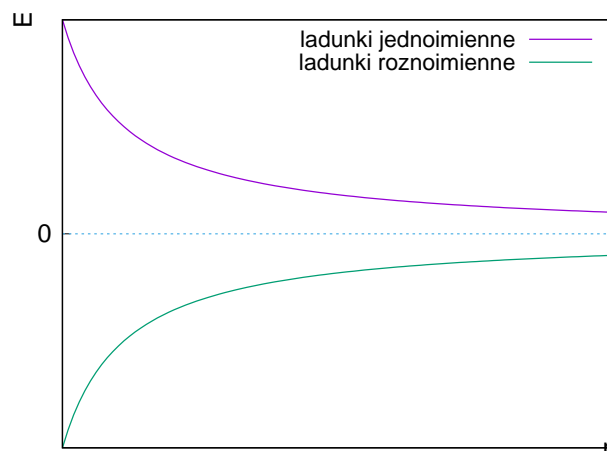




Energia elektrostatyczna jest sumą wkładów pochodzących od oddziaływania ładunków cząstkowych zlokalizowanych na atomach. Wyraża się ona wzorem:

$$E_{el} = \sum_i \sum_{\substack{j < i \\ j \text{ nie(s)asiednio}związany \text{ z } i}} 332 \frac{q_i q_j}{D r_{ij}}$$

gdzie q_i i q_j są ładunkami cząstkowymi na atomach odpowiednio i i j , r_{ij} jest odległością między tymi atomami a D jest względną przenikalnością elektryczną ośrodka. Zapis „nie(s)asiednio)związany z i ” oznacza, że atom j nie tworzy wiązania z i ani nie tworzy wraz z nim kąta walencyjnego. Wykresy zmiany energii elektrostatycznej z odległością dla oddziaływania atomów naładowanych jedno- i różnoimiennie są przedstawione na poniższym rysunku.



Współczynnik 332 pojawia się po to aby energia była wyrażona w kcal/mol jeżeli ładunki są wyrażone w jednostkach ładunku elektronu a odległość w

angströmach. Współczynnik ten otrzymuje się poprzez przeliczenie jednostek z jednostek układu SI. W układzie SI energia oddziaływania elektrostatycznego dwóch ładunków wyraża się wzorem:

$$E_{el} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 D r}$$

gdzie ładunek wyrażony jest w coulombach a $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12}$ F/m jest przenikalnością elektryczną próżni. Podstawiając ładunek elektronu $e = -1,6022 \times 10^{-19}$ C, przeliczając odległość na angströmy oraz mnożąc energię oddziaływania przez liczbę Avogadro (co odpowiada przeliczeniu energii na 1 mol) dostajemy następującą wartość mnożnika odpowiadającą energii wyrażonej w J/mol:

$$6,022 \times 10^{23} \frac{(1,6022 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{4 \times 3,14159 \times 8,85419 \times 10^{-12} \times \text{F} \times \text{m}^{-1} \times 10^{-10} \text{ m}} = 1,3894 \times 10^6 \text{ J}$$

Dzieląc tę liczbę przez 4186 (współczynnik przeliczeniowy z kilokalorii na joule) dostajemy 331,9 \approx 332.

Ładunki cząstkowe na atomach wyznacza się na ogół poprzez ich dopasowanie do potencjału elektrostatycznego w otoczeniu cząsteczki reprezentującej dany fragment układu (np. p-krezol w przypadku łańcucha bocznego tyrozyny czy N-metyloacetamid w przypadku grupy peptydowej). Potencjał elektrostatyczny oblicza się z kolei korzystając z metod chemii kwantowej. Ładunek danego atomu zależy od bardziej rozległego otoczenia niż to, które determinuje jego typ. Dlatego należy je wyznaczać dla każdego fragmentu oddzielnie. W przypadku (bio)polimerów fragmenty te są jednostkami budulcowymi (np. jednostka szkieletu łańcucha białkowego, łańcuch boczny, grupa fosforanowa, jednostka pentozy, zasadna nukleinowa).

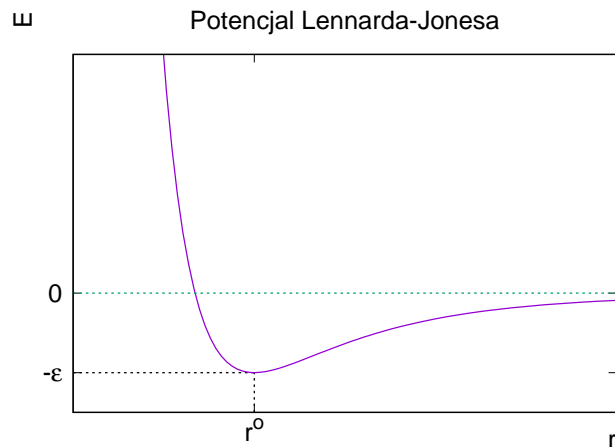
Energię oddziaływań niewiązących wyraża się potencjałem Lennarda-Jonesa albo 12-6:

$$E_{nb} = \sum_i \sum_{\substack{j < i \\ j \text{ nie(sąsiednio)związany z } i}} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^{\circ}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ij}^{\circ}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

gdzie r_{ij}° jest położeniem ε_{ij} głębokością minimum potencjału. Te wielkości wyraża się poprzez wielkości charakterystyczne dla poszczególnych typów atomów na podstawie reguł Lorentza-Berthelota:

$$\begin{aligned} r_{ij}^{\circ} &= r_i^{\circ} + r_j^{\circ} \\ \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \end{aligned}$$

Wykres potencjału Lennarda-Jonesa jest przedstawiony na poniższym rysunku.



Wielkości r^0 i ε charakteryzują dany typ atomu.

Bardzo ważne: Bardzo często popełnianym błędem przy obliczaniu energii z wzoru na pole siłowe jest liczenie oddziaływań elektrostatycznych (E_{el}) i niewiążących (E_{nb}) pomiędzy atomami połączonymi wiązaniem chemicznym lub mającymi wspólny kąt walencyjny (1,3-związanymi). Oddziaływania takich atomów są w polach siłowych opisywane wyłącznie potencjałami harmonicznymi składającymi się na E_s i E_b .

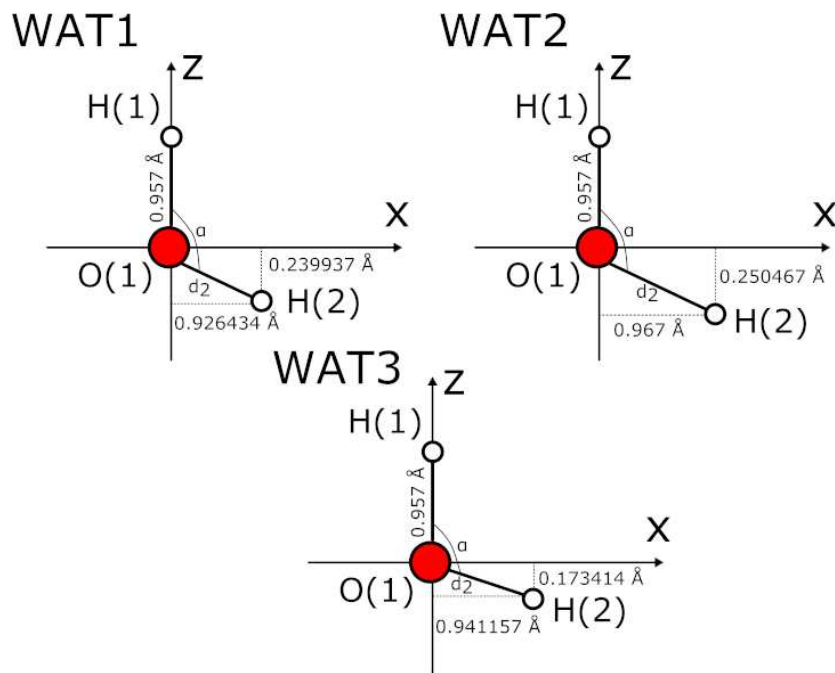
3.2 Przykłady

Przykład 1

Obliczyć w przybliżeniu mechaniki molekularnej energię cząsteczek wody, których współrzędne kartezjańskie zostały przedstawione poniżej. Wyjaśnić otrzymane wyniki. Równowagowa długość wiązania O-H wynosi $d_{OH}^0 = 0,957 \text{ \AA}$ a równowagowa wartość kąta walencyjnego wynosi $\theta_{H-O-H}^0 = 104,52^\circ$. Stała siłowa dla wiązania O-H wynosi $k^d = 1106 \text{ kcal}/(\text{mol} \times \text{\AA}^2)$ a dla kąta H-O-H $k^\theta = 94 \text{ kcal}/(\text{mol} \times \text{rad}^2)$.

Atom	x [Å]	y [Å]	z [Å]
WAT1			
O1	0,000000	0,000000	0,000000
H1	0,000000	0,000000	0,957000
H2	0,926434	0,000000	-0,239937
WAT2			
O1	0,000000	0,000000	0,000000
H1	0,000000	0,000000	0,957000
H2	0,967092	0,000000	-0,250467
WAT3			
O1	0,000000	0,000000	0,000000
H1	0,000000	0,000000	0,957000
H2	0,941157	0,000000	-0,173414

Rozwiązanie: Rozwiązując to zadanie warto na początku wykonać rysunek poglądowy, który ułatwi obliczenia. Poniższy rysunek ilustruje wszystkie trzy geometrie cząsteczki wody, które zostały oznaczone odpowiednio WAT1, WAT2 oraz WAT3, zgodnie z treścią zadania.



Z rysunku wynika, że jedynymi oddziaływaniami są oddziaływania wiążące związane z odkształceniem długości wiązań i kątów walencyjnych od wartości równowagowych.

Geometria WAT1. Z rysunku wynika, iż długość wiązania H1-O2, którą oznaczymy jako d_1 , wynosi 0,957 Å. Długość wiązania H2-O2 oznaczoną jako d_2 wyliczamy na podstawie wzoru podanego w opisie tematu 1. Ponieważ cząsteczka leży na płaszczyźnie a wiązanie H1-O2 tworzy przeciwprostokątną trójkąta prostokątnego, wzór ten jest równoważny klasycznie sformułowanemu twierdzeniu Pitagorasa.

$$d_2 = \sqrt{0,926434^2 + 0,239937^2} = 0,957 \text{ Å}$$

Ostatnią wielkością do policzenia pozostał kąt α tworzony przez atomy H1-O1-H2. Wartość kąta α można wyliczyć dodając do siebie wartość kąta zawartego między wiązaniem H2-O1 i osią x , a następnie dodając do wartości tego kąta 90° . Można również zastosować wprost wzór na $\cos \alpha$ podany w opisie tematu 1.

$$\sin(\alpha - 90^\circ) = \frac{0,239937}{0,997} \Rightarrow \alpha = 104,52^\circ$$

Ponieważ kąt walencyjny został wyrażony w stopniach, aby móc podstawić go do wyrażenia na energię należy stałą siłową kąta przeliczyć na kcal/mol \times deg².

$$k = 94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \times \text{rad}^2} = \frac{94}{\left(\frac{180}{\pi}\right)^2} \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \times \text{deg}^2} = 0,02864 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \times \text{deg}^2}$$

Podstawiając długości wiązań i kąty do wyrażenia na energię dostajemy

$$\begin{aligned} E_s &= \frac{1106}{2}(0,957 - 0,957)^2 + \frac{1106}{2}(0,957 - 0,957)^2 = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_b &= \frac{0,02864}{2}(104,52 - 104,52)^2 = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{WAT1} &= E_{es} + E_b = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Ten wynik oznacza, że geometria WAT1 odpowiada cząsteczce wody w stanie równowagi. Natomiast, jak zauważono w części teoretycznej nie oznacza, że energia 1 mola wody wynosi 0. Aby ją określić, należy do tej wartości dodać albo obliczoną metodami chemii kwantowej energię tworzenia wody z atomów albo obliczoną lub zmierzoną (jako ciepło tworzenia) energię tworzenia gazowej wody z gazowego wodoru i gazowego tlenu w zależności od tego, jaki punkt odniesienia wybierzemy.

Geometria WAT2. Z rysunku ponownie można odczytać, że $d_1 = 0,975 \text{ Å}$. Wartości d_2 i α są następujące (tym razem do wyliczenia $\cos \alpha$ stosujemy ogólny wzór podany w opisie tematu 1).

$$d_2 = \sqrt{0,967^2 + 0,250467^2} = 0,9989 \text{ \AA}$$

$$\cos \alpha = \frac{(x_{H1} - x_{O1})(x_{H2} - x_{O1}) + (y_{H1} - y_{O1})(y_{H2} - y_{O1}) + (z_{H1} - z_{O1})(z_{H2} - z_{O1})}{d_1 d_2} =$$

$$\frac{(0 - 1)(0,967092 - 0) + (0 - 0)(0 - 0) + (-0,250467 - 1)(0,957 - 0)}{0,975 \times 0,9989} =$$

$$-0,25074 \Rightarrow \alpha = 104,52^\circ$$

Energia konformacyjna cząsteczki wody w geometrii WAT2 wynosi

$$E_s = 553(0,957 - 0,957)^2 + 553(0,9989 - 0,957)^2 = 0,97 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_b = 0,01432(104,52 - 104,52)^2 = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{WAT2} = E_{es} + E_b = 0,97 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

W porównaniu do WAT1, cząsteczka wody o geometrii WAT2 posiada wyższą energię, co spowodowane jest odkształceniem wiązania H2O1 od jego długości równowagowej.

Geometria WAT3. Postępując podobnie jak w poprzednim punkcie, znajdujemy $d_1 = d_2 = 0,975 \text{ \AA}$, $\alpha = 100,44^\circ$. Składowe energie konformacyjnej oraz energia konformacyjna są równe

$$E_s = 553(0,957 - 0,957)^2 + 553(0,957 - 0,957)^2 = 0 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

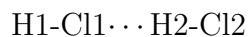
$$E_b = 0,01432(100,44 - 104,52)^2 = 0,24 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{WAT3} = E_{es} + E_b = 0,24 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

W tym przypadku wkład do energii wnosi odkształcenie kąta walencyjnego.

Przykład 2.

- (a) Obliczyć, z dokładnością do setnych części kcal/mol, energię oddziaływania pomiędzy dwiema cząsteczkami chlorowodoru w próżni, ułożonymi w sposób następujący na linii prostej:



Długość każdego wiązania H-Cl wynosi $d=1,3 \text{ \AA}$ i jest równa długości równowagowej wiązania H-Cl a odległość C11 \cdots H2 wynosi $r = 3 \text{ \AA}$.

Ladunki na atomach wodoru i chloru wynoszą odpowiednio $q_H = 0,5$ e i $q_{Cl} = -0,5$ e a stałe potencjału Lennarda-Jonesa zostały podane w poniższej tabeli. Stała siłowa wiązania Cl-H wynosi $k_d = 705$ kcal/(mol \times Å²).

Atom	ε [kcal/mol]	r° [Å]
H	0,01	0,6
Cl	0,10	2,5

- (b) Obliczyć jak zmieni się energia oddziaływania między tymi dwiema cząsteczkami chlorowodoru w przypadku, wiązanie H1-Cl1 zostanie wydłużone o 0,05 Å a długość drugiego wiązania oraz odległość Cl1 \cdots H2 pozostaną niezmiennione.

Układem odniesienia w obu przypadkach są dwie odizolowane od siebie (nieoddziałujące ze sobą) cząsteczki chlorowodoru, przy czym długość wiązania w każdej cząsteczce jest równowagową długością wiązania.

Rozwiązanie: Przed rozpoczęciem obliczeń należy zdefiniować energię oddziaływań. Wielkość ta jest różnicą energii pomiędzy układem oddziałujących molekulek A \cdots B oraz układem złożonym z molekuł A i B oddalonych na tyle, że żadne oddziaływania między nimi nie występują a zatem energia takiego układu jest równa sumie energii molekuł.

$$\Delta E_{A\cdots B} = E_{A\cdots B} - (E_A + E_B)$$

Jeżeli obie molekule w układzie A \cdots B mają takie same wewnętrzne geometrie jak molekule izolowane to obliczona w ten sposób energia oddziaływań nazywa się *adiabatyczną energią oddziaływań* a jeżeli geometria wewnętrzna molekuł zmienia się (co dzieje się w rzeczywistości) to mówimy o *nieadiabatycznej energii oddziaływań*. Pierwsza z tych energii będzie liczona w punkcie (a) a druga w punkcie (b).

Przed przystąpieniem do obliczeń wyliczamy stałe potencjału Lennarda-Jonesa dla poszczególnych par oddziałujących atomów. Ponieważ każdy atom pierwszej cząsteczki oddziałuje z każdym atomem drugiej cząsteczki, występują 3 możliwe kombinacje.

$$\begin{aligned} r_{HCl}^\circ &= r_H^\circ + r_{Cl}^\circ = 2,5 + 0,6 = 3,1 \text{ Å} \\ \varepsilon_{HCl} &= \sqrt{\varepsilon_H \varepsilon_{Cl}} = \sqrt{0,01 \times 0,1} = 0,032 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ r_H^\circ &= 2r_H^\circ = 2 \times 0,6 = 1,2 \text{ Å} \\ \varepsilon_{HH} &= \varepsilon_H = 0,01 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ r_{ClCl}^\circ &= 2r_{Cl}^\circ = 2 \times 2,5 = 5,0 \text{ Å} \\ \varepsilon_{ClCl} &= \varepsilon_{Cl} = 0,1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

(a) Oddziaływanie dwóch nieodkształconych cząsteczek chlorowodoru.

W tym przypadku energia układu odniesienia, $E_A + E_B = 0$. Zatem energia oddziaływania cząsteczek chlorowodoru wynosi

$$\Delta E = E_{nb}(H1 \cdots H2) + E_{el}(H1 \cdots H2) + E_{nb}(H1 \cdots Cl2) + E_{el}(H1 \cdots Cl2) \\ + E_{nb}(Cl1 \cdots H2) + E_{el}(Cl1 \cdots H2) + E_{nb}(Cl1 \cdots Cl2) + E_{el}(Cl1 \cdots Cl2)$$

Na podstawie danych części (a) zadania obliczamy odległości między oddziałującymi atomami: $r_{H1H2} = 1,3 + 3 = 4,3 \text{ \AA}$, $r_{H1Cl2} = 1,3 + 3 + 1,3 = 5,6 \text{ \AA}$, $r_{Cl1H2} = 3 \text{ \AA}$, $r_{Cl1Cl2} = 3 + 1,3 = 4,3 \text{ \AA}$. Na tej podstawie oraz wstawiając parametry wyrażeń na energię obliczamy poszczególne składowe energii.

$$E_{nb}(H1 \cdots H2) = 0,01 \left[\left(\frac{1,2}{4,3} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1,2}{4,3} \right)^6 \right] = -0,0000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{nb}(H1 \cdots Cl2) = 0,032 \left[\left(\frac{3,1}{5,6} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,1}{5,6} \right)^6 \right] = -0,0018 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{nb}(Cl1 \cdots H2) = 0,032 \left[\left(\frac{3,1}{3} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,1}{3} \right)^6 \right] = -0,0305 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{nb}(Cl1 \cdots Cl2) = 0,1 \left[\left(\frac{5}{4,3} \right)^{12} - 2 \left(\frac{5}{4,3} \right)^6 \right] = 0,1166 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{el}(H1 \cdots H2) = 332 \frac{0,5 \times 0,5}{4,3} = 19,3023 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{el}(H1 \cdots Cl2) = 332 \frac{0,5 \times (-0,5)}{5,6} = -14,8214 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{el}(Cl1 \cdots H2) = 332 \frac{(-0,5) \times 0,5}{3} = -27,6667 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$E_{el}(Cl1 \cdots Cl2) = 332 \frac{(-0,5) \times (-0,5)}{4,3} = 19,3023 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Poniższe wyliczenia zostały wykonane tak aby wartość każdej składowej energii była zapisana z taką samą liczbą dziesiętnych; ta liczba musi być większa niż docelowa liczba cyfr dziesiętnych, która wynosi 2. Po zsumowaniu wszystkich wkładów dostajemy $\Delta E = -3,79 \text{ kcal/mol}$. Jak widać, największy wkład do energii oddziaływań pochodzi od oddziaływań elektrostatycznych. Energia oddziaływań pomiędzy ładunkami przeciwnego znaku przeważa nad energią oddziaływań ładunków jednoimiennych, stąd oddziaływanie prowadzi do obniżenia energii. Z punktu widzenia chemika, pierwsza cząsteczka chlorowodoru tworzy wiązanie wodorowe z drugą.

(b) Przypadek odkształcenia wiązania Cl-H zaangażowanego w wiązanie wodorowe. W rzeczywistości, jeżeli cząsteczka donora protonu tworzy wiązanie wodorowe z cząsteczką akceptora protonu, dane eksperymentalne

pokazują, że wiązanie atomu wodoru z atomem elektroujemnym w tej cząsteczce wyraźnie się wydłuża. W tej części zadania zbadamy jak zmieni się energia oddziaływania jeżeli wiązanie Cl1-H1 wydłuży się o 0,05 Å, bez zmiany odległości Cl1...H2. Układem odniesienia są również odizolowane i nieodkształcone dwie cząsteczki chlorowodoru a zatem do energii oddziaływań dochodzi niekorzystny wkład pochodzący od naprężenia wiązania:

$$\begin{aligned} \Delta E = & E_s(Cl1 - H2) + \\ & E_{nb}(H1 \cdots H2) + E_{el}(H1 \cdots H2) + E_{nb}(H1 \cdots Cl2) + E_{el}(H1 \cdots Cl2) \\ & + E_{nb}(Cl1 \cdots H2) + E_{el}(Cl1 \cdots H2) + E_{nb}(Cl1 \cdots Cl2) + E_{el}(Cl1 \cdots Cl2) \end{aligned}$$

Odległości międzyatomowe potrzebne do obliczenia energii wynoszą teraz: $d_{Cl1-H1} = 1,35$ Å, $r_{H1H2} = 1,35 + 3 = 4,35$ Å, $r_{H1Cl2} = 1,35 + 3 + 1,3 = 5,65$ Å, $r_{Cl1H2} = 3$ Å, $r_{Cl1Cl2} = 3 + 1,3 = 4,3$ Å. (Przez d zwyczajowo oznaczamy długość wiązania a przez r odległości między niezwiązanymi atomami.) Zatem składowe energie wynoszą odpowiednio

$$\begin{aligned} E_s(Cl1 - H2) &= \frac{705}{2}(1,35 - 1,30)^2 = 0,8813 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{nb}(H1 \cdots H2) &= 0,01 \left[\left(\frac{1,2}{4,35} \right)^{12} - 2 \left(\frac{1,2}{4,35} \right)^6 \right] = -0,0000 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{nb}(H1 \cdots Cl2) &= 0,032 \left[\left(\frac{3,1}{5,65} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,1}{5,65} \right)^6 \right] = -0,0017 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{nb}(Cl1 \cdots H2) &= 0,032 \left[\left(\frac{3,1}{3} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,1}{3} \right)^6 \right] = -0,0305 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{nb}(Cl1 \cdots Cl2) &= 0,1 \left[\left(\frac{5}{4,35} \right)^{12} - 2 \left(\frac{5}{4,35} \right)^6 \right] = 0,07060 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{el}(H1 \cdots H2) &= 332 \frac{0,5 \times 0,5}{4,35} = 19,0805 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{el}(H1 \cdots Cl2) &= 332 \frac{0,5 \times (-0,5)}{5,65} = -14,6903 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{el}(Cl1 \cdots H2) &= 332 \frac{(-0,5) \times 0,5}{3} = -27,6667 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \\ E_{el}(Cl1 \cdots Cl2) &= 332 \frac{(-0,5) \times (-0,5)}{4,35} = 19,0805 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Po zsumowaniu składowych otrzymujemy $\Delta E = -3,2153$ kcal/mol.

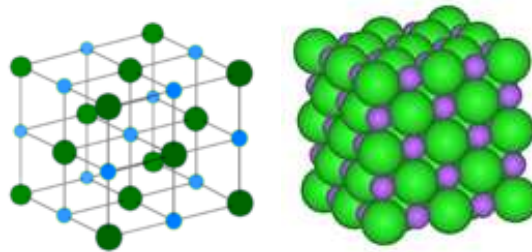
Przykład 3

Obliczyć w przybliżeniu mechaniki molekularnej energię oddziaływania jonu sodowego z sąsiadami dla kryształu chlorku sodowego wiedząc, że $M_{Cl} = 35,5$

g/mol, $M_{Na} = 23$ g/mol, $\rho_{NaCl} = 2,16$ g/cm³, $q_{Cl^-} = -1$ e, $q_{Na^+} = +1$ e. Parametry potencjału Leonarda-Jonesa (6-12) są zebrane w tabeli.

Atom	ε [kcal/mol]	r° [Å]
Na ⁺	0,003	1,9
Cl ⁻	0,100	2,5

Rozwiązanie: Jak widać z poniższego rysunku, na którym jony sodowe są pokazane jako mniejsze niebieski a jony chlorkowe jako większe zielone kule, najbliższymi sąsiadami jodu sodowego jest 6 jonów chlorkowych leżących w wierzchołach ośmiościanu foremego. Odległość między jonem sodowym i każdym z tych jonów chlorkowych jest równa stałej sieci i oznaczmy ją przez r .



Aby wyliczyć r zauważmy, że w kryształach NaCl występują naprzemiennie jony chlorkowe i sodowe. Jeżeli kryształ ma kształt sześcianu to całkowita liczba jonów (N_{jon}) jest równa trzeciej potęgze liczby jonów przypadających na krawędź kryształu. Z kolei liczba jonów jest dwa razy większa niż liczba moli NaCl.

$$N_{jony} = 2N_{NaCl} = n_{jon}^3 \Rightarrow n_{jon} = (2N_{NaCl})^{\frac{1}{3}}$$

Znając długość krawędzi sześcianu (d) oraz liczbę jonów przypadających na krawędź możemy łatwo wyliczyć odległość r między sąsiadującymi jonami:

$$r = \frac{d}{n_{jon} - 1} = \frac{d}{(2N_{NaCl})^{\frac{1}{3}} - 1}$$

Najprościej będzie przyjąć, że długość boku sześcianu wynosi 1 cm; wtedy masa zawartego w nim NaCl jest równa jego gęstości. Zatem

$$\begin{aligned} d &= 1 \text{ cm} \\ N_{NaCl} &= \frac{N_A \times \rho}{M_{NaCl}} = \frac{6,022 \times 10^{23} \times 2,16}{23 + 35,5} = 4,4470 \times 10^{22} \\ n_{jon} &= (4,4470 \times 10^{22})^{\frac{1}{3}} = 3,5429 \times 10^7 \\ r &= \frac{1 \text{ cm}}{5,5429 \times 10^7 - 1} = 2,8226 \times 10^{-8} \text{ cm} = 2,8226 \text{ Å} \end{aligned}$$

Układem wyjściowym jest układ nieoddziałujących jonów, którego energię można przyjąć jako równą 0, a zatem energia oddziaływania między jonem sodowym i sąsiadującymi z nim jonami chlorkowymi jest sumą energii oddziaływań elektrostatycznych i niewiążących. Ponieważ wszystkie odległości między wybranym jonem sodowym a jego sześcioma sąsiadami są takie same, energia oddziaływania wynosi

$$\begin{aligned} \Delta E &= 6(E_{nb} + E_{el}) = \\ &= 6 \left\{ \varepsilon_{NaCl} \left[\left(\frac{r_{NaCl}^{\circ}}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{NaCl}^{\circ}}{r} \right)^6 \right] - \frac{332}{r} \right\} = \\ &= 6 \left\{ 0,01732 \left[\left(\frac{4,4}{2,8226} \right)^{12} - 2 \left(\frac{4,4}{2,8226} \right)^6 \right] - \frac{332}{2,8226} \right\} = \\ &= 6(3,0690 - 117,6221) = -687,32 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

3.3 Zadania

Zadanie 1

Obliczyć w przybliżeniu mechaniki molekularnej energię anionu węglanowego o geometrii kartezjańskiej podanej w poniższej tabelce. Długość równowagowa i stała siłowa każdego wiązania C-O w tym anionie wynoszą odpowiednio $d_{CO}^{\circ} = 1,25 \text{ \AA}$, $k_{CO}^d = 1312 \text{ kcal}/(\text{mol} \times \text{\AA}^2)$ a wartość równowagowa i stała siłowa każdego kąta O-C-O wynoszą odpowiednio $\theta_{OCO}^{\circ} = 120^{\circ}$, $k_{OCO}^{\theta} = 160 \text{ kcal}/(\text{mol} \times \text{rad}^2)$.

Atom	$x \text{ [\AA]}$	$y \text{ [\AA]}$	$z \text{ [\AA]}$
C1	0,00000	0,00000	0,000000
O2	1,30000	0,00000	0,000000
O3	-0,54478	1,06921	0,000000
O4	-0,54478	-1,06921	0,000000

Odpowiedź: $E = 6,24 \text{ kcal/mol}$, w tym $E_s = 4,92 \text{ kcal/mol}$, $E_b = 1,32 \text{ kcal/mol}$.

Zadanie 2

Obliczyć w przybliżeniu mechaniki molekularnej energię układu złożonego z dwóch atomów helu, znajdujących się w odległości 4 \AA . Parametry potencjału Leonarda-Jonesa (6-12) dla atomu helu wynoszą odpowiednio $\varepsilon = 0,0203 \text{ kcal/mol}$ i $r^{\circ} = 2,28 \text{ \AA}$.

Odpowiedź: $E = -0,0014 \text{ kcal/mol}$.

Zadanie 3

Obliczyć w przybliżeniu mechaniki molekularnej energię oddziaływania cząsteczki azotu z cząsteczką tlenu, w układzie o geometrii kartezjańskiej przedstawionej poniżej. Stanem początkowym są izolowane od siebie cząsteczki, z których każda ma równowagową długość wiązania.

	x [Å]	y [Å]	z [Å]
N1	0,000000	0,000000	0,000000
N2	0,000000	0,000000	1,210000
O1	3,939231	0,000000	0,694593
O2	3,939231	0,000000	-0,606407

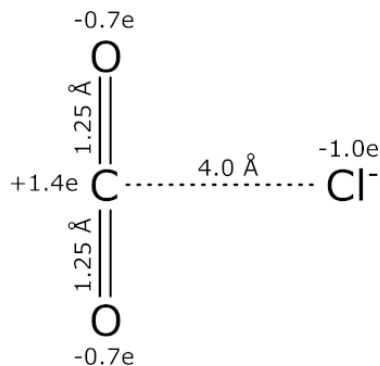
Parametry potencjału Lennarda-Jonesa (6-12) atomów azotu i tlenu oraz stałe siłowe i długości równowagowe wiązań $N\equiv N$ i $O=O$ zostały zebrane w poniższej tabeli.

atom	ε [kcal/mol]	r° [Å]	wiązanie	k^d [kcal/(mol \times Å ²)]	d° [Å]
N	0,091	1,96	$N\equiv N$	418	1,21
O	0,113	1,83	$O=O$	498	1,301

Odpowiedź: $\Delta E = -0,38$ kcal/mol.

Zadanie 4

Obliczyć w przybliżeniu mechaniki molekularnej energię układu złożonego z cząsteczki dwutlenku węgla oddziałującej z jodem chlorkowym położonym tak, że odległość między atomem węgla a atomem chloru wynosi 4 Å a oś cząsteczki jest prostopadła do linii $C\cdots Cl$, w środowisku wodnym (względna przenikalność elektryczna $D = 80$). Cząsteczka CO_2 jest liniowa, długości wiązań $C=O$ wynoszą 1,25 Å, ładunek na atomie węgla wynosi +1,4 e, ładunki na obu atomach tlenu wynoszą -0,7 e a jon chlorkowy ma ładunek -1 e (patrz rysunek). Długość równowagowa i stała siłowa każdego wiązania $C=O$ wynoszą odpowiednio $d^\circ = 1,16$ Å, $k^d = 1608$ kcal/(mol \times Å²). Parametry potencjału Lennarda-Jonesa są zebrane w tabelce.



Atom	ε [kcal/mol]	r° [Å]
C	0,02	1,85
O	0,2	1,6
Cl	0,1	2,5

Odpowiedź: $E = 12,65$ kcal/mol, w tym $E_s = 13,02$ kcal/mol, $E_{el} = -0,07$ kcal/mol, $E_{nb} = -0,30$ kcal/mol.

Zadanie 5

Obliczyć energię oddziaływania w układzie z przykładu 2a zakładając, że układ znajduje się (a) w czterochlorku węgla ($D = 2,24$) i (b) w etanolu ($D = 24,5$). Zinterpretować różnice.

Zadanie 6

Obliczyć energię oddziaływania kationu wapniowego z anionem wodorotlenkowym w etanolu (względna przenikalność elektryczna $D = 24,5$). Kation wapniowy znajduje się w odległości $r = 3,30$ Å od atomu tlenu anionu wodorotlenkowego, na osi wiązania O-H a atom wodoru anionu wodorotlenkowego znajduje się po przeciwnej stronie atomu tlenu niż kation wapniowy. Długość wiązania O-H wynosi $d_{OH} = 1,0$ Å. Stałe potencjału Lennarda-Jonesa wynoszą odpowiednio $\varepsilon_{Ca^{2+}} = 0,10$ kcal/mol i $r_{Ca^{2+}}^\circ = 1,7$ Å, $\varepsilon_O = 0,20$ kcal/mol i $r_O^\circ = 1,6$ Å, $\varepsilon_H = 0,02$ kcal/mol i $r_H^\circ = 1,0$ Å. Ładunek na atomie tlenu wynosi $q_O = -1,1$ e a na atomie wodoru wynosi $q_H = 0,1$ e. Długość równowagowa i stała siłowa wiązania O-H wynoszą odpowiednio $d_{OH}^\circ = 0,964$ Å, $k_{OH} = 1010$ kcal/(mol \times Å)². Stanem odniesienia jest układ złożony z izolowanych od siebie cząstek, przy czym jon wodorotlenkowy posiada geometrię równowagową.

Odpowiedź: $\Delta E = -7,90$ kcal/mol, w tym $\Delta E_s = 0,65$ kcal/mol, $\Delta E_{el} = -8,40$ kcal/mol, $\Delta E_{nb} = -0,15$ kcal/mol.

Zadanie 7*

Oszacować odległość odpowiadającą minimum energii oddziaływania jonu sodowego z jonem chlorkowym w próżni, dla których parametry potencjału Lennarda-Jonesa są podane w tabeli do przykładu 3. Jak ma się wyliczona odległość do sumy promieni van der Waalsa jonu sodowego i jonu chlorkowego a jak do odległości między tymi jonami w kryształach chlorku sodowego (patrz przykład 3)? Zinterpretować zaobserwowane różnice.

Wskazówka: W potencjale Lennarda-Jonesa uwzględnić tylko wkład z potęgą 12.

Odpowiedź: $r^* \approx 2,57$ Å.

Rozdział 4

Analiza konformacyjna oraz obliczanie sił

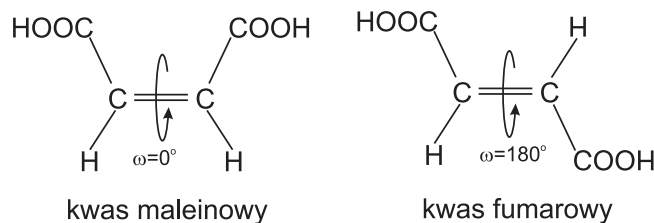
Literatura:

1. L. Piela, Idee chemii kwantowej, PWN, rozdz. 7.2.
2. W. Rubinowicz, W. Królikowski, Mechanika teoretyczna, PWN, rozdz. 1 §14.
3. I.W. Sawieliew, Wykłady z fizyki tom 1: Mechanika i fizyka cząsteczkowa, PWN, rozdz. II §22 i §23.
4. A.K. Wróblewski, J.A. Zakrzewski, Wstęp do fizyki, PWN, rozdz. V.2.

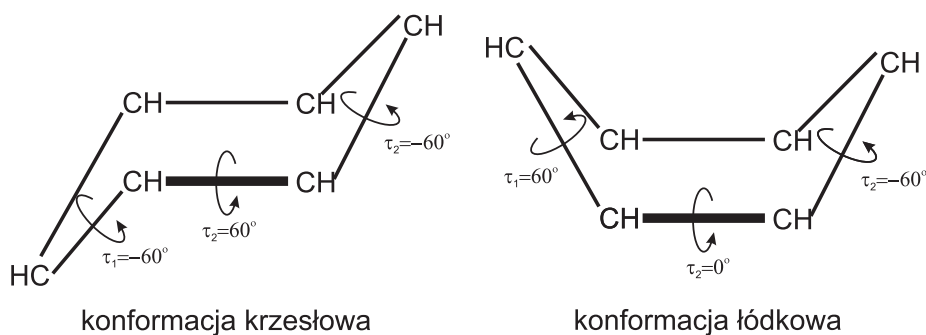
4.1 Część teoretyczna:

4.1.1 Analiza konformacyjna

Analiza konformacyjna polega na badaniu zmian energii cząsteczki, na ogół związku organicznego, w zależności od jego geometrii. Ponieważ wszystkie geometrie muszą odpowiadać tej samej chemicznie cząsteczce (a nie np. jej izomerom), zmiennymi opisującymi powierzchnię energii są kąty torsyjne obrotu wokół wiązań, z wyłączeniem obrotu wokół wiązań podwójnych oraz nieskorelowanych obrotów wokół wiązań w pierścieniach. Przykładowo: kwas fumarowy i maleinowy, które różnią się położeniem grup karboksylowych względem osi wiązania C=C, są izomerami a nie konformerami.

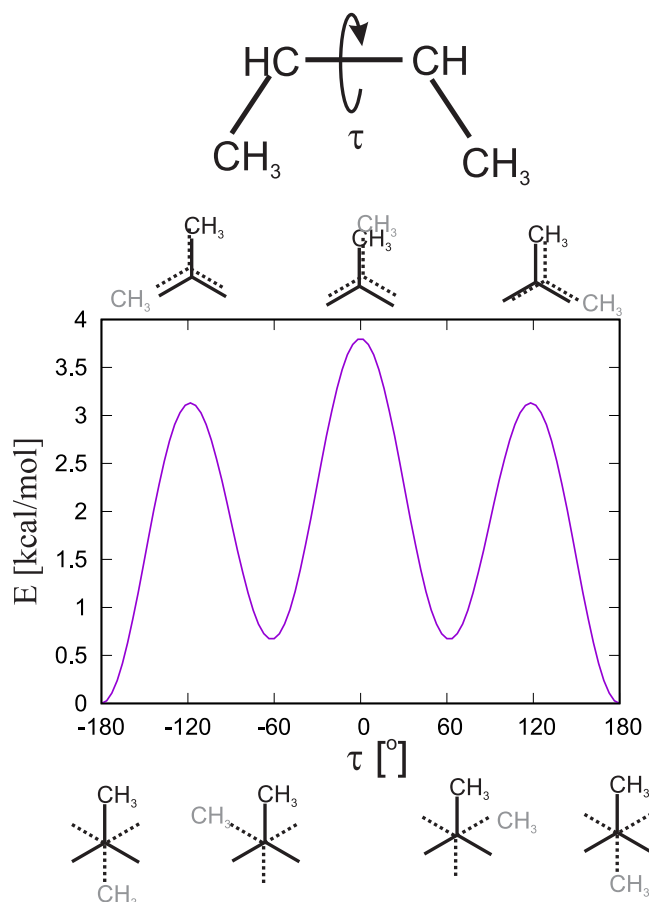


Podobnie, tylko niektóre zestawy kątów obrotu wokół wiązań C-C w pierścieniu cykloheksanu odpowiadają konformacjom tego związku i aby zmienić np. konformację krzesłową w konformację łódkową należy jednocześnie odpowiednio zmienić trzy wszystkie kąty dwuścienne w pierścieniu. W przeciwnym razie nastąpi rozerwanie któregoś z wiązań w pierścieniu (patrz rysunek).



To, że długości wiązań, kąty walencyjne i duża część kątów torsyjnych w cząsteczce jest stała lub współzmienna z innymi kątami torsyjnymi eliminuje ogromną większość stopni swobody opisujących powierzchnię energii konformacyjnej. Tym niemniej, nawet dla stosunkowo małych cząsteczek takich jak oligopeptydy czy oligosacharydy pozostaje ich wystarczająco dużo aby znalezienie niskoenergetycznych (a przez to najbardziej prawdopodobnych) konformacji, które są identyfikowane z minimami energii, było zagadnieniem bardzo trudnym. Każda jednostka peptydowa lub cukrowa wymaga dwóch kątów torsyjnych (oznaczanych jako ϕ i ψ) do opisu, zatem już w przypadku pentapeptydu jakim jest np. naturalny opioid Met-enkefalina, liczba zmiennych wynosi 10.

Przykład i zadania z tej części ćwiczeń są ograniczone do prostych cząsteczek, których konformacje określa jeden kąt torsyjny oraz jedynie do obliczania energii wybranych konformacji. Dla zobrazowania zagadnienia poniżej jest przedstawiony dobrze zapewne znany z kursu chemii organicznej wykres energii cząsteczki butanu w funkcji kąta obrotu τ wokół centralnego wiązania C-C. Zaniedbujemy tutaj mniej istotne zmiany energii spowodowane zmianami kątów obrotu skrajnych grup CH_3 wokół wiązań C-C.



Znajdowanie minimum energii konformacyjnej dla podanego już wyrażenia na energię potencjalną w funkcji kąta lub kątów torsyjnych było treścią tematu 2, natomiast w tej części ćwiczeń wyrażenia na energię należy utworzyć na podstawie ogólnego wzoru na energię konformacyjną w przybliżeniu mechaniki molekularnej oraz podanych w zadaniach parametrów. W zadaniach z obecnej części zakłada się, że długości wiązań i kąty walencyjne nie zmieniają się, zatem jedynymi wkładami do energii konformacyjnej są wkłady niewiążące (E_{nb}), elektrostatyczne (E_{el}) i torsyjne (E_{tor}).

4.1.2 Obliczanie sił

Siła działająca na dany atom cząsteczki lub układzie cząsteczek określa zmianę jego prędkości a dalej trajektorię ruchu. Dlatego obliczanie sił jest kluczowym punktem dynamiki molekularnej, która umożliwia symulacje ewolucji czasowej układów a przez to na określenie np. funkcjonalnie ważnych ruchów cząsteczki białka (np. cytochromu w czasie oddychania komórkowego) czy też ruchliwości poszczególnych fragmentów białka, co ma znaczenie np. w ocenie wpływu muta-

cji na kancerogenność. Obliczanie sił elektrostatycznych pozwala z kolei ocenić miejsca cząsteczki receptora najbardziej podatne na wiązanie z kandydatami na leki.

Aby wyprowadzić sposób obliczania sił na podstawie wyrażeń na energię w polu siłowym przypomnijmy sobie znany ze szkoły wzór na pracę:

$$W = Fs$$

gdzie W jest pracą wykonaną przez siłę F a s jest drogą. Wykonana praca jest tym większa im większa jest siła i dłuższa droga.

Jeżeli praca jest wykonywana przez siły potencjalne (konserwatywne) takie, jak np. siły grawitacyjne czy elektrostatyczne, energia układu zmaleje. Swobodne spadanie ciał w polu grawitacyjnym ziemskim jest doskonałą ilustracją tego prawidła. Jeżeli ciało o masie m spadnie z wysokości h to jego energia potencjalna będzie mniejsza o mgh (g jest przyspieszeniem ziemskim) w stosunku do energii w położeniu początkowym. Zatem możemy napisać:

$$W = -\Delta E_p = Fs \Rightarrow F = -\frac{\Delta E_p}{s}$$

Zakładając, że ruch odbywa się wzdłuż osi x i oznaczając przesunięcie $s = \Delta x$ oraz przechodząc do granicy $\Delta x \rightarrow 0$ dostajemy:

$$F_x = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} -\frac{\Delta E_p}{\Delta x} = -\frac{\partial E_p}{\partial x}$$

Siła działająca w kierunku x jest zatem pochodną cząstkową energii potencjalnej względem x . Podobnie, składowe siły w kierunkach współrzędnych y i z są pochodnymi cząstkowymi energii potencjalnej względem tych współrzędnych a cały wektor siły, \mathbf{F} , jest wektorem gradientu energii potencjalnej ze znakiem minus:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{\partial E_p}{\partial x} \\ \frac{\partial E_p}{\partial y} \\ \frac{\partial E_p}{\partial z} \end{pmatrix} = -\nabla E_p$$

Powyższe wyrażenie pozwala, na podstawie wyrażenia na energię potencjalną, obliczyć siłę działającą na wybrany atom. Jeżeli chcemy obliczyć siły działające na wszystkie atomy, musimy odróżnić od siebie współrzędne poszczególnych atomów nadając im numery, np. $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_n, y_n, z_n$. Wektory siły działającej na atom o numerze i otrzymujemy wtedy licząc gradient w kierunku jego współrzędnych:

$$\mathbf{F}_i = - \begin{pmatrix} \frac{\partial E_p}{\partial x_i} \\ \frac{\partial E_p}{\partial y_i} \\ \frac{\partial E_p}{\partial z_i} \end{pmatrix}$$

Ponieważ obliczanie pochodnych całego wyrażenia na energię nawet dla niewielkich układów jest uciążliwe wykorzystuje się to, że większość wkładów do

energii, w szczególności elektrostatyczne i niewiążące ale także oddziaływania pochodzące od odkształcania wiązań, wyraża się w mechanice molekularnej poprzez sumę wkładów pochodzących od par atomów, z których każdy zależy jedynie od odległości między tymi atomami:

$$E = \sum_{i=2}^n \sum_{j=1}^{i-1} e_{ij}(r_{ij})$$

gdzie r_{ij} jest odległością między atomami i oraz j . Korzystając z wzoru na pochodną funkcji złożonej mamy dla współrzędnej x i -tego atomu (analogicznie wyprowadzenie dla pozostałych):

$$F_{x_i} = -\frac{\partial E}{\partial x_i} = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n e'(r_{ij}) \frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i}$$

Ponieważ

$$r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$$

$$\frac{\partial r_{ij}}{\partial x_i} = \frac{2(x_j - x_i)(-1)}{2\sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}} = \frac{x_i - x_j}{r_{ij}} = \hat{x}_{ji}$$

Zatem

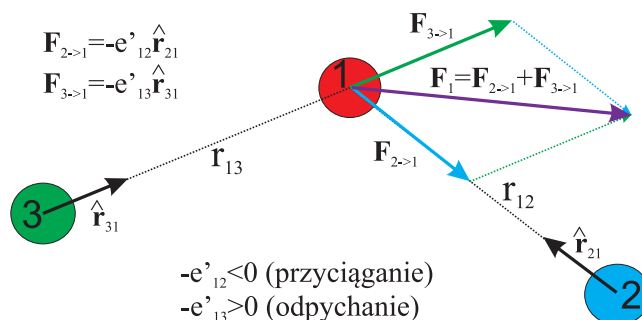
$$\nabla_i r_{ij} = \begin{pmatrix} \hat{x}_{ji} \\ \hat{y}_{ji} \\ \hat{z}_{ji} \end{pmatrix} = \hat{\mathbf{r}}_{ji}$$

$$\mathbf{F}_i = -\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n e'(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ji} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \mathbf{f}_{j \rightarrow i}$$

$$\mathbf{f}_{j \rightarrow i} = -e'(r_{ij}) \hat{\mathbf{r}}_{ji}$$

Zatem aby obliczyć siłę działającą na atom i należy dla każdego oddziałującego z nim atomu j obliczyć pochodną tego wkładu energii oddziaływań względem odległości tych atomów, zmienić znak tej pochodnej, przemnożyć przez wektor kierunku od atomu j do atomu i (łatwo sprawdzić, że wektor ten ma długość 1) a następnie wektorowo zsumować otrzymane w ten sposób składowe siły. Zwróćmy uwagę, że z powyższego wzoru wynika III prawo Newtona: siła pochodząca od atomu j a działająca na atom i ($\mathbf{f}_{j \rightarrow i}$) jest co do wielkości równa a przeciwnie skierowana do tej pochodzącej od atomu i i działającej na atom j ($\mathbf{f}_{i \rightarrow j}$), ponieważ w drugim przypadku pochodna będzie mnożona przez wektor $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$, który jest przeciwnie skierowany do wektora $\hat{\mathbf{r}}_{ji}$.

Powyższe rozważania ilustruje rysunek.



Jeżeli energię wyrażamy w kcal/mol a odległość w angströmach, to podstawiając takie jednostki do wzoru na siłę dostajemy kcal/(mol \times Å). Tymczasem jednostką siły jest newton. Poniżej jest podane wyprowadzenie współczynnika przeliczającego siłę na newtony:

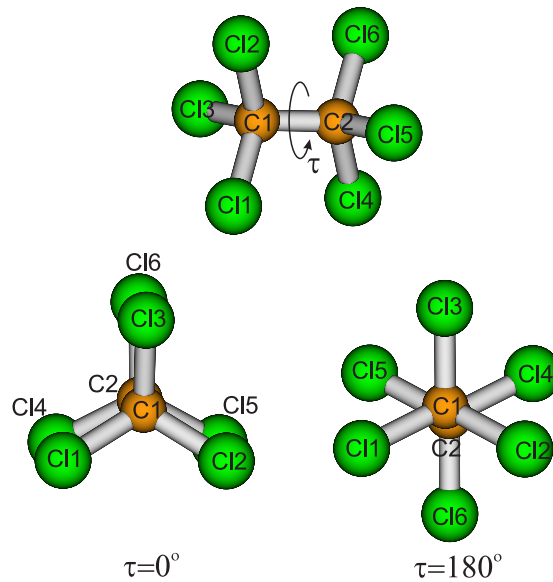
$$1 \frac{\text{kcal}}{\text{mol} \times \text{Å}} = \frac{4186\text{J}}{6,022 \times 10^{23} \times 10^{-10}\text{m}} = 6,95 \times 10^{-11} \text{ N}$$

4.2 Przykłady

Przykład 1:

Obliczyć różnicę pomiędzy energią konformacji naprzeciwległej ($\tau = 0^\circ$) i naprzemianległej ($\tau = 180^\circ$) cząsteczki heksachloroetanu (patrz rysunek) przy założeniu, że długości wiązań oraz kąty walencyjne mają wartości równowagowe dla obu konformacji. Współrzędne kartezjańskie atomów są zestawione w tabelkach poniżej. Stałe potencjału Lennarda-Jonesa atomu węgla i atomu chloru wynoszą odpowiednio $\varepsilon_C = 0,11$ kcal/mol $r_C^\circ = 1,8$ Å, $\varepsilon_{Cl} = 0,53$ kcal/mol, $r_{Cl}^\circ = 1,735$ Å. Ładunek cząstkowy na każdym atomie węgla wynosi $q_C = 0,18$ e a na każdym atomie chloru $q_{Cl} = -0,06$ e. Potencjał torsyjny dla obrotu wokół wiązania C-C jest potencjałem trójrotnym a jego stała wynosi $V_3/2 = 1,6$ kcal/mol.

Atom	Konformacja naprzeciwległa (I)			Konformacja naprzemianległa (II)		
	x [Å]	y [Å]	z [Å]	x [Å]	y [Å]	z [Å]
C1	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
C2	0,000000	0,000000	1,460000	0,000000	0,000000	1,460000
Cl1	1,649206	0,000000	-0,642667	-1,649206	0,000000	-0,642667
Cl2	-0,824603	-1,428254	-0,642667	0,824603	1,428254	-0,642667
Cl3	-0,824603	1,428254	-0,642667	0,824603	-1,428254	-0,642667
Cl4	1,649206	0,000000	2,102667	1,649206	0,000000	2,102667
Cl5	-0,824603	1,428254	2,102667	-0,824603	1,428254	2,102667
Cl6	-0,824603	-1,428254	2,102667	-0,824603	-1,428254	2,102667



Rozwiązanie: Ponieważ długości wiązań i kąty walencyjne są równe wartościom równowagowym, jedynymi wkładami do wyrażenia na energię będą wkłady niewiążące, elektrostatyczne oraz wkład torsyjny. Z kolei oddziaływania niewiążące i elektrostatyczne występują jedynie pomiędzy atomami chloru, z których każdy należy do grupy metylowej. Zatem wyrażenie na energię można zapisać następującym równaniem:

$$\begin{aligned}
 E = E_{nb} + E_{el} + E_{tor} = & \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 \varepsilon_{ClCl} \left[\left(\frac{r_{ClCl}^o}{r_{Cl_iCl_j}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_{ClCl}^o}{r_{Cl_iCl_j}} \right)^6 \right] \\
 & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^6 332 \frac{q_{Cl}^2}{r_{Cl_iCl_j}} + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\tau)]
 \end{aligned}$$

Dodatkowo, z uwagi na symetrię obu konformacji mamy $r_{Cl_1Cl_4} = r_{Cl_2Cl_5} = r_{Cl_3Cl_6}$ oraz $r_{Cl_1Cl_5} = r_{Cl_1Cl_6} = r_{Cl_2Cl_4} = r_{Cl_2Cl_6} = r_{Cl_3Cl_4} = r_{Cl_3Cl_5}$. Zatem wystarczy policzyć energie oddziaływań pomiędzy $Cl_1 \cdots Cl_4$ i $Cl_2 \cdots Cl_5$, po czym pierwszą z nich pomnożyć przez 3 a drugą przez 6 i zsumować.

Konformacja naprzeciwległa. W pierwszym kroku obliczamy $r_{Cl_1Cl_4}$ i $r_{Cl_2Cl_5}$.

$$\begin{aligned}
 r_{Cl_1Cl_4} &= 2,102667 - (-0,642667) = 2,7453 \text{ \AA} \\
 r_{Cl_1Cl_5} &= \sqrt{(-0,82460 - 1,649206)^2 + 1,428254^2 + (2,102667 - (-0,642667))^2} \\
 &= 3,9619 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Atomy Cl1 i Cl4 różnią się tylko współrzędną z więc odległość między nimi jest równa bezwzględnej wartości różnicy tej współrzędnej.

Parametry potencjału Lennarda-Jonesa dla pary oddziałujących atomów chloru wynoszą:

$$\varepsilon_{ClCl} = \sqrt{\varepsilon_{Cl}\varepsilon_{Cl}} = 0,53 \text{ kcal/mol}$$

$$r_{ClCl}^{\circ} = r_{Cl}^{\circ} + r_{Cl}^{\circ} = 2 \times 1,735 = 3,47 \text{ \AA}$$

Energia oddziaływań niewiążących i elektrostatycznych wynoszą odpowiednio:

$$\begin{aligned} E_{nb} &= 3 \times E_{nb}(Cl1 \cdots Cl4) + 6 \times E_{nb}(Cl1 \cdots Cl5) = \\ &= 3 \times 0,53 \left[\left(\frac{3,47}{2,7453} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,47}{2,7453} \right)^6 \right] + \\ &+ 6 \times 0,53 \left[\left(\frac{3,47}{3,9619} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,47}{3,9619} \right)^6 \right] = 3 \times 4,4900 + 6(-0,3705) \\ &= 11,2470 \text{ kcal/mol} \\ E_{el} &= 3 \times E_{el}(Cl1 \cdots Cl4) + 6 \times E_{el}(Cl1 \cdots Cl5) = \\ &= 3 \times 332 \frac{(-0,06)^2}{2,7453} + 6 \times 332 \frac{(-0,06)^2}{3,9619} = \\ &= 3 \times 0,4354 + 6 \times 0,3017 = 3,1164 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Energia torsyjna wynosi

$$E_{tor} = 1,6[1 + \cos(3 \times 0)] = 3,2 \text{ kcal/mol}$$

Zatem energia konformacji naprzeciwległej wynosi $E_I = 11,2470 + 3,1164 + 3,2 = 17,5634 \text{ kcal/mol}$.

Konformacja naprzemianległa. Analogicznie wyliczamy odległości oraz cząstkowe energie, otrzymując $r_{Cl1Cl4} = 4,29143 \text{ \AA}$, $r_{Cl2Cl5} = 3,2026 \text{ \AA}$, $E_{nb} = 3(-0,2549) + 6(-0,3276) = -2,7276 \text{ kcal/mol}$, $E_{el} = 3 \times 0,2785 + 6 \times 0,3732 = 3,0747 \text{ kcal/mol}$, $E_{tor} = 1,6[1 + \cos(-3\pi)] = 0 \text{ kcal/mol}$ oraz sumę tych energii równą $E_{II} = 0,3471 \text{ kcal/mol}$.

Różnica energii konformacyjnej. Po podstawieniu mamy: $\Delta E = E_I - E_{II} = 17,5634 - 0,3471 = 17,2163 \text{ kcal/mol}$, w przybliżeniu $17,2 \text{ kcal/mol}$. Jak łatwo zauważyć, największy wkład do różnicy energii pochodzi od oddziaływań niewiążących.

*Wartość eksperymentalna bariery rotacji heksachloroetanu wg. Y. Morino, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* 28, 185 (1958) wynosi $\Delta E^* = 10,8 \text{ kcal/mol}$. Jakie są możliwe przyczyny, że obliczona bariera rotacji jest prawie dwukrotnie wyższa?

Przykład 2:

Obliczyć siłę działającą na atom węgla C(2) w cząsteczce dwutlenku węgla w kierunku C(2)···O(3), jeżeli cząsteczka ma geometrię jak na poniższym rysunku:



Energia odkształcenia każdego wiązania C=O jest dana wzorem (d oznacza długość wiązania):

$$E(d) = 804(d - 1,16 \text{ \AA})^2$$

Rozwiązanie: Umieszczając wszystkie atomy na osi x a atom C1 w początku układu współrzędnych oraz oznaczając współrzędną atomu C2 jako x możemy następująco wyrazić długości wiązań:

$$\begin{aligned} d_{\text{O1}=\text{C2}} &= x \\ d_{\text{C2}=\text{O3}} &= 2,32 - x \end{aligned}$$

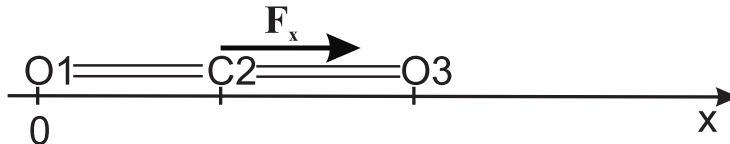
ponieważ z rysunku wynika, że suma długości obu wiązań C=O wynosi 2,32 Å. Zatem energia wyraża się następująco przez x :

$$\begin{aligned} E(x) &= E_{\text{O1}=\text{C2}} + E_{\text{C2}=\text{O3}} = 804(x - 1,16)^2 + 804(2,32 - x - 1,16)^2 \\ &= 1608(x - 1,16)^2 \end{aligned}$$

Siła działająca w kierunku współrzędnej x wynosi:

$$F_x = -\frac{\partial E}{\partial x} = -2 \times 1608(x - 1,16)$$

Wstawiając $x = 0,96 \text{ \AA}$ dostajemy $F_x(1,16) = -3216(-0,2) = 643,2 \text{ kcal/mol/\AA} = 643,2 \times 6,95 \times 10^{-11} = 4,47 \times 10^{-8} \text{ N}$ (przeliczenie jednostek jest wyprowadzone w części teoretycznej). Siła działa w prawo ponieważ wiązanie O1=C2 jest krótsze a C2=O3 dłuższe niż nienapężone wiązanie o długości równowagowej 1,16 Å.



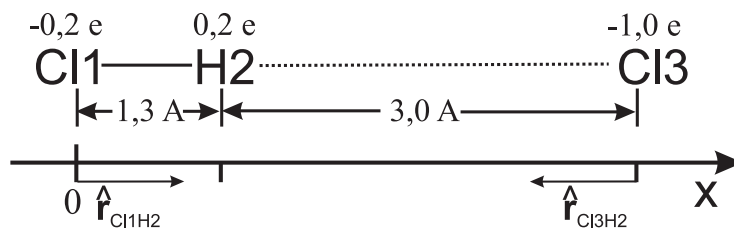
Sposób podany powyżej jest najszybszym sposobem rozwiązania tego konkretnego zadania i dobrze ilustruje definicję siły jako wektora przeciwnego do gradientu energii potencjalnej. Jednak dla bardziej złożonych wyrażeń na energię znacznie lepiej jest najpierw obliczyć składowe siły pochodzące od oddziaływań danego atomu z poszczególnymi atomami (w tym przypadku są to wyłącznie oddziaływania wiążące opisane potencjałem harmonicznym) a następnie je zsumować, jak opisano w części teoretycznej. Ten ogólniejszy sposób jest zilustrowany poniżej.

$$\begin{aligned}\mathbf{F}_{C2} &= \mathbf{F}_{O1 \rightarrow C2} + \mathbf{F}_{O3 \rightarrow C2} = -e'_{C2O1}(d_{C2O2}) \times 1 - e'_{C2O3}(d_{C2O3}) \times (-1) = \\ &= -[804(d_{C2O1} - 1,16)^2]' + [804(d_{C2O3} - 1,16)^2]' = \\ &= -1608[(d_{C2O1} - 1,16) - (d_{C2O3} - 1,16)] = -1608(-0,2 - 0,2) \\ &= 643,2 \text{ kcal/mol/Å}\end{aligned}$$

Przy składowej siły pochodzącej od wiązania C2O1 występuje 1, ponieważ wektor $\overrightarrow{O1C2}$ ma kierunek osi x , natomiast przy składowej siły pochodzącej od wiązania C2O3 występuje -1, ponieważ wektor $\overrightarrow{O3C2}$ jest skierowany przeciwnie do osi x .

Przykład 3:

Obliczyć siłę działającą na atom wodoru cząsteczki chlorowodoru oddziałującej w próżni z jonem chlorkowym, znajdującym się na przedłużeniu osi wiązania Cl-H na prawo od atomu wodoru w odległości 3 Å od niego, jak na rysunku. Ładunki cząstowe na atomach są podane na rysunku a stałe potencjału Lennarda-Jonesa wynoszą odpowiednio $\epsilon_H = 0,01 \text{ kcal/mol}$, $r_H^\circ = 0,6 \text{ Å}$, $\epsilon_{Cl} = 0,10 \text{ kcal/mol}$, $r_{Cl}^\circ = 2,5 \text{ Å}$. Równowagowa długość wiązania cząsteczki chlorowodoru wynosi $d_{HCl}^\circ = 1,3 \text{ Å}$.



Rozwiązanie: Przyjmijmy, że atomy są położone na osi x . Siła działająca na atom H2 pochodzi od oddziaływania ze związanym z nim atomem chloru (Cl1) oraz z jonem chlorkowym (Cl3). Zatem podobnie jak w poprzednim zadaniu mamy:

$$\mathbf{F}_{H2} = \mathbf{F}_{Cl1 \rightarrow H2} + \mathbf{F}_{Cl3 \rightarrow H2} = -e'_{H2Cl1}(r_{H2Cl1}) \times 1 - e'_{H2Cl3}(r_{H2Cl3}) \times (-1) = e'_{H2Cl3}$$

$-e'_{H_2Cl_1} = 0$ ponieważ długość wiązania Cl1H2 jest równa jego długości równowagowej. Na rysunku pokazane są również wektory jednostkowe skierowane do atomu na który działa siła od atomów działających na niego siła, $\hat{r}_{Cl_1H_2}$ oraz $\hat{r}_{Cl_3H_2}$. Ponieważ rozważamy tylko jeden wymiar (oś x), pierwszy wektor (od Cl1 do H2) jest równy 1 a drugi (od Cl3 do H2) -1.

Energia oddziaływania pomiędzy H2 a Cl3 wyraża się następująco (zauważmy, że $\epsilon_{HCl} = \sqrt{0,1 \times 0,01} = 0,0316$ kcal/mol, $r_{HCl}^0 = 0,6 + 2,5 = 3,1$ Å); we wzorze $r = r_{H_2Cl_3}$, ponieważ występuje tylko jedna odległość:

$$e_{H_2Cl_3} = e_{nb} + e_{el} = 0,0316 \left[\left(\frac{3,1}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{3,1}{r} \right)^6 \right] + 332 \frac{0,2 \times (-1,0)}{r}$$

Po obliczeniu pochodnej względem $r_{H_2Cl_3} = r$ dostajemy:

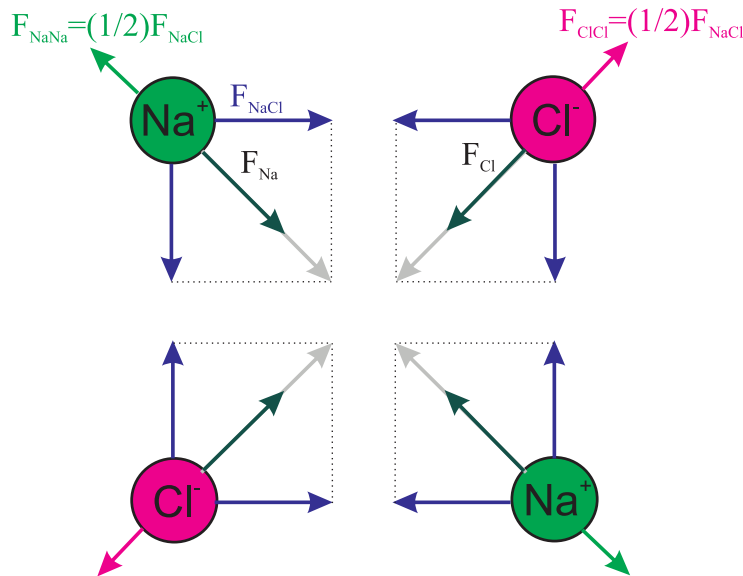
$$F_{H_2} = -\frac{12 \times 0,0316}{r} \left[\left(\frac{3,1}{r} \right)^{12} - \left(\frac{3,1}{r} \right)^6 \right] + 332 \frac{0,2}{r^2}$$

Wstawiając do powyższego wyrażenia $r = 3,0$ Å dostajemy $F_{H_2} = 7,34$ kcal/mol/Å = $1,63 \times 10^{-10}$ N. Siła jest skierowana w prawo co jest zgodne z przewidywaniem, że dodatnio naładowany atom H2 cząsteczki chlorowodoru jest przyciągany przez ujemnie naładowany jon chlorkowy. Jednak przy szacowaniu sił działających na atomy nie należy pochoćnie uwzględniać tylko jednego rodzaju oddziaływn (w tym przypadku elektrostatycznych). Przykładem, że takie oszacowanie może prowadzić do mylnych wniosków jest zadanie 4.

Przykład 4:

Dwa jony sodowe i dwa jony chlorkowe w próżni są naprzemiennie umieszczone w wierzchołach kwadratu. Zakładając, że wszystkie odległości są większe niż suma promieni van der Waalsa poszczególnych par jonów, naszkicować siły działające na każdy jon oraz ich wypadkowe i przewidzieć zachowanie układu.

Rozwiązanie: Szkic rozwiązania ilustruje poniższy rysunek.



Ponieważ wszystkie odległości są większe niż suma promieni van der Waalsa oddziałujących jonów a układ znajduje się w próżni, oddziaływania elektrostatyczne będą zdecydowanie dominowały nad niewiązącymi. Wystarczy zatem uwzględnić jedynie siły elektrostatyczne. (Uwaga! Sytuacja mogła by się zmienić gdyby układ znajdował się w wodzie czy innym rozpuszczalniku o dużej stałej dielektrycznej.) Na każdy jon sodowy działają siły pochodzące od sąsiadujących z nim jonów chlorkowych oraz jonu sodowego leżącego na przekątnej kwadratu a sytuacja jest analogiczna dla jonów chlorkowych. Siły działające wzdłuż boków kwadratu (ciemnoniebieskie strzałki) są skierowane do przeciwnonu a ich wypadkowe do środka kwadratu wzdłuż jego przekątnej (jasnoszare strzałki). Jeżeli wartość każdej składowej oznaczmy F_{NaCl} to wartość wypadkowej wynosi $\sqrt{2}F_{NaCl}$. Z kolei siła działająca od leżącego w przeciwnym rogu jonu tego samego znaku jest skierowana od środka kwadratu (odpowiednio zielone i różowe strzałki) a jej wartość jest dwukrotnie mniejsza niż F_{NaCl} ponieważ

$$F_{el} \sim \frac{1}{r^2}, \quad r_{NaNa} = r_{ClCl} = \sqrt{2}r_{NaCl}$$

W takim razie $F_{Na} = F_{Cl} = (\sqrt{2} - \frac{1}{2})F_{NaCl}$ Wypadkowa siła działająca na każdy jon (czarne strzałki) jest skierowana do środka kwadratu wzdłuż jego przekątnej. Zatem jony będą poruszały się po przekątnych kwadratu w kierunku jego środka, aż odpychanie elektronów związane z zakazem Pauliego (wszystkie jony są układami zamkniętopowłokowymi) zrównoważy przyciąganie elektrostatyczne i przyciąganie wynikające z oddziaływań dyspersyjnych. Gdyby jony były ładunkami punktowymi nie istniałoby położenie równowagi i wszystkie jony zbiegłyby się w jednym punkcie.

4.3 Zadania

Zadanie 1:

Obliczyć różnicę energii pomiędzy konformacją prostopadłą ($\tau = 90^\circ$) i naprzeciwległą ($\tau = 0^\circ$) cząsteczki nadtlenu wodoru w próżni (τ jest kątem torsyjnym H-O-O-H), których konformacje są dane w poniżej tabeli:

Atom	Konformacja prostopadła (I)			Konformacja naprzeciwległa (II)		
	x [Å]	y [Å]	z [Å]	x [Å]	y [Å]	z [Å]
H1	0,000000	-0,895669	-0,316667	0,895669	0,000000	-0,316667
O2	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000	0,000000
O3	0,000000	0,000000	1,480000	0,000000	0,000000	1,480000
H4	0,895670	0,000000	1,796667	0,895670	0,000000	1,796667

Długości wiązań i kąty walencyjne są takie same dla obu konformacji.

Energia torsyjna jest dana wzorem:

$$E_{tor} = \frac{3,35}{2}[1 + \cos \tau] + \frac{3,27}{2}[1 + \cos(2\tau)]$$

Ladunki na atomach tlenu i wodoru wynoszą odpowiednio $q_N = -0.3$ e i $q_H = 0.3$ e. Stałe potencjału Lennarda-Jonesa wynoszą $\varepsilon_H = 0,016$ kcal/mol, $r_H^\circ = 0,6$ Å, $\varepsilon_O = 0,20$ kcal/mol, $r_O^\circ = 1,9$ Å.

Odpowiedź: $E_{II} - E_I = 6,90$ kcal/mol.

Zadanie 2:

Obliczyć siły działające na atom węgla i atom tlenu w cząsteczce tlenku węgla, w której wiązanie wydłużono od długości równowagowej równej $d^\circ = 1,13$ Å do długości $d = 1,23$ Å. Stała siłowa wiązania $C \equiv O$ wynosi $k_{CO} = 1870$ N/m.

Odpowiedź: $1,87 \times 10^{-8}$ N, w kierunku do środka wiązania.

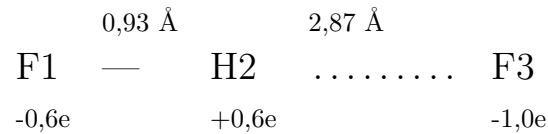
Zadanie 3:

Obliczyć siły działające na wszystkie atomy cząsteczki $O=C=S$, w której wiązanie $O=C$ ma długość $1,21$ Å a wiązanie $C=S$ ma długość $1,66$ Å. Długości równowagowe i stałe siłowe wiązań wynoszą $d_{CO}^\circ = 1,16$ Å, $k_{CO} = 1595$ N/m, $d_{CS}^\circ = 1,56$ Å, $k_{SC} = 753$ N/m.

Odpowiedź: $F_O = 7,975 \times 10^{-9}$ N, $F_C = -4,45 \times 10^{-10}$ N, $F_S = -7,53 \times 10^{-9}$ N, przyjmując za oś współrzędnych oś cząsteczki i umieszczając atom tlenu najbardziej na lewo.

Zadanie 4:

Obliczyć siłę (wartość, kierunek i zwrot) działającą na atom fluoru (F1) cząsteczki fluorowodoru oddziałującej z jonem fluorkowym w środowisku o-dichlorobenzenu (względna stała dielektryczna $D=10$) w konfiguracji jak niżej:

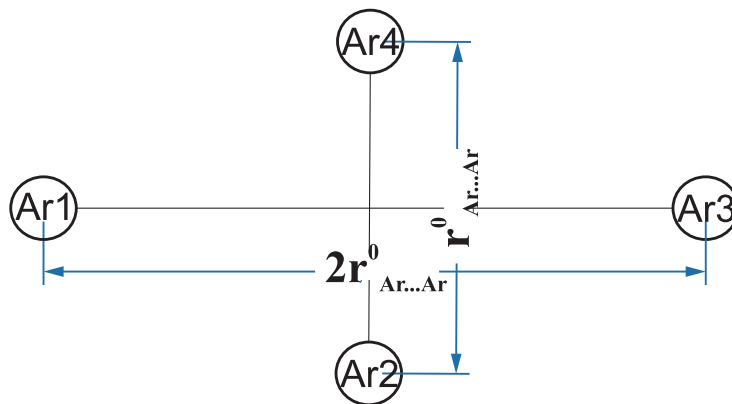


Stała siłowa i długość równowagowa wiązania F-H wynoszą odpowiednio $k = 1385 \text{ kcal/mol/Å}^2$ i $d^0 = 0,92 \text{ Å}$. Ładunki są podane na rysunku. Stałe potencjału Lennarda-Jonesa wynoszą $\varepsilon_H = 0,015 \text{ kcal/mol}$, $r_H^0 = 0,60 \text{ Å}$, $\varepsilon_F = 0,30 \text{ kcal/mol}$, $r_F^0 = 1,90 \text{ Å}$.

Odpowiedź: $8,67 \times 10^{-10} \text{ N}$, siła jest zwrócona od F1 do F3.

Zadanie 5:

Dany jest układ czterech atomów argonu położonych na wierzchołkach rombu, którego krótsza przekątna ma długość równej odległości równowagowej potencjału Lennarda-Jonesa pary tych atomów a dłuższa przekątna jest dwukrotnie dłuższa niż ta odległość (patrz rysunek). Naskicować siły działające na każdy atom.



Odpowiedź: Na wszystkie atomy będą działać siły skierowane wzdłuż przekątnych do środka rombu. Większe siły będą działać na atomy Ar1 i Ar3 niż na Ar2 i Ar4; siły w wymienionych parach będą co do wielkości równe.

Rozdział 5

Drgania cząsteczek

Literatura

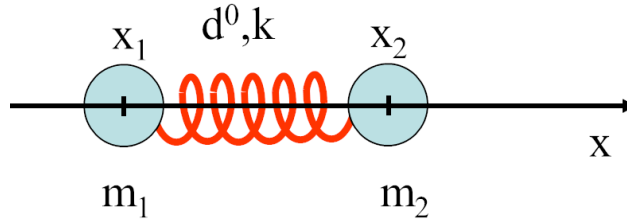
1. I.W. Sawieliew, Wykłady z fizyki tom 1: Mechanika i fizyka cząsteczkowa, PWN, rozdz. 7, §50 – §53.

5.1 Wstęp teoretyczny

Cząsteczki związków chemicznych, nawet w temperaturze zera bezwzględnego, drgają w otoczeniu położenia równowagi. Drgania te rozkładają się na składowe o określonych częstotliwościach, które są nazywane *drganiami normalnymi*. Obrazem drgań normalnych są widma w podczerwieni i widma Ramana. Widma w podczerwieni służą do identyfikacji związków organicznych ponieważ część drgań jest charakterystyczna dla danej cząsteczki, stanowiąc jej „odcisk palca”. Ponadto drgania normalne wnoszą wkład do właściwości fizykochemicznych związków chemicznych takich, jak pojemność cieplna czy energia wewnętrzna. W przypadku makromolekuł (np. białek), analiza drgań normalnych umożliwia określenie labilności danego fragmentu cząsteczki a przez to wskazanie miejsc prawdopodobnie odpowiedzialnych za jej funkcje biologiczne (np. miejsca wiążące substrat, neurotransmitter, itp.).

Jak pamiętamy z tematu 2, w dostatecznie małym otoczeniu minimum energia rośnie w przybliżeniu z kwadratem odkształcenia, jeżeli zależy ona od jednej tylko współrzędnej (np. długości wiązania). W ogólnym przypadku energia odkształcenia jest formą kwadratową hesjanu energii obliczonego w minimum.

Rozważmy na początek cząsteczkę dwuatomową umieszczoną na osi x , jak na rysunku. Wiązanie jest przedstawione jako sprężyna łącząca atomy.



Oznaczając współrzędną pierwszego atomu przez x_1 a drugiego przez x_2 i zakładając, że drugi atom leży na prawo od pierwszego mamy następujące wyrażenie na energię:

$$E(x_1, x_2) = \frac{1}{2}k[(x_2 - x_1) - d^0]^2$$

gdzie k jest stałą siłową wiązania a d^0 jego długością równowagową. Energia jest tutaj liczona względem położenia równowagi (w którym $E = 0$) a porównanie rozwinięcia energii w szereg Taylora względem położenia równowagi (patrz temat 2) pokazuje, że

$$k = \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2}$$

Stąd obliczamy siły działające na atomy:

$$F_1 = -\frac{\partial E}{\partial x_1} = k(x_2 - x_1 - d^0)$$

$$F_2 = -\frac{\partial E}{\partial x_2} = -k(x_2 - x_1 - d^0) = -F_1$$

(Przy okazji po raz kolejny otrzymaliśmy III prawo Newtona.) Piszemy teraz równania ruchu obu atomów:

$$m_1 a_1 = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = F_1 = k(x_2 - x_1 - d^0)$$

$$m_2 a_2 = m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = F_2 = -k(x_2 - x_1 - d^0)$$

Dodając te równania stronami dostajemy:

$$m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} + m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = 0$$

Wprowadzając współrzędną środka masy

$$x_{CM} = \frac{m_1 x_1 + m_2 x_2}{m_1 + m_2}$$

dostajemy

$$\frac{d^2 x_{CM}}{dt^2} = 0$$

co oznacza, że środek masy ma przyspieszenie zerowe a zatem cząsteczka jako całość albo jest w spoczynku albo porusza się ruchem jednostajnym.

Aby określić równanie ruchu atomów względem środka masy cząsteczki, dzielimy pierwsze równanie stronami przez m_1 , drugie przez m_2 i odejmujemy je stronami otrzymując

$$\frac{d^2 x_2}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) (x_2 - x_1 - d^o)$$

Zatem definiując $\xi = x_2 - x_1 - d^o$ (jest to aktualna długość wiązania między atomami 1 i 2 minus długość równowagowa) mamy następujące równanie ruchu:

$$\frac{d^2 \xi}{dt^2} = -\frac{k}{\mu} \xi$$

gdzie

$$\mu = \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right)^{-1} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

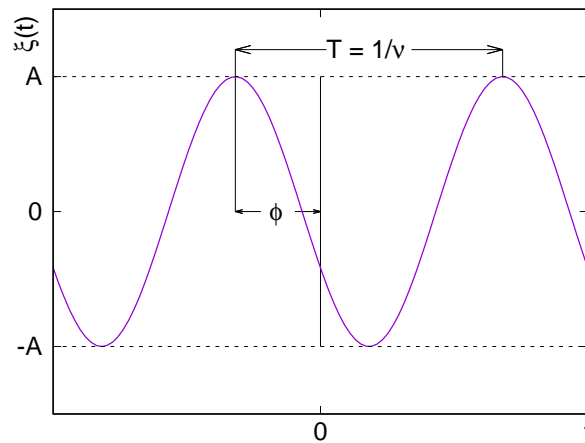
jest masą zredukowaną cząsteczki.

Powyższe równanie jest równaniem różniczkowym zwyczajnym drugiego rzędu. Jego rozwiązaniem jest taka funkcja, która zróżniczkowana dwukrotnie równa się samej sobie ze znakiem minus, pomnożonej przez pewną stałą. Nietrudno stwierdzić, że rozwiązaniem jest funkcja

$$\xi(t) = A \cos(\omega t + \phi)$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

która opisuje ruch drgający wiązania między atomami. Stała A jest nazywana *amplitudą* a stała ϕ *fazą* drgania. Amplituda określa maksymalne wychylenie a faza wychylenie w początkowej chwili czasu. Wielkość ω jest *częstotliwością kątową*.



Z częstości kołowej obliczamy następujące często używane wielkości:

- częstość (liczba pełnych drgań w jednostce czasu). Wielkość ta jest odwrotnością *okresu* drgań, T , który określa czas wykonania pełnego drgania. Wymienione wielkości są pokazane na powyższym rysunku.

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

- długość fali drgania

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

- liczbę falową drgania

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

W spektroskopii w podczerwieni ta ostatnia wielkość jest szczególnie popularna. Ma ona wymiar odwrotności jednostki długości i zwyczajowo przyjętą jednostką jest cm^{-1} . Ponieważ liczba falowa zależy od stałej siłowej i masy zredukowanej tak samo jak częstość drgań, można napotkać w literaturze sformułowanie „częstość drgań wynosi xxx cm^{-1} ”. Liczby falowe drgań cząsteczek są zwykle rzędu 500 – 3500 cm^{-1} . Takie częstości odpowiadają promieniom podczerwonemu.

Jak wynika z powyższych wzorów, częstość drgań rośnie zarówno ze wzrostem stałej siłowej i ze zmniejszaniem masy zredukowanej. Największe częstości drgań obserwuje się dla wiązań z wodorem. Z zależności częstości drgań od masy zredukowanej wynika również, że podstawienie izotopowe wpływa na częstość.

Np. po podstawieniu izotopowym wodoru deuterem, częstość wiązania O–H zmniejszy się w przybliżeniu $\sqrt{2}$ razy. Stała siłowa pozostaje po podstawieniu izotopowym niezmienną, ponieważ zależy ona jedynie od postaci hiperpowierzchni energii potencjalnej, która z kolei jest określona jedynie przez ładunki jąder i liczbę elektronów w cząsteczce.

W przypadku cząsteczek wieloatomowych częstości drgań oblicza się poprzez diagonalizację hesjanu energii przeskalowanego przez iloczyn pierwiastków odwrotności mas poszczególnych atomów. Zmiennymi w obliczaniu hesjanu są współrzędne kartezjańskie (których jest $3n$ dla cząsteczki n -atomowej), jednak jeżeli interesuje nas jedynie część drgań, np. w kierunku osi wiązania możemy ograniczyć się do części współrzędnych). Przeskalowany hesjan ma postać:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \frac{k_{11}}{m_1} & \frac{k_{12}}{\sqrt{m_1 m_2}} & \cdots & \frac{k_{1,3n}}{\sqrt{m_1 m_{3n}}} \\ \frac{k_{21}}{\sqrt{m_2 m_1}} & \frac{k_{22}}{m_2} & \cdots & \frac{k_{2,3n}}{\sqrt{m_2 m_{3n}}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{k_{3n,1}}{\sqrt{m_{3n} m_1}} & \frac{k_{3n,2}}{\sqrt{m_{3n} m_2}} & \cdots & \frac{k_{3n,3n}}{m_{3n}} \end{pmatrix}$$

gdzie współrzędne kartezjańskie są zebrane w jednym wektorze \mathbf{r} jak pokazano poniżej a każda masa odpowiada danej współrzędnej (zatem masa każdego atomu jest trzykrotnie powtórzona w wyrażeniu na macierz \mathbf{W}). Zebrane razem masy tworzą diagonalną macierz \mathbf{M} . Uogólnione stałe siłowe k_{ij} są drugimi pochodnymi energii względem współrzędnych, obliczonymi w minimum.

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \\ \vdots \\ x_n \\ y_n \\ z_n \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} m_1 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & m_1 & 0 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & m_1 & \cdots & 0 & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & m_{3n} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & m_{3n} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 & 0 & m_{3n} \end{pmatrix}$$

$$k_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial r_i \partial r_j}$$

Macierz \mathbf{W} można na podstawie tych definicji zapisać następująco:

$$\mathbf{W} = \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{K} \mathbf{M}^{-\frac{1}{2}}$$

gdzie $\mathbf{K} = \mathbf{H}$ jest macierzą uogólnionych stałych siłowych; macierz ta jest oczywiście hesjanem energii.

Wartości własne macierzy \mathbf{W} są kwadratami częstości kołowych $\lambda_i = \omega_i^2$. Natomiast wektory własne tej macierzy odpowiadają drganiom normalnym, które są zsynchronizowanymi ruchami atomów cząsteczki o tej samej częstości. Dowód, że układ równań ruchu po zamianie układu współrzędnych na ten, którego osiami są kierunki wektorów własnych macierzy \mathbf{W} zostaje sprowadzony do $3n$ niezależnych od siebie równań jest podany na wykładzie.

Dla nieliniowej cząsteczki wieloatomowej 6 „drgań” ma „częstości” zerowe a zatem faktycznych drgań jest $3n - 6$. Trzy z tych ruchów są ruchami postępowymi (translacja) cząsteczki jako całości (jak w przykładzie cząsteczki dwuatomowej poruszającej się po osi x), w kierunkach prostopadłych do siebie a trzy ruchami obrotowymi, wokół prostopadłych do siebie osi. W przypadku cząsteczki liniowej liczba drgań o częstościach niezerowych wynosi $3n - 5$, ponieważ występują jedynie obroty w kierunkach prostopadłych do osi cząsteczki, natomiast, o ile cząsteczka ma więcej niż 2 atomy, występuje o jedno więcej niż dla cząsteczek nieliniowych drganie odpowiadające wyginaniu całej cząsteczki. Częstości drgań są największe, jeżeli dominujący udział w drganiu normalnym ma zmiana długości wiązań, niższe dla kątów walencyjnych a najniższe dla kątów torsyjnych. Część tych ostatnich stanowi w przypadku makromolekuł biologicznych tzw. ruchy funkcjonalnie ważne (FIM, z angielskiego *functionally important motions*). Należy jednak pamiętać, że nawet drgania, w czasie których zmianom ulegają głównie kąty torsyjne zawierają pewne udziały pochodzące od zmian kątów walencyjnych czy długości wiązań.

Drganiom normalnym odpowiadają maksima (pasma) w widmie absorpcji promieniowania podczerwonego. Intensywność pasma zależy od zmiany momentu dipolowego cząsteczki w czasie drgania. Jeżeli moment dipolowy się nie zmienia intensywność jest zerowa (np. tak będzie dla cząsteczki azotu). Drgania o zerowej intensywności w podczerwieni można zaobserwować w widmie rozproszonego promieniowania podczerwonego (widmie Ramana). W tym przypadku intensywność zależy od zmiany momentu kwadrupolowego.

5.2 Przykłady

Przykład 1

Obliczyć częstość i liczbę falową drgań cząsteczki tlenku węgla ($^{12}\text{C}^{16}\text{O}$), jeżeli stała siłowa wiązania wynosi $18,7 \times 10^5$ dyn/cm.

Rozwiązanie: Wyrażamy stałą siłową w N/m i obliczamy masę zredukowaną, wyrażając ją w kg.

$$k = 18,7 \times 10^5 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}} = 18,7 \times 10^5 \times \frac{10^{-5} \text{ N}}{10^{-2} \text{ m}} = 1870 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

$$\mu = \frac{16 \times 12}{16 + 12} = 6,8571 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = \frac{6,8571 \times 10^{-3} \text{ kg}}{6,022 \times 10^{23}} = 1,1387 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

Podstawiając tak przeliczone wielkości do wzoru na częstość dostajemy:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{6,28318} \sqrt{\frac{18,7 \times 10^2}{1,1387 \times 10^{-26}}} = 6,4497 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} = 6,4497 \times 10^{13} \text{ Hz}$$

Liczbę falową drgań $\bar{\nu}$ obliczamy poprzez podzielenie obliczonej w poprzednim kroku częstości przez prędkość światła.

$$\bar{\nu} = \frac{\nu}{c} = \frac{6,4497 \times 10^{13}}{3 \times 10^8} = 2,15 \times 10^5 \text{ m}^{-1} = 2150 \text{ cm}^{-1}$$

Przykład 2

Liczba falowa drgań cząsteczki jodowodoru wynosi 2270 cm^{-1} . Obliczyć stałą siłową wiązania H-I.

Rozwiązanie: W pierwszym kroku obliczamy częstość drgań wiązania H-I a także masę zredukowaną jodowodoru. Podobnie jak w poprzednim zadaniu wyrażamy wszystkie wielkości w jednostkach układu SI.

$$\bar{\nu} = 2270 \text{ cm}^{-1} = 2,27 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$

$$\mu = \frac{1 \times 127}{1 + 127} = 0,9922 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 1,6476 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Następnie, przez podniesienie lewej i prawej strony wyrażenia na liczbę falową do kwadratu a następnie pomnożenie stronami przez $(2\pi c)^2 \mu$ otrzymujemy wyrażenie na stałą siłową przez liczbę falową i masę zredukowaną:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

$$k = (2\pi c \bar{\nu})^2 \mu$$

Do tak otrzymanego wzoru podstawiamy przeliczone na jednostki układu SI $\bar{\nu}$ i μ .

$$k = (6,28318 \times 3 \times 10^8 \times 2,27 \times 10^5)^2 \times 1,6476 \times 10^{-27} = 301 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Przykład 3

Obliczyć stosunek liczby falowej drgań cząsteczki bromowodoru ^1HBr do liczby falowej drgań cząsteczki bromodeuteru ^2HBr .

Korzystając z wyrażenia na liczbę falową poprzez stałą siłową i masę zredukowaną podanego w części teoretycznej mamy

$$\frac{\bar{\nu}_{^1\text{HBr}}}{\bar{\nu}_{^2\text{HBr}}} = \frac{\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{^1\text{HBr}}}}}{\frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu_{^2\text{HBr}}}}} = \sqrt{\frac{\mu_{^2\text{HBr}}}{\mu_{^1\text{HBr}}}}$$

Jak wspomniano w części teoretycznej, stała siłowa wiązania nie zmienia się po podstawieniu izotopowym. Zatem stosunek liczb falowych bromowodoru i bromodeuteru zależy jedynie od stosunku ich mas zredukowanych. Ponieważ jest to wielkość bezwymiarowa, masy te można wyrazić w dowolnych jednostkach, w szczególności w g/mol. Po podstawieniu danych dostajemy

$$\begin{aligned} \mu_{^1\text{HBr}} &= \frac{1 \times 79}{1 + 79} = \frac{79}{80} = 0,9875 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \mu_{^2\text{HBr}} &= \frac{2 \times 79}{2 + 79} = \frac{158}{81} = 1,9506 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \\ \frac{\bar{\nu}_{^1\text{HBr}}}{\bar{\nu}_{^2\text{HBr}}} &= \sqrt{\frac{\mu_{^2\text{HBr}}}{\mu_{^1\text{HBr}}}} = \sqrt{\frac{1,9506}{0,9875}} = 1,41 \end{aligned}$$

Przykład 4

Napisać i rozwiązać równania ruchu harmonicznego anionu azydkowego, N^{3-} , dla drgań wzdłuż jego osi (geometria anionu jest w przybliżeniu liniowa). Oba wiązania N–N w tym anionie mają takie same stałe siłowe. Wiedząc, że częstość antysymetrycznych drgań rozciągających jonu azydkowego wynosi $\bar{\nu} = 1986,5 \text{ cm}^{-1}$ [M. Polak, M. Gruebele, R. Sakallay, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 2884–2887 (1987)] obliczyć stałą siłową wiązań N–N w tym jonie.

Rozwiązanie: Umieszczamy jon na osi x i rozpatrujemy ruchu atomów tylko w kierunku tej osi. Oznaczmy przez x_1 , x_2 i x_3 współrzędne odpowiednio pierwszego, drugiego i trzeciego atomu azotu i założmy, że $x_1 < x_2 < x_3$. Wtedy wyrażenie na energię cząsteczki w przybliżeniu harmonicznym przyjmuje postać:

$$E = \frac{1}{2}k[(x_2 - x_1) - d^\circ]^2 + \frac{1}{2}k[(x_3 - x_2) - d^\circ]^2$$

gdzie d° i k oznaczają odpowiednio równowagową długość wiązania N–N w jonie azydkowym oraz stałą siłową tego wiązania.

Obliczamy siły działające na atomy N_1 , N_2 i N_3 .

$$\begin{aligned} F_1 &= -\frac{\partial E}{\partial x_1} = k[(x_2 - x_1) - d^\circ] \\ F_2 &= -\frac{\partial E}{\partial x_2} = -k(x_2 - x_1) + k(x_3 - x_2) = k(x_1 - 2x_2 + x_3) \\ F_3 &= -\frac{\partial E}{\partial x_3} = -k[(x_3 - x_2) - d^\circ] \end{aligned}$$

Zatem równania ruchu mają postać

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_1}{dt^2} &= k(-x_1 + x_2 - d^\circ) \\ m \frac{d^2 x_2}{dt^2} &= k(x_1 - 2x_2 + x_3) \\ m \frac{d^2 x_3}{dt^2} &= k(x_2 - x_3 + d^\circ) \end{aligned}$$

Znajdziemy teraz rozwiązania tych równań. Podobnie jak na początku wstępu teoretycznego, gdzie zostały wyprowadzone równania ruchu dla cząsteczki dwuatomowej, dążymy do otrzymania takich kombinacji równań, żeby kombinacja x_1 , x_2 i x_3 występująca po prawej stronie pojawiła się za operatorem dwukrotnego różniczkowania względem czasu po stronie lewej. Dodając równania ruchu stronami dostajemy

$$m \frac{d^2(x_1 + x_2 + x_3)}{dt^2} = 0$$

co oznacza, że środek masy cząsteczki pozostaje w spoczynku lub porusza się ruchem jednostajnym.

Jeżeli z kolei odejmiemy pierwsze równanie od trzeciego dostaniemy

$$m \frac{d^2(x_3 - x_1 - 2d^\circ)}{dt^2} = -k(x_3 - x_1 - 2d^\circ) \Rightarrow \frac{d^2(x_3 - x_1 - 2d^\circ)}{dt^2} = -\frac{k}{m}(x_3 - x_1 - 2d^\circ)$$

co oznacza, że różnica współrzędnych x skrajnych atomów azotu porusza się ruchem harmonicznym o częstości kołowej $\omega_s = \sqrt{\frac{k}{m}}$. Od różnicy współrzędnych po lewej stronie można odjąć $2d^\circ$, ponieważ wielkość ta nie zależy od czasu. Łatwo stwierdzić, że jest to drganie symetryczne, przy którym oba wiązania ulegają jednocześnie wydłużeniu lub skróceniu o tę samą wartość. Środkowy atom azotu jest nieruchomy. Moment dipolowy nie zmienia się w tym drganiu, więc nie jest ono widoczne w widmie w podczerwieni.

Aby znaleźć drugie drganie o niezerowej częstości, dodajemy do siebie równania 1 i 3 a następnie odejmujemy od nich równanie pomnożone stronami przez 2 otrzymując

$$m \frac{d^2(x_1 - 2x_2 + x_3)}{dt^2} = -3k(x_1 - 2x_2 + x_3) \Rightarrow$$

$$\frac{d^2(x_1 - 2x_2 + x_3)}{dt^2} = -\frac{3k}{m}(x_1 - 2x_2 + x_3)$$

Zatem kolektywna współrzędna $\xi = x_1 - 2x_2 + x_3$ porusza się ruchem harmonicznym o częstości kołowej $\omega_a = \sqrt{\frac{3k}{m}}$. Jest to drganie antysymetryczne, ponieważ jeżeli jedno z wiązań ulega skróceniu to drugie wydłuża się o tę samą wielkość. Drugi atom azotu porusza się tak, aby środek masy układu pozostał w miejscu. Drganie to jest widoczne w widmie w podczerwieni. Jego częstość jest właśnie obserwowaną częstością drgań jonu azydowego. „Masa zredukowana” odpowiadająca temu drganiu jest równa $1/3$ masy atomu azotu.

Drganie symetryczne i antysymetryczne są schematycznie przedstawione na rysunku.



drganie rozciągające symetryczne



drganie rozciągające antysymetryczne

Podobnie jak w poprzednim przykładzie, przekształcamy wzór na liczbę falową aby wyliczyć stałą siłową.

$$k = (2\pi c\bar{v})^2(m/3) = (6,28318 \times 3 \times 10^8 \times 1,9865 \times 10^5)^2 \frac{14 \times 10^{-3}/3}{6,022 \times 10^{23}}$$

$$= 1087 \frac{\text{N}}{\text{m}}$$

Aby pokazać ogólną metodę obliczania częstości drgań własnych cząsteczki, tworzymy najpierw hesjan energii, następnie skalujemy jego elementy przez iloczyny odwrotności pierwiastków mas (w tym przypadku masa jest jedna) i w końcu obliczamy wartości własne powstałej w ten sposób macierzy.

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_3} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_3 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_3 \partial x_2} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_3^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k & -k & 0 \\ -k & 2k & -k \\ 0 & -k & k \end{pmatrix}$$

Macierz \mathbf{W} (przeskalowany przez masy hesjan) ma postać:

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} \frac{k}{m} & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & 2\frac{k}{m} & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} \end{pmatrix}$$

Aby znaleźć częstości drgań własnych tworzymy wyznacznik wiekowy tej macierzy i szukamy jego miejsc zerowych.

$$\det(\mathbf{W} - \lambda \mathbf{I}) = \begin{vmatrix} \frac{k}{m} - \lambda & -\frac{k}{m} & 0 \\ -\frac{k}{m} & 2\frac{k}{m} - \lambda & -\frac{k}{m} \\ 0 & -\frac{k}{m} & \frac{k}{m} - \lambda \end{vmatrix} = \frac{k}{m} \begin{vmatrix} 1 - \lambda' & -1 & 0 \\ -1 & 2 - \lambda' & -1 \\ 0 & -1 & 1 - \lambda' \end{vmatrix} = 0$$

gdzie $\lambda' = \frac{m}{k}\lambda$. Zamiana λ na λ' upraszcza dalsze przekształcenia.

Rozwijając wyznacznik dostajemy

$$(1 - \lambda')[(2 - \lambda')(1 - \lambda') - 1] + 1(-1 - \lambda') = (1 - \lambda')[(2 - \lambda')(1 - \lambda') - 2]$$

$$= -\lambda'(\lambda' - 1)(\lambda' - 3) = 0$$

skąd wynika, że pierwiastkami równania wiekowego są $\lambda'_1 = 0$, $\lambda'_2 = 1$, $\lambda'_3 = 3$. Zatem $\lambda_1 = \omega_1^2 = 0$, $\lambda_2 = \omega_2^2 = \frac{k}{m}$, $\lambda_3 = \omega_3^2 = \frac{3k}{m}$. Stąd wynika, że mamy dwie niezerowe częstości drgań równe tym wyliczonym poprzednim sposobem.

Zajdziemy teraz wektory własne odpowiadające kolejnym wartościom własnym. Wektor własny odpowiadający i -tej wartości własnej (λ_i) spełnia następujące równanie:

$$\mathbf{W}\mathbf{v}_i = \lambda_i \mathbf{v}_i$$

Podstawiając macierz \mathbf{W} , z której wyłączono czynnik k/m oraz wartość $\lambda'_1 = 0$ otrzymujemy następujący układ trzech równań z trzema niewiadomymi. Wektory własne macierzy nie zmieniają się jeżeli wszystkie jej elementy

pomnożymy przez tę samą liczbę a rachunki będą znacznie łatwiejsze, jeżeli zamiast oryginalnej macierzy \mathbf{W} będziemy rozważać macierzy przeskalowaną, której elementy oraz wartości własne $\lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3$ są liczbami całkowitymi.

$$\begin{aligned}v_{11} - v_{21} &= 0 \\ -v_{11} + 2v_{21} - v_{31} &= 0 \\ -v_{21} + v_{31} &= 0\end{aligned}$$

(Drugi indeks oznacza numer porządkowy wektora własnego a pierwszy numer współrzędnej x kolejnego atomu. Jest to zgodne z notacją wektorów własnych, z których każdy jest wektorem-kolumną.)

Z pierwszego równania otrzymujemy $v_{11} = v_{21}$ a z trzeciego $v_{21} = v_{31}$. Możemy łatwo sprawdzić, że przy takim podstawieniu drugie równanie jest również spełnione. Zatem rozwiązaniem układu jest $v_{11} = v_{21} = v_{31}$, co odpowiada zsynchronizowanemu ruchowi wszystkich atomów czyli ruchowi (jednostajnemu ponieważ przyspieszenie wynosi 0) całej cząsteczki. Konkretnych wartości składowych określić nie można. Aby zachować jednolitą notację, współrzędne danego wektora własnego mnoży się przez taką stałą aby jego długość była równa 1; ten zabieg nazywa się *normalizacją wektora*.

Wstawiając drugą wartość własną ($\lambda'_2 = 1$) otrzymujemy:

$$\begin{aligned}(1 - 1)v_{12} - v_{22} &= 0 \\ -v_{12} + (2 - 1)v_{22} - v_{32} &= 0 \\ -v_{22} + (1 - 1)v_{23} &= 0\end{aligned}$$

Z równań pierwszego i trzeciego wynika, że $v_{22} = 0$ a po wstawieniu $v_{22} = 0$ do równania drugiego dostajemy natychmiast $v_{12} = -v_{32}$. Jak widać, wektor ten odpowiada drganiu symetrycznemu cząsteczki.

Wstawiając trzecią wartość własną ($\lambda'_2 = 3$) mamy:

$$\begin{aligned}(1 - 3)v_{13} - v_{23} &= 0 \\ -v_{13} + (2 - 3)v_{23} - v_{33} &= 0 \\ -v_{23} + (1 - 3)v_{33} &= 0\end{aligned}$$

Z pierwszego równania otrzymujemy $v_{23} = -2v_{13}$ a z trzeciego $v_{23} = -2v_{33}$, skąd od razu wynika, że $v_{13} = v_{23}$; wtedy jest automatycznie spełnione drugie równanie.

Ponieważ współrzędne wektorów własnych są określone z dokładnością do stałego mnożnika, aby uzyskać jakieś konkretne wektory własne można przyjąć pierwszy element każdego jako 1. Zatem nieznormalizowane wektory własne (oznaczymy je dodając znak \prime) mają postać:

$$\mathbf{v}'_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}'_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{v}'_3 = \begin{pmatrix} 1 \\ -2 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Zwróćmy uwagę, że iloczyny skalarne każdej pary różnych wektorów są równe zeru co oznacza, że wektory te są ortogonalne (prostopadłe) do siebie. Jest to właściwość wektorów własnych macierzy hermitowskich, w szczególności symetrycznych.

Aby znormalizować wektory własne dzielimy je przez ich długości, które wynoszą $\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} = \sqrt{3}$, $\sqrt{1^2 + 0^2 + (-1)^2} = \sqrt{2}$ i $\sqrt{1^2 + (-2)^2 + 1^2} = \sqrt{6}$ odpowiednio dla wektorów \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 i \mathbf{v}_3 . Wektory własne zapisujemy zwykle sumarycznie w postaci macierzy \mathbf{V} , której kolumny są kolejnymi wektorami własnymi.

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} \end{pmatrix}$$

5.3 Zadania

Zadanie 1

Stała siłowa wiązania I-F w cząsteczce fluorku jodu wynosi $k = 3,62 \times 10^5$ dyn/cm. Obliczyć liczbę falową drgań (w cm^{-1}) cząsteczki $^{127}\text{I}^{19}\text{F}$.

Odpowiedź: $\bar{\nu} = 609 \text{ cm}^{-1}$.

Zadanie 2

Obliczyć długość fali odpowiadającą absorpcji promieniowania podczerwonego przez cząsteczkę tlenku azotu $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, jeżeli stała siłowa wiązania wynosi $k = 15,7 \times 10^5$ dyn/cm.

Odpowiedź: $\lambda = 5297 \text{ nm}$.

Zadanie 3

Obliczyć stałą siłową wiązania O-O w cząsteczce tlenu $^{16}\text{O}_2$, jeżeli jej częstość drgań zmierzona przy pomocy spektroskopii Ramana wynosi 1568 cm^{-1} .

Odpowiedź: $k = 1160 \text{ N/m}$.

Zadanie 4

Liczby falowe drgań cząsteczki chlorowodoru i tlenku azotu wynoszą odpowiednio 2938 cm^{-1} i 1890 cm^{-1} . W której cząsteczce wiązanie jest silniejsze (ma większą stałą siłową)?

Odpowiedź: W cząsteczce N-O.

Zadanie 5

Liczba falowa drgania rozciągającego w cząsteczce $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ wynosi $\bar{\nu}_{^1\text{H}^{35}\text{Cl}} = 2938 \text{ cm}^{-1}$ a liczba falowa drgania rozciągającego podstawionego izotopowo chlorowodoru $^n\text{H}^{35}\text{Cl}$ wynosi $\bar{\nu}_{^n\text{H}^{35}\text{Cl}} = 1743 \text{ cm}^{-1}$. Obliczyć liczbę masową n izotopu wodoru.

Odpowiedź: $n = 3$.

Zadanie 6

Ile pasm można zaobserwować w widnie w podczerwieni tlenku węgla, który zawiera domieszkę izotopów ^{14}C i ^{18}O ? Wiedząc, że liczba falowa drgań cząsteczki $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ wynosi 2157 cm^{-1} obliczyć te częstotliwości.

Odpowiedź: 4 pasma o częstotliwościach 2013 cm^{-1} , 2067 cm^{-1} , 2105 cm^{-1} i 2157 cm^{-1} .

Zadanie 7

Wyprowadzić wzór na częstotliwości drgań oraz określić jakiemu ruchowi odpowiada drganie o niezerowej częstotliwości cząsteczki dwuatomowej poruszającej się w jednym wymiarze, metodą diagonalizacji macierzy \mathbf{W} . Bardziej ambitni mogą spróbować wyprowadzenia zakładając, że cząsteczka porusza się w trzech wymiarach (w tym przypadku macierz \mathbf{W} będzie macierzą 6×6).

Zadanie 8*

Wzorując się na przykładzie 4 wyprowadzić wzory na częstotliwości drgań symetrycznych i antysymetrycznych dla liniowych cząsteczek trójatomowych o ogólnym wzorze $\text{X}=\text{Y}=\text{X}$. Oznaczyć masy atomów X i Y odpowiednio przez m_X i m_Y a stałą siłową wiązania $\text{X}=\text{Y}$ (oraz $\text{Y}=\text{X}$) przez k . Następnie przyjmując wartość stałej siłowej wiązania $\text{C}=\text{O}$ w cząsteczce CO_2 $k_{\text{CO}} = 1602 \text{ N/m}$ obliczyć liczbę falową drgań antysymetrycznych w tej cząsteczce i porównać ją z wartością eksperymentalną równą $\bar{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$.

Odpowiedź: $\bar{\nu}_{sym} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m_X}}$, $\bar{\nu}_{anti} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{k \frac{m_Y + 2m_X}{m_Y m_X}}$.

Część II

Mechanika statystyczna układów atomów i cząsteczek

Rozdział 6

Prawo rozkładu Boltzmann

6.1 Wstęp teoretyczny

Układy zawierające miriady komponentów, a takimi są zbiorowiska atomów lub cząsteczek związków chemicznych, nie poddają się opisowi szczegółowemu. Dlatego narzędziem odpowiednim do ich opisu jest *mechanika statystyczna*, która umożliwia badania zachowania całego układu na podstawie cech poszczególnych rodzajów obiektów, z których on się składa. W naszym przypadku umożliwia powiązanie właściwości pojedynczych molekuł (w szczególności hiperpowierzchni energii potencjalnej) z tym co się dzieje w laboratorium mokrym. Kluczowe jest tutaj określenie prawdopodobieństwa, że atom, cząsteczka lub cały układ znajdzie się w danym stanie (np. że cząsteczka przyjmie określoną konformację). Mówi o tym *prawo rozkładu Boltzmann*.

Prawo rozkładu Boltzmann określa prawdopodobieństwo znalezienia się układu w określonym stanie w zależności od energii tego stanu oraz temperatury otoczenia. Jeżeli układ występuje w stanach, którym nadamy numery $1, 2, \dots, Z$ (Z może być nieskończonością), to prawdopodobieństwo stanu i o całkowitej energii E_i jest proporcjonalne do

$$P_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$

gdzie T jest temperaturą bezwzględną a $k_B = 1,3806 \times 10^{-23}$ jest *stałą Boltzmann*, której jednostką jest J/K. W powyższym równaniu energia jest wyrażona w joulach. Jeżeli chcemy energię wyrazić w joulach/mol, zamiast stałej Boltzmann do wzoru wstawiamy uniwersalną stałą gazową $R = 8,3145$ J/(mol×K).

$$P_i \sim \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

Stała gazowa jest iloczynem stałej Boltzmannna i liczby Avogadro ($N_A = 6,02214 \times 10^{23}$).

Aby obliczyć bezwzględne prawdopodobieństwo, trzeba powyższe wyrażenie znormalizować tak, aby prawdopodobieństwo wystąpienia któregośkolwiek ze stanów układu było równe jedności. Będziemy zawsze zakładać, że wystąpienie danego stanu jest zdarzeniem niezależnym od wystąpienia innych stanów. Jak na razie nie jest znane doświadczenie które przeczyłoby temu założeniu. W takim razie prawdopodobieństwo wystąpienia jednego z kilku stanów jest sumą prawdopodobieństw wystąpienia poszczególnych stanów.

Znormalizowane (bezwzględne) prawdopodobieństwo wystąpienia stanu o numerze i wynosi

$$P_i = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)}{Q}$$

gdzie wielkość

$$Q = \sum_{j=1}^Z \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

jest nazywana *sumą statystyczną*.

Bardzo często wiele stanów ma taką samą energię. Przykładem w mechanice klasycznej jest punkt materialny, na który nie działają żadne siły. Jego energia jest równa energii kinetycznej. Stan tego punktu jest opisany poprzez podanie położenia i prędkości. Energia kinetyczna zależy jedynie od kwadratu długości wektora prędkości i jest zatem niezależnie od miejsca, w którym znajduje się punkt i od kierunku, w którym się porusza. Istnieje zatem nieskończenie wiele stanów tego punktu, którym odpowiada ta sama energia. Przykładem z chemii jest cząsteczka tlenu w podstawowym stanie trypletowym. Istnieją dokładnie 3 realizacje tego stanu i w nieobecności zewnętrznych pól każdemu odpowiada identyczna energia. Jeżeli przez g_i oznaczymy liczbę stanów o tej samej energii (inaczej: *degenerację* stanu i) a zamiast indywidualnych stanów będziemy rozpatrywać grupy stanów o danej energii (każdą taką grupę będziemy dla uproszczenia nazywać stanem) to wyrażenia na prawdopodobieństwo i sumę statystyczną przyjmą postać

$$P_i = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Q}$$

$$Q = \sum_{j=1}^Z g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right)$$

Jeżeli stanowi układu nie może być przyporządkowana liczba ale jest on opisywany zmienną lub wektorem zmiennych ciągłych to prawdopodobieństwo przechodzi w gęstość prawdopodobieństwa a suma statystyczna przechodzi w

całkę. Najczęściej stan układu jest opisywany przez położenia i pędy. Wtedy wzór na gęstość prawdopodobieństwa przyjmuje postać

$$P(\mathbf{x}, \mathbf{p}) d^n \mathbf{x} d^n \mathbf{p} = \frac{\exp\left(-\frac{E(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{k_B T}\right) d^n \mathbf{x} d^n \mathbf{p}}{Q}$$

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \cdots \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{E(\mathbf{x}, \mathbf{p})}{k_B T}\right) d^n \mathbf{x} d^n \mathbf{p}$$

Jeżeli pogrupujemy stany o tej samej energii, możemy zdefiniować prawdopodobieństwo jako funkcję jedynie energii

$$P(E) dE = \frac{\Omega(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE}{Q}$$

$$Q = \int_{-\infty}^{\infty} \Omega(E) \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) dE$$

gdzie $\Omega(E)$ jest gęstością stanów.

Często interesuje nas nie tyle bezwzględne prawdopodobieństwo danego stanu ale jego prawdopodobieństwo względne w stosunku do innego stanu. Jeżeli te stany oznaczymy przez I i II, to wzór przyjmuje postać

$$\frac{P_{II}}{P_I} = \frac{g_{II} \exp\left(-\frac{E_{II}}{k_B T}\right)}{g_I \exp\left(-\frac{E_I}{k_B T}\right)} = \frac{g_{II}}{g_I} \exp\left(-\frac{E_{II} - E_I}{k_B T}\right) = \frac{g_{II}}{g_I} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$$

Zatem żeby obliczyć stosunek prawdopodobieństw wystarczy różnica energii między stanami a nie trzeba znać bezwzględnych wartości energii. Należy zwrócić uwagę, że jeżeli zdefiniujemy

$$\Delta S = k_B \ln \frac{g_{II}}{g_I}$$

$$\Delta F = \Delta E - T \Delta S$$

jako odpowiednio różnicę entropii i energii swobodnej między stanami I i II to wyrażenie na stosunek prawdopodobieństw można zapisać następującym równaniem:

$$\frac{P_{II}}{P_I} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right) = K_{I \rightarrow II}$$

które jest wyrażeniem na zależność stałej równowagi reakcji przejścia formy I w formę II od temperatury jeżeli stan I i stan II odpowiadają formie I i II jakiegoś

układu (np. dwóm formom tautomerycznym) a stosunek prawdopodobieństw wystąpienia każdej z form zidentyfikujemy ze stosunkiem ich ułamków molowych. Z tych rozważań również wynika, że entropia stanu jest proporcjonalna do logarytmu z jego degeneracji czyli liczby możliwości, na które stan może być zrealizowany.

6.2 Przykłady

W analizowanych przykładach oraz w zadaniach, z wyjątkiem przykładu 4 oraz zadań 5 i 6, będziemy operować energią przeliczoną na 1 mol. Zatem w równaniach będzie, poza wymienionymi wyjątkami, występować stała gazowa R a nie stała Boltzmana k_B .

Przykład 1

Oszacować ułamek molowy enolu acetyloacetonu w temperaturze pokojowej ($T = 298$ K) jeżeli różnica energii formy enolowej i ketonowej wynosi 1,2 kcal/mol.

Rozwiązanie. Przede wszystkim należy też zwrócić uwagę na fakt, iż ułamek molowy oznaczany literą x jest liczbowo równy prawdopodobieństwu wystąpienia danej formy. Każda z form występuje tylko raz, więc degeneracja obu stanów wynosi 1. Zatem, zgodnie z rozważaniami podanymi w części teoretycznej, stosunek ułamka molowego formy enolowej do ułamka molowego formy ketonowej będzie równy

$$\frac{x_{enol}}{x_{keton}} = \exp\left(-\frac{E_{enol} - E_{keton}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

Po wyrażeniu ΔE w J/mol, $\Delta E = 1,2 \times 4184 = 5023,2$ J/mol oraz wstawieniu $R = 8,3145$ J/(mol×K) i $T = 298$ K otrzymujemy $x_{enol}/x_{keton} = 0,1317$. Ponieważ suma ułamków molowych formy enolowej i formy ketonowej jest równa 1

$$x_{keton} = 1 - x_{enol}$$

można łatwo wyliczyć zawartość formy enolowej.

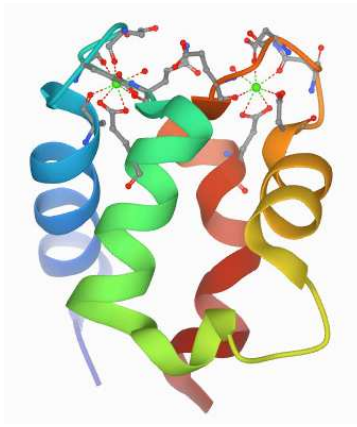
$$\frac{x_{enol}}{1 - x_{enol}} = 0,1317$$

$$x_{enol} = \frac{0,1317}{1 + 0,1317} = 0,1163 \approx 11,6 \%$$

Przykład 2

W czasie 1 ns symulacji dynamiki molekularnej w temperaturze $T=298$ K wiązania kationu wapniowego przez kalbindynę (białko wiążące wapń) stwierdzono, że kation wapniowy przebywał w miejscu wiążącym przez 368 ps. Oszacować zmianę energii swobodnej po związaniu kationu wapniowego przez kalbindynę.

Rozwiązanie. Wiązanie kationów wapniowych (zielone kulki) przez kalbindynę jest zilustrowane na poniższym rysunku. Kationy wapnia są wiązane przez grupy karboksylowe łańcuchów bocznych kwasu glutaminowego i asparaginoowego znajdujące się w pętłach.



Powyższe zadanie można rozwiązać w analogiczny sposób jak poprzedni przykład. Definiujemy różnicę energii między stanem niezwiązanym (nzw) i związanym (zw).

$$\Delta E = E_{zw} - E_{nzw}$$

Przed wszystkim zauważmy, że zamiast „energii” występuje tutaj „energia swobodna”. To oznacza, że wielkość ta zawiera w sobie możliwą degenerację stanów oraz inne efekty związane z entropią takie jak przeorganizowanie struktury rozpuszczalnika i białka po związaniu. Tym niemniej w prawie rozkładu Boltzmannna energia swobodna pełni taką rolę jak energia.

Zakładamy ergodyczność symulacji, czyli możliwość odwiedzania obu stanów w toku całej symulacji proporcjonalnie do ich prawdopodobieństw. Wtedy zaobserwowanie w czasie 1 ns (1000 ps) formy związanej przez łącznie 368 ps jest równoważne zaobserwowaniu w symulacji 1000 kationów wapniowych i 1000 cząsteczek kalbindyny w danej chwili 368 związanych z cząsteczkami kalbindyny kationów wapnia. Dlatego stosunek czasów obserwacji obu form można przyrównać do stosunku prawdopodobieństw tych stanów. Mamy $t_{zw} = 368$ ps, $t_{nzw} = 1000 - 368 = 632$ ps a zatem

$$\frac{P_{zw}}{P_{nzw}} = \frac{t_{zw}}{t_{nzw}} = \frac{368}{632} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right)$$

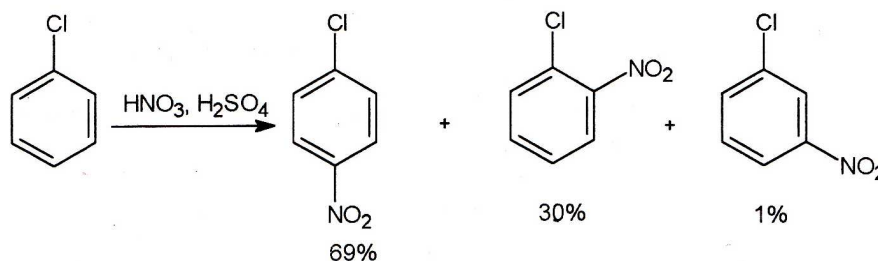
Stąd różnica energii swobodnej wynosi

$$\Delta F = -RT \ln\left(\frac{t_{zw}}{t_{nzw}}\right) = -8,3145 \times 298 \ln 0,5823 = 1340 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 0,32 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Jak widać, obliczona zmiana energii swobodnej jest dodatnia czyli bardziej prawdopodobna jest sytuacja kiedy układ jest zdysocjowany. Ten fakt wydaje się nieoczywisty ponieważ ujemnie naładowane zdeprotonowane w warunkach fizjologicznych grupy karboksylowe łańcuchów bocznych glutaminy i asparaginy znajdujących się w pętlach wiążących kalbindyny oddziałują silniej z kationami wapniowymi niż cząsteczki wody. Decydujący jest czynnik entropowy. Cząsteczek wody jest po pierwsze więcej a po drugie związanie kationu wapniowego z kalbindyną powoduje zmniejszenie liczby możliwych stanów układu, czyli spadek entropii, a co za tym idzie, wzrost energii swobodnej.

Przykład 3

Podczas reakcji nitrowania chlorobenzenu grupa nitrowa zostaje podstawiona w położeniach orto, meta i para tworząc mieszaninę, której zawartość procentowa została przedstawiona poniżej. Wiedząc, że reakcja odbywała się w temperaturze 300 K, wyznaczyć względne różnice energii potencjalnej dla otrzymanych produktów. Degeneracja w pozycji orto i meta wynosi 2, natomiast w pozycji para 1.



Rozwiązanie. Z podanych zawartości procentowych produktów można wyliczyć ich ułamki molowe otrzymując $x_o = 0,30$, $x_m = 0,01$, $x_p = 0,69$. Przyjmując formę para jako odniesienie, możemy następnie zastosować prawo rozkładu Boltzmannna do obliczenia różnicy energii pomiędzy formą orto i para ($\Delta E_{o-p} = E_o - E_p$) oraz meta i para ($\Delta E_{m-p} = E_m - E_p$).

$$\frac{x_o}{x_p} = \frac{g_o}{g_p} \exp\left(-\frac{\Delta E_{o-p}}{RT}\right)$$

$$\Delta E_{o-p} = -RT \ln \frac{g_p x_o}{g_o x_p} = -8,3145 \times 298 \times \ln \frac{1 \times 0,3}{2 \times 0,69} = 3806 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 0,91 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E_{m-p} = -RT \ln \frac{g_p x_m}{g_m x_p} = -8,3145 \times 298 \times \ln \frac{1 \times 0,01}{2 \times 0,69} = 12290 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = 2,94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

Stąd można również obliczyć różnicę energii pomiędzy formą orto i formą meta, $\Delta E_{m-o} = \Delta E_{m-p} - \Delta E_{o-p} = 2,94 - 0,91 = 2,01$ kcal/mol.

Przykład 4

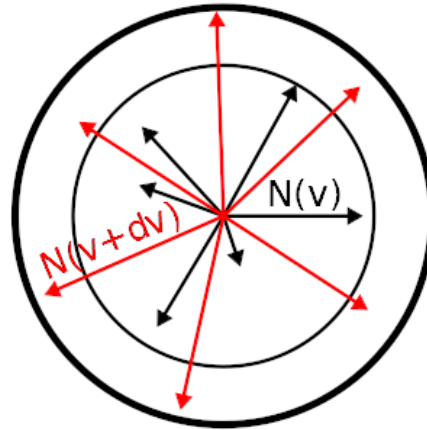
Wyprowadzić prawo rozkładu Maxwella-Boltzmannna, określające rozkład gęstości prawdopodobieństwa cząsteczek gazu doskonałego w zależności od całkowitej prędkości v (inaczej: od długości wektora prędkości).

Rozwiązanie. Energia pojedynczej cząstki gazu doskonałego jest energią kinetyczną. Jeżeli prędkości w kierunku x , y i z wynoszą odpowiednio v_x , v_y i v_z a masa cząstki wynosi m to jej energia kinetyczna dana jest wzorem

$$E_k = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = \frac{1}{2}mv^2$$

$$v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$

Z powyższego wzoru wynika, że energia kinetyczna zależy tylko od całkowitej prędkości v tak a nie zależy od kierunku wektora prędkości. Należy zatem określić ile stanów o określonej całkowitej prędkości odpowiada przedziałowi od v do $v+dv$. Ilość tych stanów jest proporcjonalna do objętości sferycznej skorupy o promieniu v i grubości dv albo do objętości skórki pomarańczy. Ilustracją tego jest poniższy rysunek, na którym czarne wektory oznaczają wektory prędkości o długości nie większej niż v a czerwone o długości nie większej niż dv ; ich „ilości” wynoszą odpowiednio $N(v)$ i $N(v+dv)$ a różnica $dN = N(v+dv) - N(v)$ jest właśnie ilością wektorów prędkości o długości zawartej od v do $v+dv$.



Uwaga! Formalnie zarówno $N(v)$ jak i $N(v + dv)$ są nieskończone więc takie rozważania nie są do końca ściśle. Dokładniejsze rozważania polegają na użyciu jacobianu przekształcenia ze współrzędnych kartezjańskich do sferycznych i wycałkowaniu po kącie zenitalnym θ i azymutalnym ϕ . Odpowiednie wyrowadzenia można znaleźć w rozdziale 5.4 II tomu podręcznika *W. Krywicki, L. Włodarski „Analiza matematycznej w zadaniach”*.

Zatem degeneracja energii przy dla prędkości v jest równa powierzchni skorypy pomnożonej przez jej grubość.

$$g(v) = 4\pi v^2 dv$$

Stąd prawdopodobieństwo znalezienia cząstki przedziale prędkości od v do $v + dv$ jest równe

$$P(v)dv = \frac{1}{Q} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

gdzie Q jest sumą statystyczną albo inaczej czynnikiem normalizującym prawdopodobieństwo. Pozostaje wyliczyć Q .

$$Q = 4\pi \int_0^{\infty} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Aby obliczyć powyższą całkę zauważmy, że całka

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx$$

gdzie w naszym przypadku

$$a = \frac{m}{2k_B T}$$

jest pochodną całki z funkcji Gaussa (funkcji błędu) względem parametru a ze znakiem minus.

$$\frac{d}{da} \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = - \int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx$$

Jeżeli całkowanie odbywa się w granicach $\pm\infty$ to całka występująca po prawej stronie nazwa się *całką Poissona*, *całką Laplace'a* lub *całką Gaussa*. Wyraża się ona wzorem podanym poniżej, którego wyprowadzenie można znaleźć w *W. Krywicki, L. Włodarski, „Analiza matematyczna w zadaniach”, tom II, rozdz. 4.5*. W naszym przypadku całkujemy tylko po połowie dziedzinie a ponieważ funkcja podcałkowa jest symetryczna, całka jest równa połowie całki Gaussa.

$$\int_0^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Zatem

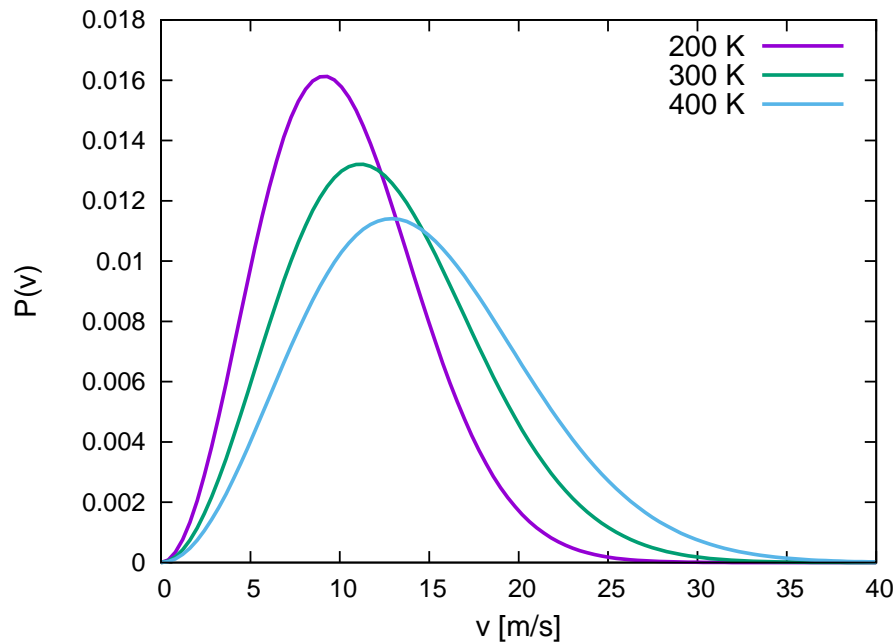
$$-\frac{d}{da} \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = -\frac{d}{da} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$$

co daje następujące wyrażenie na sumę statystyczną i na rozkład gęstości prawdopodobieństwa

$$Q = \sqrt{\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^3}$$

$$P(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv$$

Wykresy gęstości rozkładu gęstości prawdopodobieństwa od całkowitej prędkości dla gazu złożonego z atomów argonu w różnych temperaturach są pokazane na poniższym rysunku.



6.3 Zadania

Zadanie 1

Pewna pochodna antrachinonu (AQ) interkaluje (wiąże się) z makromolekułami DNA, z których każda posiada 10 miejsc wiążących typu I i 40 miejsc wiążących typu II. Inaczej mówiąc, degeneracja stanu związanego I wynosi $g_I = 10$ a stanu związanego II wynosi $g_{II} = 40$. Wiedząc, że różnica pomiędzy energią wiązania AQ z miejscem II a miejscem I wynosi $\Delta E = E_{AQ(II)} - E_{AQ(I)} = 0,597$ kcal/mol obliczyć ułamek molowy AQ związanego w miejscu wiążącym II w temperaturze $t = 20^\circ C$.

Odpowiedź: Ułamek molowy $x_{AQ(II)} = 0,59$

Zadanie 2

Pewna pochodna akrydyny (AK) interkaluje (wiąże się) z makromolekułami DNA, z których każda posiada 10 miejsc wiążących typu I i 30 miejsc wiążących typu II. Inaczej mówiąc, degeneracja stanu związanego I wynosi $g_I = 10$ a stanu związanego II wynosi $g_{II} = 30$. Wiedząc, że ułamek molowy AK związanej w miejscu wiążącym I w temperaturze $t = 30^\circ C$ wynosi $x_{AK(I)} = 0,80$ obliczyć różnicę energii wiązania AK przez miejsca wiążące typu I i II.

Odpowiedź: Różnica energii $\Delta E = 1,50$ kcal/mol.

Zadanie 3

2-chloroetanol w dimetylosulfotlenku (DMSO) występuje w konformacji naprzemianległej (t) oraz skośnej (g), przy czym geometryczne prawdopodobieństwo konformacji skośnej jest dwa razy większe niż konformacji naprzemianległej; inaczej mówiąc degeneracje stanów g i t wynoszą odpowiednio $g_g = 2$, $g_t = 1$. W temperaturze $t = 25^\circ\text{C}$ stosunek ułamka molowego konformacji skośnej do konformacji naprzemianległej wynosi $x_g/x_t = 10$.

a) Obliczyć różnicę energii pomiędzy konformacją skośną a naprzemianległą ($\Delta E = E_t - E_g$).

Odpowiedź: Różnica energii $\Delta E = 0,95$ kcal/mol.

b) Wyprowadzić wzór na zależność ułamka molowego konformacji naprzemianległej od temperatury.

Odpowiedź:

$$x_t(T) = \frac{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)} = \frac{\frac{1}{2} \exp\left(-\frac{480}{T}\right)}{1 + \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{480}{T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{480}{T}\right)}{2 + \exp\left(-\frac{480}{T}\right)}$$

Zadanie 4

Ułamek molowy niskospinowego kompleksu $\text{Ni(II)MePy(BZ)}_2(t\text{Buacac})$ (degeneracja $g = 1$) wynosi $x_n = 0,2$ w temperaturze $T=300$ K. Obliczyć różnicę energii między kompleksem wysokospinowym (degeneracja $g = 3$) a kompleksem niskospinowym, $\Delta E = E_w - E_n$.

Odpowiedź: Różnica energii $\Delta E = -0,42$ kcal/mol.

Zadanie 5

Jaka musi być temperatura aby 1% tlenu cząsteczkowego znalazł się w stanie singletowym? Różnica energii między stanem singletowym ($^1\Delta_g$) a podstawowym stanem trypletowym ($^3\Sigma_g$) wynosi $\Delta E = 21$ kcal/mol a degeneracje tych stanów wynoszą odpowiednio $g_0 = 3$ (stan podstawowy trypletowy) i $g_1 = 1$ (stan wzbudzony singletowy).

Odpowiedź: $T = 3022$ K.

Zadanie 6

Zmodyfikować wyprowadzenie rozkładu Maxwella-Boltzmannna z przykładu 4 tak aby gęstość prawdopodobieństwa była wyrażona w funkcji nie prędkości ale (a) całkowitego pędu (długości wektora pędu) cząstki i (b) energii kinetycznej

cząstki gazu doskonałego. Uwaga! Należy zwrócić uwagę jak będzie się wtedy wyrażała gęstość stanów o danym pędzie lub energii i odpowiednio zmodyfikować równanie, co również będzie wymagało modyfikacji lub ponownego wyprowadzenia wzoru na sumę statystyczną (Q). Pęd oraz energia kinetyczna w funkcji pędu wyrażają się następującymi wzorami:

$$\mathbf{p} = m\mathbf{v}$$
$$p = m\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$$
$$E_k = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

Zadanie 7*

Wyprowadzić wzór na gęstość prawdopodobieństwa znalezienia się oscylatora harmonicznego charakteryzującego się masą zredukowaną μ oraz stałą siłową k w zależności od współrzędnej normalnej x i pędu p . Energia oscylatora wyraża się wzorem

$$E = E_k + E_p = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2}kx^2$$

Rozdział 7

Wartości średnie w zespole kanonicznym i ich związek z wielkościami termodynamicznymi

Literatura:

1. K. Gumiński, „Termodynamika”, rozdz. 3
2. N. A. Smirnowa, „Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej”, rozdz. 3.9

7.1 Wstęp teoretyczny

W tej części zajęć będziemy rozważać głównie *zespół kanoniczny*, w którym określona jest liczba cząstek (N), temperatura (T) i objętość (V) natomiast takie wielkości jak ciśnienie (p), energia wewnętrzna (U), entropia (S), energia swobodna (F) i potencjał chemiczny (μ) są wielkościami pochodnymi. Zakłada się, że w stanie równowagi termodynamicznej wielkości te są równe odpowiednim wartościom średnim dla zespołu kanonicznego, obliczonymi w oparciu o prawo rozkładu Boltzmanna. W dalszej części kursu będziemy zajmować się wyłącznie układami pozostającymi w stanie równowagi.

Na początek podane zostanie krótkie przypomnienie podstawowych pojęć termodynamiki. Przystępny i wyczerpujący opis tego tematu znajduje się w rozdziale 3 pierwszej z podanych na początku pozycji literaturowych.

Aby opisać układ używamy *zmiennych stanu*, którymi zwykle są temperatura (T), entropia (S), objętość (V) i ciśnienie (p). Iloczyny pierwszej i drugiej (TS) oraz trzeciej i czwartej z nich (pV) mają wymiar energii i nazywa się je *zmiennymi sprzężonymi*. Do tego kanonicznego zestawu należy jeszcze dodać liczbę

cząstek (N) lub ilość moli (n) albo, w przypadku układów wieloskładnikowych, liczby czy też ilości moli poszczególnych rodzajów cząstek. W dalszej części kursu przekonamy się, że zmiennymi stanu mogą być też energia (E) i potencjał chemiczny (μ).

Z podanego zestawu zmiennych nieoczywista jest jedynie entropia. Została ona wprowadzona przez von Clausiusa jako „zawartość transformacji” (*Verwaltungsinhalt*), co w języku starogreckim brzmiałoby $\varepsilon\nu\tau\rho\pi\acute{\eta}$ (czytaj: *entropie*). Jej elementarną definicją jest elementarny przyrost ciepła podzielony przez temperaturę pod warunkiem, że przemiana jest przemianą odwracalną.

$$dS = \frac{Q_{el}^{odwr}}{T} = \frac{DQ}{T}$$

Dokładne rozważania na temat entropii można znaleźć w pierwszej z podanych pozycji literaturowych.

Rodzaj układu określają zmienne stanu, które go kontrolują. W chemii fizycznej rozróżniliśmy głównie układy pozostające w stałej objętości (układy izochoryczne) i pod stałym ciśnieniem (układy izobaryczne). Dodatkowo określona była temperatura, co daje układ odpowiednio izotermiczno-izochoryczny i izotermiczno-izobaryczny. Innym rodzajem układu jest układ adiabatyczny, który jest kompletnie izolowany od otoczenia, czyli pozostaje w stałej objętości i posiada stałą energię. Ta klasyfikacja w przybliżeniu przenosi się na układy rozpatrywane w mechanice statystycznej; w szczególności układ izotermiczno-izochoryczny odpowiada zespołowi kanonicznemu. Zestawienie zespołów statystycznych jest podane w poniższej tabeli.

Rodzaj zespołu	Układ fizyczny	Zmienne stanu
Mikrokanoniczny	Adiabatyczny	N, V, E
Kanoniczny	Izotermiczno-izochoryczny	N, V, T
	Izotermiczno-izobaryczny	N, p, T
Wielki zespół kanoniczny	Układ otwarty	μ, V, T

Zmienne stanu danego układu są zmiennymi, przy pomocy których są określone *funkcje stanu*. Funkcjami stanu są energia wewnętrzna (U , którą oznacza się również przez E), entalpia (H), energia swobodna (F) oraz entalpia swobodna, zwana w literaturze anglosaskiej prawie wyłącznie energią swobodną Gibbsa (G). Dwie ostatnie wielkości są również określane mianem *potencjałów termodynamicznych*. Entropia może być traktowana albo jako zmienna albo jako funkcja stanu. Związki między nimi podają poniższe równania.

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

Bardzo ważnymi związkami są zależności między pochodnymi funkcji stanu a zmiennymi stanu. Dla każdej funkcji stanu można wybrać parę zmiennych

naturalnych, tj. takich że, w stanie równowagi termodynamicznej, pierwsze pochodne względem tych zmiennych są innymi zmiennymi stanu. Dla energii wewnętrznej zmiennymi naturalnymi są objętość i entropia, dla entalpii ciśnienie i entropia, dla energii swobodnej objętość i temperatura a dla entalpii swobodnej ciśnienie i temperatura. Zależności te mają postać:

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

Powyższe reguły można zapamiętać korzystając z *kwadratu Guggenheima*, w narożach którego są zmienne stanu a pośrodku wklęsłych boków funkcje stanu, dla których sąsiadujące zmienne są zmiennymi naturalnymi. Kwadrat ten jest więc formalnie „kwadratem krzywoliniowym”. Idąc w kierunku zmiennej, otrzymujemy pochodną po przeciwnej stronie przekątnej kwadratu. Jeżeli zmienna będąca pochodną znajduje się na górze to znak pochodnej jest ujemny, w przeciwnym przypadku dodatni.

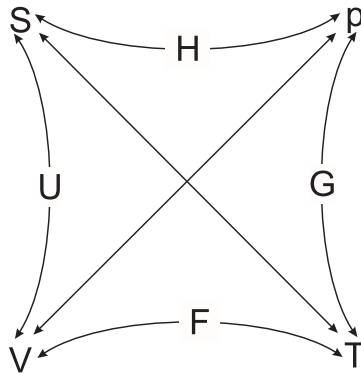


Diagram jest łatwy do zapamiętania jako zdanie: **V**icekonsul **U**rugwaju **S**tary **H**rabia **P**afnucy **G**ryzł **T**warde **F**istaszki. Na szczęście śmiech w nauce jest dopuszczalny a nie jest traktowany jako *crimen laesae maiestatis*. Nie wydaje się również, żeby jakiś Urugwajczyk poczuł się tym tekstem obrażony.

Energia wewnętrzna i ciśnienie są prostymi średnimi względem zespołu kanonicznego. Uwzględniając degenerację, dla zespołu kanonicznego dostajemy:

$$U \equiv \langle E \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z g_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

$$p = \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z -g_i \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V} \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

gdzie ϵ_i jest energią i -tego stanu, g_i jest jego degeneracją a Q jest sumą statystyczną zespołu kanonicznego; dla zespołu kanonicznego jest ona funkcją liczby cząstek, temperatury i objętości.

$$Q = Q(N, V, T) = \sum_{i=1}^Z g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

Jak pokazano na wykładzie, wielkości te można wyrazić poprzez pochodne sumy statystycznej, względem odpowiednio temperatury i objętości. Podobnie, przez sumę statystyczną wyraża się energia swobodna, entropia i potencjał chemiczny, co pokazuje poniższe zestawienie.

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V}$$

$$F = -k_B T \ln Q$$

$$\mu = - \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_V = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V, T}$$

$$S = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} + k_B \ln Q = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T}$$

Wielkość $\ln Q$ nazywa się *funkcją charakterystyczną* zespołu kanonicznego. Jak pokazują powyższe równania, znajomość jej zależności od liczby cząstek, temperatury i objętości umożliwia obliczenie funkcji stanu oraz zmiennych stanu zależnych od temperatury i objętości. Należy również zwrócić uwagę, że jeżeli operujemy wielkościami w przeliczeniu na 1 mol cząstek, stałą Boltzmanna (k_B) zastępujemy przez stałą gazową (R) a liczbę cząstek zastępujemy przez liczbę moli (n).

7.2 Przykłady

Przykład 1

Wykazać, że w w danej temperaturze ciepło właściwe (pojemność cieplna) w stałej objętości (C_V) jednorodnego gazu jest niezależne od jego objętości.

Rozwiązanie: W celu wykazania, że pojemność cieplna jest niezależna od jego objętości, należy udowodnić, że

$$\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_T = 0$$

W przypadku rozwiązywania tego typu zadań ogólna strategia polega na sprowadzeniu rozwiązania zadania do poszukiwania odpowiedniej zależności między funkcjami stanu i zmiennymi stanu. Można wyjść wprost z definicji pojemności cieplnej jako pochodnej energii wewnętrznej względem temperatury oraz z podanego na wykładzie wzoru na pochodną energii wewnętrznej względem objętości jednak prostszym sposobem uzyskania pochodnej pojemności cieplnej względem objętości będzie skorzystanie z jej związku z entropią. Z definicji entropii mamy

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT$$

skąd wprost wynika, że pochodna entropii względem temperatury jest równa pojemności cieplnej podzielonej przez temperaturę.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}$$

a zatem aby wykazać, że pojemność cieplna gazu jest niezależna od objętości należy wykazać, że pochodna entropii gazu względem objętości jest równa zeru.

Korzystając z kwadratu Guggenheima dostajemy

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

Obliczając drugie pochodne mieszane energii swobodnej względem temperatury i objętości z obu równań otrzymujemy

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

Ponieważ zgodnie z twierdzeniem Schwartz'a te pochodne muszą być sobie równe, dostajemy związek pomiędzy pochodną entropii względem objętości a pochodną ciśnienia względem temperatury zwany formułą Maxwella.

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

Stąd

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right]_T = T \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right]_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$$

Następnie różniczkując dwukrotnie względem temperatury obie strony równania van der Waalsa, które jest ogólnym równaniem stanu gazu wiążącym ciśnienie, temperaturę i objętość gazu

$$\left(p + \frac{aN^2}{V^2} \right) \left(\frac{V}{N} - b \right) = k_B T$$

w którym parametry a i b są stałymi charakterystycznymi dla danego gazu dostajemy

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0$$

a zatem

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = 0$$

co było do udowodnienia. Należy zwrócić uwagę, że zostało tutaj użyte ogólne równanie stanu gazu (związek między jego parametrami stanu) a nie specyficzne wyrażenie na energię gazu, które jest zależne od przyjętego modelu (np. że gaz jest gazem doskonałym).

Przykład 2

Dany jest układ, który składa się z trzech stanów o wartościach energii oraz degeneracjach tych stanów podanych w poniższej tabeli. Obliczyć sumę statystyczną, energię swobodną oraz średnią energię układu w $T=298$ K.

Numer stanu	Energia [kcal/mol]	Degeneracja (g)
1	0,0	1
2	1,0	3
3	3,0	5

W pierwszym kroku policzona zostanie suma statystyczna, która jest niezbędna do wykonania dalszych obliczeń. Wyraża się ona następująco.

$$Q = \sum_{i=1}^3 g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{RT}\right)$$

$$= 1 \times \exp\left(-\frac{0 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) + 3 \times \exp\left(-\frac{1 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) + 5 \times \exp\left(-\frac{3 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right)$$

$$Q = 1 + 0,5543 + 0,0315 = 1,5858$$

Korzystając z obliczonej sumy statystycznej możemy przystąpić do obliczenia pozostałych wielkości: energii swobodnej oraz energii wewnętrznej tego układu.

$$F = -RT \ln Q = -8,3145 \times 298 \times \ln 1,5858 = -1142,44 \text{ J/mol} = -0,27 \text{ kcal/mol}$$

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^3 g_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{RT}\right) = \\ &= \frac{1}{1,5858} \left[1 \times 0 \times \exp\left(-\frac{0 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) + 3 \times 1 \times \exp\left(-\frac{1 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) \right. \\ &\quad \left. + 5 \times 3 \times \exp\left(-\frac{3 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) \right] = \\ &= \frac{0 + 0,5543 + 0,0945}{1,5858} = \frac{0,6488}{1,5858} = 0,41 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

Przykład 3

Suma statystyczna gazu doskonałego składającego się z N atomów o masie m każdy i zamkniętego w naczyniu sprężonym z termstatem w przybliżeniu wysokotemperaturowym wyraża się poniższym wzorem.

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N$$

Obliczyć energię swobodną, energię wewnętrzną, ciśnienie oraz potencjał chemiczny tego gazu.

Rozwiązanie: Najpierw przybliżamy silnię wzorem Stirlinga:

$$N! \approx N^N e^{-N} = \left(\frac{N}{e} \right)^N$$

Wtedy suma statystyczna wyraża się następującym wzorem:

$$Q = \left(\frac{e}{N} \right)^N \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N$$

Logarytm naturalny sumy statystycznej (funkcja charakterystyczna ze-współu kanonicznego), z którego można obliczyć wielkości termodynamiczne (patrz „Wstęp Teoretyczny”) wyraża się następującym wzorem, w którym oddzielnie pogrupowano wielkości stałe a oddzielnie zmienne stanu.

$$\begin{aligned}\ln Q &= \ln \left(\frac{e}{N} \right)^N + \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} + \ln V^N = \\ &= N \ln \left(\frac{e}{N} \right) + \frac{3N}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + N \ln V = \\ &= N \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 + \ln T + \ln V - \ln N \right]\end{aligned}$$

Mając uporządkowane wyrażenie na logarytm sumy statystycznej, możemy przystąpić do wyprowadzania poszczególnych wielkości. W pierwszym kroku wprowadzimy wyrażenie na energię swobodną.

$$\begin{aligned}F &= -k_B T \ln Q = -k_B T N \left[\frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 + \ln V - \ln N \right] \\ &= -N k_B T \left[\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 + \frac{3}{2} \ln T \right] + N k_B T \ln \frac{N}{V}\end{aligned}$$

Energię wewnętrzną uzyskujemy obliczając pochodną funkcji charakterystycznej względem temperatury:

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) = k_B T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2} N \ln T \right) = k_B T^2 \frac{3N}{2T} = \frac{3}{2} N k_B T$$

Następną wielkością, jaka zostanie wyprowadzona będzie ciśnienie.

$$\begin{aligned}p &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) \\ p &= k_B T \left(\frac{\partial}{\partial V} N \ln V \right) \\ p &= k_B T \frac{N}{V} \\ pV &= N k_B T\end{aligned}$$

Jeżeli zauważymy, że $N = nN_A$ a $k_B = R/N_A$, gdzie n jest liczbą moli gazu, to równanie przechodzi w znaną postać równania stanu gazu doskonałego, czyli równania Clapeyrona.

$$pV = nRT$$

Ostatnią wielkością jaka pozostała jest potencjał chemiczny.

$$\begin{aligned}
\mu &= \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \left(-Nk_B T \left(\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) - \frac{3}{2} \ln T \right) + 1 + \frac{\partial}{\partial N} [Nk_B T (\ln N - \ln V)] \\
&= -k_B T \left(\frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right) + 1 + \frac{3}{2} \ln T \right) + N [k_B T \ln N + k_B T (\ln N + 1)] - k_B T \ln V \\
&= -\frac{3}{2} k_B T \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + k_B T \ln \frac{N}{V}
\end{aligned}$$

Jeżeli zdefiniujemy standardowy potencjał chemiczny jako

$$\mu^\circ(T) = -\frac{3}{2} k_B T \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)$$

a stężenie gazu (wyrażone w liczbie cząstek gazu na jednostkę objętości jako

$$C = \frac{N}{V}$$

to powyższy wzór przechodzi w dobrze znane z chemii fizycznej wyrażenie na zależność potencjału chemicznego jednorodnego gazu doskonałego lub jednorodnego roztworu doskonałego od stężenia z tą różnicą, że występuje w nim stała Boltzmann zamiast stałej gazowej. Klasyczne wyrażenie można uzyskać różniczkując energię swobodną względem liczby moli gazu n a nie liczby jego cząstek N .

$$\mu = \mu^\circ(T) + k_B T \ln C$$

7.3 Zadania

Zadanie 1

Obliczyć pracę odwracalną wykonaną przez gaz doskonały w temperaturze T , gdy zwiększa on swoją objętość z V_1 do V_2 .

- Udowodnić, że wykonana w tych warunkach praca jest równa zmianie energii swobodnej gazu.
- Określić zmianę energii wewnętrznej gazu.

Odpowiedź:

$$W = \Delta F = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Energia wewnętrzna gazu pozostanie stała.

Zadanie 2

Pewien układ ma dwa poziomy energetyczne o energiach 0 i $\epsilon > 0$. Wyprowadzić wzory na energię swobodną oraz średnią energię tego układu w zależności od temperatury zredukowanej $T^* = RT/\epsilon$. Następnie zmodyfikować powyższe wzory zakładając, że poziom wzbudzony posiada degenerację $g > 1$. Do jakiej wartości będzie dążyła energia układu w wysokich temperaturach, jeżeli g stanie się bardzo duże?

To zadanie odpowiada wyprowadzeniu modelu dwustanowego w zależności pojemności cieplnej od temperatury dla przejścia fazowego od białka natywnego do zdenaturowanego (N.V. Prahbu, K.A. Sharp, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 2005, 56, 521-548)

Zadanie 3

Różnica energii pomiędzy niskospinowym kompleksem Fe(II)tpy₃, gdzie tpy oznacza cząsteczkę tripirydylu (n; degeneracja $g = 1$) a kompleksem wysokospinowym (w; degeneracja $g = 5$) wynosi $\Delta\epsilon = \epsilon_w - \epsilon_n = 5,8$ kcal/mol. Obliczyć wkłady do energii wewnętrznej, energii swobodnej oraz entropii tego układu w temperaturze $t = 90^\circ\text{C}$, pochodzące od przejścia między kompleksem wysoko- i niskospinowym.

Odpowiedź: $E = 39,03$ J/mol, $F = -4,86$ J/mol, $S = 0,1209$ J/(mol×K).

Zadanie 4

Suma statystyczna pewnego układu N cząstek w temperaturze T i posiadającego objętość V wyraża się następującym wzorem, w którym B jest pewną stałą.

$$Q = (BT)^{\frac{5N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N$$

Wyprowadzić wyrażenia na energię wewnętrzną, entropię i potencjał chemiczny tego układu.

Odpowiedź:

$$U = \frac{5}{2} N k_B T$$

$$S = \frac{5}{2} N k_B + N k_B \left(\frac{5}{2} \ln(BT) - \ln \frac{N}{V} + 1 \right)$$

$$\mu = -\frac{5}{2} k_B T \ln(BT) + k_B T \ln \frac{N}{V}$$

Zadanie 5

Suma statystyczna układów oscylatorów harmoniczych jest dana poniższym wzorem.

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right]^N$$

Wyprowadzić wzory na energię wewnętrzną tego układu.

Odpowiedź:

$$U = \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}$$

Zadanie 6*

Jak wpłynie dodanie stałej wartości Δ do energii każdego stanu na energię wewnętrzną, energię swobodną i entropię?

Odpowiedź: Energia i energia swobodna zmieniają się o Δ , entropia pozostanie bez zmian.

Zadanie 7*

Obliczyć sumę statystyczną i energię wewnętrzną układu oscylatorów harmoniczych o wspólnej częstości podstawowej ν wykresy tych wielkości w funkcji temperatury charakterystycznej oscylatora $\Theta_{osc} = h\nu/k_B$. Energia oscylatora mającego częstość podstawową ν jest dana poniższym wzorem.

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

To zadanie odpowiada wyprowadzeniu modelu oscylatora harmonicznego zależności pojemności cieplnej od temperatury dla przejścia fazowego od białka natywnego do zdenaturowanego (N.V. Prahbu, K.A. Sharp, Annu. Rev. Phys. Chem., 2005, 56, 521-548).

Odpowiedź:

$$Q = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)}$$
$$E = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} = \frac{k_B \Theta_\nu}{2} + \frac{k_B \Theta_\nu}{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1}$$

Rozdział 8

Fluktuacje w zespołach statystycznych i ich związek z wielkościami termodynamicznymi

Literatura:

1. K. Gumiński, „Termodynamika”, rozdz. 3
2. N. A. Smirnowa, „Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej”, rozdz. 3.9

8.1 Wstęp teoretyczny

Poprzednio rozważaliśmy wartości średnie w zespole kanonicznym oraz ich związek z wielkościami termodynamicznymi. Pojęcie wartości średniej jest dobrze ugruntowane w naukach przyrodniczych. Średnia danej wielkości ma sens najbardziej wiarygodnego przybliżenia jej wartości „prawdziwej”, określonej na podstawie powtarzania doświadczenia, najlepiej przez niezależne laboratoria. Jednak to nie wystarczy; potrzebujemy jeszcze określić wiarygodność danej wielkości, której miarą jest zwykle odchylenie standardowe. Jeżeli wykonamy n pomiarów wielkości x , otrzymując wartości x_1, x_2, \dots, x_n to średnia (\bar{x}) i odchylenie standardowe (σ_x) są odpowiednio równe:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad \sigma_x = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n(n-1)} \left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]$$

Wartość σ_x określa średnie odchylenie pojedynczej wartości x od wartości średniej \bar{x} . Kwadrat odchylenia standardowego σ_x^2 nazywa się *wariancją* wielkości x . Należy zwrócić uwagę, że niepewność (odchylenie standardowe) wartości średniej otrzymuje się dzieląc σ_x przez pierwiastek z liczby pomiarów

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_x}{\sqrt{n}}$$

Okazuje się, że wariacje lub, inaczej, *fluktuacje* wartości średnich mają również znaczenie w mechanice statystycznej i są związane z wielkościami termodynamicznymi. Wariancja energii jest związana z pojemnością cieplną a wariancja gęstości jest związana ze ściśliwością.

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z g_i (\epsilon_i - \bar{E})^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \\ &= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z g_i \epsilon_i^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) - \left[\frac{1}{Q} \sum_{i=1}^Z g_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right) \right]^2 = k_B T^2 \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = k_B T^2 C_V \\ C_V &= \frac{1}{k_B T^2} \sigma_E^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\sigma_N}{N}\right)^2 &= \left(\frac{\sigma_p}{p}\right)^2 = \frac{k_b T \kappa}{V} \\ \kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right) \end{aligned}$$

8.2 Przykłady

Przykład 1

Dany jest układ, który składa się z trzech stanów o wartościach energii oraz degeneracjach tych stanów podanych w poniższej tabeli. Obliczyć pojemność cieplną tego układu.

Numer stanu	Energia [kcal/mol]	Degeneracja (g)
1	0,0	1
2	1,0	3
3	3,0	5

Rozwiązanie. Podobnie jak w analogicznym zadaniu z poprzedniego ćwiczenia, obliczamy sumę statystyczną i energię średnią.

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_{i=1}^3 g_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{RT}\right) \\
 &= 1 \times \exp\left(-\frac{0 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) + 3 \times \exp\left(-\frac{1 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) \\
 &+ 5 \times \exp\left(-\frac{3 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) = 1 + 0,5543 + 0,0315 = 1,5858 \\
 E &= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^3 g_i \epsilon_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{RT}\right) = \\
 &\frac{1}{1,5858} \left[1 \times 0 \times \exp\left(-\frac{0 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) + 3 \times 1 \times \exp\left(-\frac{1 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) \right. \\
 &\quad \left. + 5 \times 3 \times \exp\left(-\frac{3 \times 4184}{8,3145 \times 298}\right) \right] = \\
 &\frac{0 + 0,5543 + 0,0946}{1,5858} = \frac{0,6488}{1,5858} = 0,4092 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Następnie obliczamy średni kwadrat energii oraz wariancję energii i w końcu pojemność cieplną:

$$\begin{aligned}
 \overline{E^2} &= \frac{1}{Q} \sum_{i=1}^3 g_i \epsilon_i^2 \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{RT}\right) = \\
 &\frac{0 + 0,5543 + 0,2835}{1,5858} = 0,5283 \text{ (kcal/mol)}^2 \\
 \sigma_E^2 &= \overline{E^2} - \overline{E}^2 = 0,5283 - 0,4092^2 = 0,3609 \text{ (kcal/mol)}^2 \\
 C_V &= \frac{\sigma_E^2}{RT^2} = \frac{0,3609}{1,9872 \times 10^{-3} \times 298^2} = 2,05 \times 10^{-3} \text{ kcal/(mol} \times \text{K)}
 \end{aligned}$$

Zauważmy, że stała gazowa jest tutaj wyrażona w kcal/(mol×K), $R = 1,9872 \times 10^{-3}$ kcal/(mol×K).

Przykład 3

Suma statystyczna gazu doskonałego składającego się z N atomów o masie m każdy i zamkniętego w naczyniu sprężonym z termstatem w przybliżeniu wysokotemperaturowym wyraża się poniższym wzorem.

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} V^N$$

Obliczyć pojemność cieplną oraz ściśliwość tego gazu.

Rozwiązanie: W czasie poprzedniego ćwiczenia wyprowadziliśmy z Q wzory na energię gazu oraz równanie Clapeyrona:

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$pV = N k_B T$$

Zatem:

$$C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{3}{2} N k_B$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} = \frac{N k_B T}{V p^2} = \frac{1}{p}$$

8.3 Zadania

Zadanie 1

Pewien układ ma dwa poziomy energetyczne o energiach 0 i degeneracji $g = 1$ oraz $\epsilon > 0$ o degeneracji $g > 1$. Wyprowadzić wzory na pojemność cieplną tego układu w zależności od temperatury zredukowanej $T^* = RT/\epsilon$. Pojemność cieplną wyrazić w jednostkach stałej gazowej (R). Narysować wykres pojemności cieplnej w zależności od temperatury zredukowanej dla $g = 1$ oraz $g = 10$. Następnie wyprowadzić wzory na prawdopodobieństwo znalezienia się układu na tych dwóch poziomach w zależności od temperatury i porównać wykresy prawdopodobieństw z wykresami pojemności cieplnej.

Odpowiedź:

$$C_V = \frac{g \epsilon^2 \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right)}{RT^2 \left[1 + g \exp\left(-\frac{\epsilon}{RT}\right)\right]^2}$$

C_V wyrażona w jednostkach stałej gazowej i poprzez temperaturę zredukowaną:

$$C_V^* = \frac{g \exp\left(-\frac{1}{T^*}\right)}{T^{*2} \left[1 + g \exp\left(-\frac{1}{T^*}\right)\right]^2}$$

Zadanie 2

Suma statystyczna pewnego układu N cząstek w temperaturze T i posiadającego objętość V wyraża się następującym wzorem, w którym B jest pewną stałą.

$$Q = (BT)^{\frac{5N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N$$

Wyprowadzić wyrażenia na pojemność cieplną tego układu.

Odpowiedź:

$$C_V = \frac{5}{2} N k_B$$

Zadanie 3

Suma statystyczna układów oscylatorów harmonicznycch jest dana poniższym wzorem.

$$Q = \frac{1}{N!} \left[\frac{e^{-\frac{h\nu}{2k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{k_B T}}} \right]^N$$

Wyprowadzić wzory na pojemność cieplną tego układu.

Odpowiedź:

$$C_V = \frac{N(h\nu)^2}{k_B T^2 \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^2}$$

Zadanie 4*

Jak wpłynie dodanie stałej wartości Δ do energii każdego stanu na pojemność cieplną?

Odpowiedź: Pojemność cieplna nie zmieni się.

Rozdział 9

Mechanika statystyczna gazów atomowych i gazów cząsteczek dwuatomowych heterojądrowych

9.1 Wstęp teoretyczny

Gazy atomowe lub cząsteczkowe są układami wielu cząstek. W tym i następnych dwóch działach będziemy rozważać układy jednoskładnikowe. Wówczas, w przybliżeniu wysokotemperaturowym, sumę statystyczną układu N cząstek można zapisać następującym wzorem:

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

gdzie q jest wkładem do sumy statystycznej pochodzącym od jednej cząstki. Czynniki $1/N!$ pojawia się ponieważ przestawienie (permutacja) identycznych cząstek daje taki sam układ a zatem przestawienia nie są odróżnialne podobnie, jak rozważając wszystkie możliwości wyrzucenia kombinacji orłów i reszek w N rzutach liczymy tylko raz sytuację kiedy N razy wypadnie sam orzeł.

9.1.1 Gazy atomowe.

Ponieważ energia atomu jest sumą energii jądrowej, elektronowej i translacyjnej, q jest iloczynem wkładów jądrowego, elektronowego i translacyjnego.

$$\epsilon_{ijk} = \epsilon_{ti} + \epsilon_{ej} + \epsilon_{nk} \quad (9.1)$$

$$q = q_t q_e q_n \quad (9.2)$$

gdzie $\epsilon_{ti}, \epsilon_{ej}$ i ϵ_{nk} oznaczają odpowiednio energię i tego stanu translacyjnego, j tego stanu elektronowego oraz k tego stanu jądrowego a wielkości q są odpowiadającymi im wkładami do sumy statystycznej. Ponieważ jądra atomowe pozostają w stanie podstawowym, można ich energię przyjąć za 0. Wówczas wkład jądrowy do sumy statystycznej jest równy degeneracji podstawowego poziomu jądrowego

$$q_n = \omega_{no}.$$

W przypadku stanów elektronowych, możemy przyjąć energię stanu podstawowego za 0. Jeżeli degeneracje stanu podstawowego i stanów wzbudzonych wynoszą odpowiednio $\omega_{eo}, \omega_{e1}, \dots$ a energie poszczególnych stanów wzbudzonych w stosunku do stanu podstawowego oznaczymy $\Delta\epsilon_1, \Delta\epsilon_2, \dots$, to wkład elektronowy do sumy statystycznej wynosi

$$q_e = \omega_o + \omega_1 \exp(-\beta\Delta\epsilon_1) + \omega_2 \exp(-\beta\Delta\epsilon_2) \dots$$

gdzie $\beta = 1/k_B T$ lub $\beta = 1/RT$ w zależności od tego, czy energia jest wyrażona w przeliczeniu na 1 atom czy na 1 mol atomów.

Prawdopodobieństwo, że atom danego gazu znajdzie się w i тым wzbudzonym stanie elektronowym (lub ułamek molowy atomów gazu w tym stanie wzbudzonym) wynosi

$$P_{ei} = \frac{\omega_{ei} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{ei}}{k_B T}\right)}{q_e}$$

Wkład translacyjny jest w niezbyt niskich temperaturach równy

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

gdzie m jest masą atomu gazu, V jego objętością a h jest stałą Plancka.

Przybliżając $N!$ wzorem Stirlinga

$$N! \approx N^N e^{-N} = \left(\frac{N}{e}\right)^N$$

otrzymujemy

$$Q = Q(N, V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{V e}{N}\right)^N \times \left[\omega_{eo} + \omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots\right]^N \times \omega_{no}^N$$

gdzie wkłady oddzielone znakami mnożenia są odpowiednio wkładem translacyjnym, elektronowym i jądrowym. Ponieważ spin jądrowy nie zmienia się, zwykle przyjmuje się, że $q_n = 1$. Zauważmy, że do wkładu translacyjnego włącza

się również czynnik kombinatoryczny będący przybliżeniem Stirlinga wyrażenia $1/N!$.

Stąd można łatwo wyliczyć energię wewnętrzną i pojemność cieplną

$$U = \frac{3}{2}Nk_B T + N \frac{\Delta\epsilon_1\omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \Delta\epsilon_2\omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots}{\omega_{e0} + \omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots}$$

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + N \frac{\Delta\epsilon_1^2\omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \Delta\epsilon_2^2\omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots}{k_B T^2 \left[\omega_{e0} + \omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots \right]}$$

$$- N \frac{\left[\Delta\epsilon_1\omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \Delta\epsilon_2\omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots \right]^2}{k_B T^2 \left[\omega_{e0} + \omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) + \omega_{e2} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e2}}{k_B T}\right) + \dots \right]^2}$$

Pierwszy wkład do danej wielkości pochodzi od translacji a drugi od wzbudzeń elektronowych. Drugi wkład jest zaniedbywalny w przypadku atomów gazów szlachetnych, będących układami zamkniętopowłokowymi oraz w przypadku większości innych atomów, natomiast w przypadku gazów atomów o niskich energiach wzbudzeń (tlen, fluor, itp.), wkład ten staje się istotny, szczególnie w wyższych temperaturach (zob. przykład 1). Z drugiej strony atomizowany fluor czy tlen są bardzo nietrwałymi układami.

Jeżeli tylko jeden stan wzbudzony atomu ma znaczący udział w sumie statystycznej, wzór na pojemność cieplną upraszcza się do następującej postaci

$$C_V = \frac{3}{2}Nk_B + N \frac{\Delta\epsilon_1^2\omega_{e0}\omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right)}{k_B T^2 \left[\omega_{e0} + \omega_{e1} \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_{e1}}{k_B T}\right) \right]^2}$$

9.1.2 Gazy cząsteczek dwuatomowych heterojądrowych

W przypadku cząsteczek dwuatomowych do wkładów do energii dochodzi jeszcze wkład oscylacyjny i wkład rotacyjny, tak więc energia cząsteczki oraz wkład pojedynczej cząsteczki do sumy statystycznej są dane wzorami

$$\epsilon_{ijklm} = \epsilon_{ti} + \epsilon_{rj} + \epsilon_{\nu k} + \epsilon_{el} + \epsilon_{nm}$$

$$q = q_t q_r q_\nu q_e q_n$$

gdzie ϵ_{ti} , ϵ_{rj} , $\epsilon_{\nu k}$, ϵ_{el} i ϵ_{nm} są składowymi energii pochodzącymi od i tego poziomu translacyjnego, j tego poziomu rotacyjnego, k tego poziomu oscylacyjnego, l tego poziomu elektronowego i m tego poziomu jądrowego a wielkości q są odpowiednimi wkładami do sumy statystycznej. Należy zwrócić uwagę, że wyodrębnienie z q wkładu jądrowego i rotacyjnego jest możliwe jedynie dla cząsteczek niesymetrycznych, np. HCl, CO, NO. Dla cząsteczek symetrycznych,

np. H_2 czy O_2 , wkłady te są sprzężone, ponieważ symetria stanu spinowego jąder musi być komplementarna do symetrii rotacyjnej funkcji falowej. Jeżeli cząsteczka składa się z atomów różnych izotopów tego samego pierwiastka (np. $^1\text{H}^2\text{H}$), jest ona cząsteczką niesymetryczną.

Translacyjny wkład do sumy statystycznej. Wkład ten jest związany z ruchem środka masy cząsteczki i jest identyczny z tym dla gazu atomowego z tym, że we wzorze występują masa całej cząsteczki (suma mas obu jej atomów, $m_1 + m_2$).

$$q_t = \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} V$$

Jądrowy i elektronowy wkład do sumy statystycznej. Jądrowa suma statystyczna jest, podobnie jak w przypadku gazu złożonego z atomów, stała. Stany jądrowe będą istotne dla cząsteczek symetrycznych.

Energia elektronowa jest liczona względem cząsteczki rozdzielonej na atomy i jeżeli cząsteczka występuje tylko w podstawowym stanie elektronowym jest równa energii dysocjacji cząsteczki ze znakiem minus a zatem wkład elektronowy do sumy statystycznej od pojedynczej cząsteczki jest równy iloczynowi degeneracji stanu podstawowego cząsteczki i czynnika boltzmannowskiego dla cząsteczki w minimum energii:

$$\begin{aligned} \epsilon_e &= \epsilon_{e0} = -D_e \\ q_e &= \omega_{e0} \exp\left(\frac{D_e}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Oscylacyjna suma statystyczna. Energia n tego stanu oscylacyjnego jest dana wzorem

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

gdzie ν jest częstością drgań własnych cząsteczki, którą wyliczamy jak podano w części 5. Stany oscylacyjne nie są zdegenerowane a zatem oscylacyjny wkład do sumy statycznej jest równy sumie szeregu geometrycznego:

$$\begin{aligned} q_\nu &= \sum_{n=0}^{\infty} a_0 r^n \\ a_0 &= \exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \\ r &= \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \end{aligned}$$

Stąd

$$q_\nu = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

Jeżeli zdefiniujemy *charakterystyczną temperaturę oscylacji* jako

$$\Theta_\nu = \frac{h\nu}{k_B}$$

to wzór na q_ν przyjmuje prostszą postać

$$q_\nu = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)}$$

Prawdopodobieństwo znalezienia się układu w n -tym stanie oscylacyjnym jest równe

$$P_n = \frac{\exp\left[-\frac{\Theta_\nu\left(n+\frac{1}{2}\right)}{T}\right]}{q_\nu} = \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)\right] \exp\left(-\frac{n\Theta_\nu}{T}\right)$$

Rotacyjna suma statystyczna. Podobnie jak stany oscylacyjne, stany rotacyjne są skwantowane. Energia cząsteczki na J -tym poziomie rotacyjnym jest równa

$$\begin{aligned} \epsilon_J &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \bar{B}J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \\ \bar{B} &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} \\ I &= \mu d^2 \\ \mu &= \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \end{aligned}$$

gdzie I jest momentem bezwładności cząsteczki, względem osi prostopadłej do osi wiązania i przechodzącej przez środek masy cząsteczki, μ jest masą zredukowaną cząsteczki, d jest długością wiązania, \bar{B} jest stałą rotacji a J jest kwantową liczbą rotacji.

Stan rotacyjny o kwantowej liczbie rotacji J posiada degenerację $2J + 1$. Zatem wkład rotacyjny do sumy statystycznej pochodzący od pojedynczej cząsteczki wynosi:

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \exp\left[-\frac{\bar{B}J(J+1)}{k_B T}\right]$$

Dla niezbyt niskich temperatur sumę można zastąpić całką, otrzymując

$$q_r = \frac{T}{\Theta_r}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$$

Wielkość Θ_r jest nazywana *charakterystyczną temperaturą rotacji*. Sprawdzenie na ile dokładne jest powyższe przybliżenie sumy statystycznej dla różnych temperatur jest treścią zadania 6.

Jak wspomniano, powyższy wzór można stosować jedynie dla cząsteczek niesymetrycznych. Dla cząsteczek symetrycznych nie jest możliwe proste wydzielenie wkładów jądrowego i rotacyjnego do sumy statystycznej.

Prawdopodobieństwo, że cząsteczka znajduje się w J tym stanie rotacyjnym jest równe

$$P_J = \frac{(2J+1) \exp\left[-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)\right]}{q_r}$$

Całkowita suma statystyczna, średnia energia i pojemność cieplna gazu cząsteczek dwuatomowych niesymetrycznych. Z powyższych rozważań od razu wynika wzór na sumę statystyczną gazu N cząsteczek heterodwujądrowych.

$$Q = \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{V e}{N} \right)^N \times \left(\frac{T}{\Theta_r} \right)^N \times$$

$$\times \frac{\exp\left(-\frac{N\Theta_\nu}{2T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)\right]^N} \times \omega_{e_0} \exp\left(\frac{N D_e}{k_B T}\right) \times [(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)]^N$$

gdzie S_1 i S_2 są spinem jądrowym odpowiednio pierwszego i drugiego atomu. Ponieważ spiny jądrowe nie zmieniają się zwykle, podobnie jak dla gazu atomów, przyjmuje się konwencję, w której $q_n = 1$. Poszczególne wkłady oddzielone znakiem mnożenia są odpowiednio wkładem translacyjnym, rotacyjnym, oscylacyjnym, elektronowym i jądrowym. Jeżeli zdefiniujemy

$$D_o = D_e - \frac{1}{2} h\nu$$

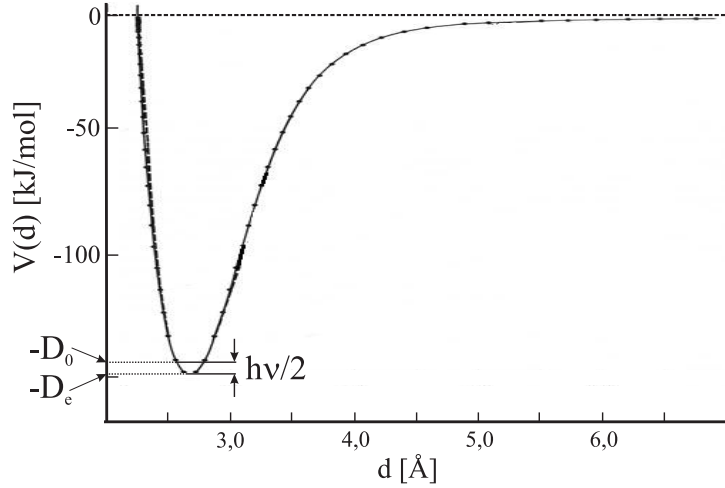
to wyrażenie na Q przyjmie postać

$$Q = \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{V e}{N} \right)^N \times \left(\frac{T}{\Theta_r} \right)^N \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right) \right]^{-N} \times$$

$$\omega_{e_0} \exp\left(\frac{N D_o}{k_B T}\right) \times [(2S_1 + 1)(2S_2 + 1)]^N$$

Wielkość $-D_0$ ma sens najniższej wartości energii jaką może osiągnąć cząsteczka i jest energią potencjalną w minimum podwyższoną o energię drgań zerowych, $\frac{1}{2}h\nu$. Trzeci i czwarty wkład do Q w powyższym wzorze nie są teraz czystym wkładem oscylacyjnym i elektronowym ponieważ czynnik z zerową częstością oscylacji został przeniesiony z wkładu oscylacyjnego do wkładu elektronowego.

Różnicę pomiędzy D_e i D_0 ilustruje poniższy rysunek, na którym przedstawiono eksperymentalną krzywą dysocjacji cząsteczki jodu (wziętą z pracy R.D. Verma, *J. Chem. Phys.*, **3**, 738, 1960), z zaznaczonymi wartościami D_e i D_0 . Różnica pomiędzy ich wartościami wynosi $D_e - D_0 = 1,3$ kJ/mol a zatem jest bardzo mała w porównaniu z energią dysocjacji (D_e), która wynosi 149 kJ/mol.



Energia wewnętrzna oraz pojemność cieplna są dane wzorami

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{5}{2}Nk_B T + \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} - ND_e \\
 &= \frac{5}{2}Nk_B T + \frac{Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} - ND_0 = \frac{5}{2}Nk_B T + \frac{Nk_B \Theta_\nu}{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1} - ND_0 \\
 C_V &= \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B \left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^2} = \\
 &= \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B \left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1\right]^2}
 \end{aligned}$$

W powyższych wzorach wkłady $\frac{5}{2}k_B T$ i $\frac{5}{2}k_B$ odpowiednio do energii i pojemności cieplnej powstały ze zsumowania odpowiednio $\frac{3}{2}k_B T$ i $\frac{2}{2}k_B T$ lub $\frac{3}{2}k_B$

i $\frac{2}{2}k_B$, które odpowiadają odpowiednio wkładom translacyjnym i rotacyjnym. Taki rozkład jest konsekwencją zasady ekwipartycji energii, ponieważ cząsteczka liniowa posiada 3 translacyjne i 2 rotacyjne stopnie swobody a na każdy stopień swobody przypada wkład $\frac{1}{2}k_B T$ energii lub $\frac{1}{2}k_B$ do pojemności cieplnej.

9.2 Przykłady

Przykład 1

Energia wzbudzenia atomu fluoru wynosi $\Delta\epsilon = 0,05$ eV (1 eV = $96490,5$ J/mol = $23,06$ kcal/mol) a degeneracje stanu podstawowego ($^3P_{3/2}$) i wzbudzonego ($^2P_{1/2}$) wynoszą odpowiednio $\omega_0 = 4$ i $\omega_1 = 2$. Jaki ułamek atomów fluoru znajduje się w pierwszym elektronowym stanie wzbudzonym w temperaturze $T = 298$ K a jaki w temperaturze $T = 400$ K?

Rozwiązanie. Przeliczamy energię wzbudzenia na J/mol, otrzymując $0,05 \times 96590,5 = 4830$ J/mol. Następnie obliczamy q_{el} i prawdopodobieństwa przebywania w stanie wzbudzonym (równy liczbowo ułamkom wzbudzonych atomów fluoru) dla obu temperatur. Ponieważ energie są dane w J/mol, używamy stałej gazowej (R).

Dla temperatury $T = 298$ K:

$$q_{el} = 4 + 2 \exp\left(-\frac{4830}{8,3145 \times 298}\right) = 4 + 2 \times 0,14235 = 4,2847$$

$$P_1 = \frac{0,2847}{4,2847} = 0,066 = 6,6 \%$$

Dla temperatury $T = 400$ K:

$$q_{el} = 4 + 2 \exp\left(-\frac{4830}{8,3145 \times 400}\right) = 4 + 2 \times 0,2340 = 4,4680$$

$$P_1 = \frac{0,4680}{4,4680} = 0,105 = 10,5 \%$$

Przykład 2

Obliczyć energię wewnętrzną i pojemność cieplną w stałej objętości 1 mola gazu atomów fluoru oraz bezwzględne i względne wkłady translacyjne i elektronowe do tych wielkości w temperaturze $T = 400$ K. Wartość energii wzbudzenia oraz degeneracje stanu podstawowego i stanu wzbudzonego są podane w przykładzie 1.

Rozwiązanie. Wkład translacyjny do energii i pojemności cieplnej wyraża się jak dla gazu doskonałego. Dla 1 mola mamy

$$U_t = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2} \times 1 \times 8,3145 \times 400 = 4989 \text{ J}$$

$$C_{Vt} = \frac{3}{2}nR = \frac{3}{2} \times 1 \times 8,3145 = 12,47 \text{ J/K}$$

Do obliczenia wkładu elektronowego do energii wewnętrznej wykorzystujemy wyniki z drugiej części przykładu 1.

$$U_e = n \frac{\Delta\epsilon_1 \omega_1 \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_1}{RT}\right)}{q_e} = 1 \times \frac{4830 \times 2 \times 0,2340}{4,4680} = 506 \text{ J}$$

Ponieważ fluor ma tylko jeden stan wzbudzony o względnie niskiej energii, możemy do obliczenia pojemności cieplnej wykorzystać wzór podany w części teoretycznej dla tego właśnie przypadku.

$$C_{Ve} = n \frac{\Delta\epsilon_1^2 \omega_0 \omega_1 \exp\left(-\frac{\Delta\epsilon_1}{RT}\right)}{RT^2 q_e^2} = 1 \times \frac{4830^2 \times 4 \times 2 \times 0,2340}{8,3145 \times 400^2 \times 4,4680^2} = 1,64 \text{ J/K}$$

Całkowita energia i pojemność cieplna wynoszą odpowiednio

$$U = U_t + U_e = 4989 + 506 = 5495 \text{ J} = 1,31 \text{ kcal}$$

$$C_V = C_{Vt} + C_{Ve} = 12,47 + 1,64 = 14,11 \text{ J/K} = 3,37 \text{ cal/K}$$

Udział wkładu elektronowego w energii wewnętrznej wynosi 506/5495 = 9,2 % a udział wkładu elektronowego w pojemności cieplnej wynosi 1,64/14,11 = 11,6 %.

Przykład 3

Obliczyć częstość drgań normalnych, moment bezwładności oraz charakterystyczne temperatury rotacji i oscylacji dla cząsteczki $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. Długość wiązania H-Cl wynosi 1,29 Å a stała siłowa tego wiązania wynosi 490 N/m.

W pierwszym kroku obliczamy częstość drgań normalnych (oraz niezbędną do tych obliczeń masę zredukowaną) w podobny sposób, w jaki to było liczone w zadaniach z tematu 5.

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} = \frac{1 \times 35}{1 + 35} = \frac{35}{36} = 0,9722 \text{ g/mol} = 1,6145 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{2 \times 3,14159} \sqrt{\frac{490}{1,6145 \times 10^{-27}}} = 8,7680 \times 10^{13} \text{ 1/s}$$

W kolejnym kroku obliczamy moment bezwładności. Do tego celu wyrażamy jednostkę długości wiązania H-Cl w metrach.

$$I = \mu d^2 = 1,6145 \times 10^{-27} \times (1,29 \times 10^{-10})^2 = 2,6867 \times 10^{-47} \text{ kg} \times \text{m}^2$$

Ostatnimi wielkościami do policzenia w tym zadaniu są charakterystyczne temperatury oscylacji i rotacji. Wyrażają się one następującymi wzorami.

$$\Theta_\nu = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 8,7680 \times 10^{13}}{1,38 \times 10^{-23}} = 4212,4 \text{ K}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = \frac{(6,63 \times 10^{-34})^2}{8 \times 3,14159^2 \times 2,6867 \times 10^{-47} \times 1,38 \times 10^{-23}} = 15 \text{ K}$$

Przykład 4

Obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia się cząsteczki $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ w temperaturze $T=298 \text{ K}$:

1. Na pierwszym wzbudzonym poziomie oscylacyjnym ($n = 1$),
2. Na wszystkich wzbudzonych poziomach oscylacyjnym ($n > 0$),
3. Na pierwszym wzbudzonym poziomie rotacyjnym (o liczbie kwantowej $J = 1$),
4. Na wszystkich wzbudzonych poziomach rotacyjnych ($J > 0$).

Do wykonania obliczeń w tym przykładzie wykorzystamy obliczone w poprzednim przykładzie charakterystyczne temperatury oscylacji i rotacji dla cząsteczki $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$. $\Theta_{osc} = 4227 \text{ K}$, $\Theta_{rot} = 15 \text{ K}$. Prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na pierwszym poziomie oscylacyjnym wyrażają się poniższymi wzorami (zob. też wprowadzenie w części teoretycznej).

$$P_n = \frac{\exp\left[-\frac{\Theta_{osc}}{T}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]}{q_{osc}}$$

$$q_{osc} = \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{osc}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{osc}}{T}\right)}$$

$$P_n = \frac{\exp\left[-\frac{\Theta_{osc}}{T}\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]}{\frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{osc}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{osc}}{T}\right)}} = \exp\left(-\frac{n\Theta_{osc}}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{osc}}{T}\right)\right]$$

$$P_1 = \exp\left(-\frac{1 \times 4227}{298}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{4227}{298}\right)\right] = 7 \times 10^{-7}$$

Aby obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na wszystkich wzbudzonych poziomach oscylacyjnych wystarczy wykorzystać zależność, iż wartość tego prawdopodobieństwa będzie równa oscylacyjnej sumie statystycznej pomniejszonej o prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na podstawowym poziomie oscylacyjnym ($n = 0$).

$$\begin{aligned} P_{n>0} &= 1 - P_0 = 1 - \exp\left(-\frac{0 \times \Theta_\nu}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)\right] = \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{4227}{298}\right) = 7 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

Przy okazji otrzymaliśmy użyteczny i prosty wzór na prawdopodobieństwo znalezienia się układu w którymkolwiek ze wzbudzonych stanów oscylacyjnych. Wkład ten jest równy czynnikiowi boltzmannowskiemu obliczonemu dla kwantu energii odpowiadającemu częstości drgań cząsteczki.

Prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na pierwszym poziomie rotacyjnym oraz rotacyjna suma statystyczna wyrażają się poniższymi wzorami.

$$\begin{aligned} P_J &= \frac{\exp\left[\left(-\frac{\Theta_{rot}}{T}\right)(J+1)J\right](2J+1)}{q_{rot}} \\ q_{rot} &\approx \frac{T}{\Theta_{rot}} = \frac{298}{15} = 19,8667 \\ P_1 &= \frac{\exp\left[\left(-\frac{15}{298}\right)(1+1)1\right](2 \times 1 + 1)}{19,8667} = \frac{2,7127}{19,8667} = 0,14 \end{aligned}$$

Prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na wszystkich wzbudzonych poziomach rotacyjnych można obliczyć w analogiczny sposób, jak prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na wszystkich wzbudzonych poziomach oscylacyjnych, z tą różnicą, że w następnym kroku obliczymy prawdopodobieństwo znalezienia cząsteczki na podstawowym poziomie rotacyjnym ($J=0$).

$$\begin{aligned} P_{J>0} &= 1 - P_0 = 1 - (2 \times 0 + 1) \frac{\exp\left[-\frac{\Theta_r}{T}0(0+1)\right]}{q_r} \approx 1 - \frac{\Theta_r}{T} = \frac{T - \Theta_r}{T} \\ P_{J>0} &= \frac{298 - 15}{298} = 0,95 \end{aligned}$$

Przy okazji otrzymaliśmy prosty wzór na prawdopodobieństwo znalezienia się układu w którymkolwiek wzbudzonym stanie rotacyjnym. Wzór ten jest słuszny jedynie dla przybliżenia wysokotemperaturowego ($T \gg \Theta_r$).

9.3 Zadania

Zadanie 1

Obliczyć ułamki atomów litu w pierwszym i drugim stanie wzbudzonym w temperaturze wrzenia tego metalu $t = 1330^\circ\text{C}$). Degeneracja stanu podstawowego atomu litu wynosi $\omega_0 = 2$ (term $^2S_{1/2}$) a degeneracje i energie pierwszego i drugiego stanu wzbudzonego wynoszą odpowiednio $\omega_1 = 2$, $\Delta\epsilon_1 = 1,85$ eV (term $^2P_{1/2}$), $\omega_2 = 4$, $\Delta\epsilon_2 = 1,85$ eV (term $^2P_{3/2}$).

Odpowiedź: $x_1 = P_1 = 1,5 \times 10^{-6}$, $x_2 = P_2 = 3,0 \times 10^{-6}$.

Zadanie 2

Obliczyć energię i pojemność cieplną w stałej objętości 1 mola atomowej cyny w fazie gazowej w temperaturze $T = 2000$ K oraz bezwzględny i względny wkład elektronowy do tych wielkości. Degeneracja poziomu podstawowego wynosi $\omega_0 = 1$ (term 3P_0), degeneracja i względna energia pierwszego stanu wzbudzonego wynosi $\omega_1 = 3$, $\Delta\epsilon_1 = 20,2$ kcal/mol (term 3D_1) a energie wyższych stanów wzbudzonych są na tyle wysokie, że stany te można zaniedbać w sumie statystycznej.

Odpowiedź: $U = 26,488$ kJ, $U_e = 1,544$ kJ (5,9 %); $C_V = 16,32$ J/K, $C_{V_e} = 3,85$ J/K (23,5 %).

Zadanie 3

Obliczyć częstości drgań normalnych, momenty bezwładności oraz charakterystyczne temperatury rotacji i oscylacji następujących cząsteczek:

1. $^1\text{H}^2\text{H}$ ($d_{\text{HH}} = 0,74$ Å, $k = 550$ N/m),
2. $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ($d_{\text{NO}} = 1,15$ Å, $k = 1570$ N/m),
3. $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ ($d_{\text{ClCl}} = 1,99$ Å, $k = 320$ N/m).

Odpowiedź:

1. $\nu_{\text{H}^2\text{H}} = 1,1218 \times 10^{14}$ 1/s, $I_{\text{H}^2\text{H}} = 6,0624 \times 10^{-48}$ kg \times m², $\Theta_\nu^{\text{H}^2\text{H}} = 5386,4$ K, $\Theta_r^{\text{H}^2\text{H}} = 66,5$ K;
2. $\nu_{\text{NO}} = 5,6634 \times 10^{13}$ 1/s, $I_{\text{NO}} = 1,6398 \times 10^{-46}$ kg \times m², $\Theta_\nu^{\text{NO}} = 2719,3$ K, $\Theta_r^{\text{NO}} = 2,45$ K;
3. $\nu_{^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}} = 1,6474 \times 10^{13}$ 1/s, $I_{^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}} = 1,1828 \times 10^{-45}$ kg \times m², $\Theta_\nu^{^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}} = 791,0$ K, $\Theta_r^{^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}} = 0,34$ K.

Zadanie 4

Nie prowadząc żadnych obliczeń uszeregować następujące temperatury oscylacyjne i rotacyjne:

$$\Theta_{\nu}^{\text{H}_2}, \Theta_r^{\text{H}_2}, \Theta_{\nu}^{\text{Cl}_2}, \Theta_r^{\text{Cl}_2}, \Theta_{\nu}^{\text{HCl}}, \Theta_r^{\text{HCl}}.$$

Odpowiedź: $\Theta_r^{\text{Cl}_2} < \Theta_r^{\text{HCl}} < \Theta_r^{\text{H}_2} < \Theta_{\nu}^{\text{Cl}_2} < \Theta_{\nu}^{\text{HCl}} < \Theta_{\nu}^{\text{H}_2}$

Zadanie 5

Korzystając z wartości charakterystycznych temperatur oscylacji i rotacji cząsteczki $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ obliczonych w zadaniu 3, obliczyć prawdopodobieństwo znalezienia się tej cząsteczki w temperaturze $T = 404 \text{ K}$:

1. Na pierwszym wzbudzonym poziomie oscylacyjnym ($n = 1$),
2. Na wszystkich wzbudzonych poziomach oscylacyjnym ($n > 0$),
3. Na pierwszym wzbudzonym poziomie rotacyjnym (o liczbie kwantowej $J = 1$),
4. Na wszystkich wzbudzonych poziomach rotacyjnych ($J > 0$).

Odpowiedź:

1. $P(n = 1) = 0,12$;
2. $P(n > 0) = 0,14$;
3. $P(J = 1) = 0,0025$;
4. $P(J > 0) = 0,9992$.

Zadanie 6*

Obliczyć z definicji sumę statystyczną po stanach rotacyjnych HCl dla temperatury:

1. $T = \Theta_r$,
2. $T = 2\Theta_r$,
3. $T = 10\Theta_r$ (temperatura wysoka).

Jako kryterium zakończenia sumowania wyrazów przyjąć, że kolejny wkład do sumy jest mniejszy niż 0,0001. Obliczone sumy porównać z wartościami z przybliżenia wysokotemperaturowego $q = T/\Theta_r$.

Odpowiedź:

1. $T = \Theta_r$, $q_r = 1,42$ (z wzoru przybliżonego $q_r \approx 1$);
2. $T = 2\Theta_r$, $q_r = 2,37$ (z wzoru przybliżonego $q_r \approx 2$);
3. $T = 10\Theta_r$, $q_r = 10,34$ (z wzoru przybliżonego $q_r \approx 10$).

Rozdział 10

Mechanika statystyczna gazów cząsteczek dwuatomowych homojądrowych oraz gazów cząsteczek wieloatomowych. Obliczanie efektów energetycznych reakcji chemicznych w fazie gazowej

10.1 Wstęp teoretyczny

10.1.1 Cząsteczki homodwujądrowe

W poprzedniej części rozważaliśmy cząsteczki dwuatomowe niesymetryczne, tj. utworzone albo z atomów różnych pierwiastków (np. HCl) albo różnych izotopów tego samego pierwiastka (np. $^1\text{H}^2\text{H}$). Jak w każdym innym przypadku, punktem wyjścia do teoretycznego badania właściwości gazów cząsteczkowych jest obliczenie sumy statystycznej. Jeżeli cząsteczki oddziałują ze sobą słabo, energia układu jest sumą energii poszczególnych cząsteczek a energię każdej cząsteczki można przedstawić w postaci sumy składowych:

$$\epsilon_{ijklm} = \epsilon_{ti} + \epsilon_{rj} + \epsilon_{\nu k} + \epsilon_{el} + \epsilon_{nm}$$

gdzie ϵ_{ti} , ϵ_{rj} , $\epsilon_{\nu k}$, ϵ_{el} i ϵ_{nm} są składowymi energii pochodzącymi od i tego poziomu translacyjnego, j tego poziomu rotacyjnego, k tego poziomu oscylacyjnego, l tego poziomu elektronowego i m tego poziomu jądrowego.

Jak pokazano w poprzedniej części, suma statystyczna układu N nieoddziałujących cząsteczek (Q) w przybliżeniu wysokotemperaturowym może być wyrażone poprzez sumy po stanach jednej cząsteczki (q).

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

$$q = \sum_{ijklm} \exp\left(-\frac{\epsilon_{ijklm}}{k_B T}\right)$$

W przypadku cząsteczek heterodwujądrowych suma po stanach translacyjnych, rotacyjnych, oscylacyjnych, elektronowych i jądrowych wyrażała się jako iloczyn sum po poszczególnych rodzajach stanów i można było napisać

$$q = q_t q_r q_\nu q_e q_n$$

gdzie poszczególne czynniki są odpowiednio translacyjną, rotacyjną, oscylacyjną, elektronową i jądrową sumą statystyczną cząsteczki. W przypadku cząsteczek symetrycznych można cały czas wyodrębnić wszystkie składowe oprócz rotacyjnej i jądrowej.

$$q = q_t q_{rn} q_\nu q_e$$

gdzie q_{rn} jest wkładem rotacyjno-jądrowym. Ta różnica jest spowodowana symetrią cząsteczek homodwujądrowych która powoduje, że w sumowaniu dopuszczalne są tylko te stany, gdzie symetria całkowitej funkcji falowej jest zgodna z charakterem atomów tworzących cząsteczkę. Jeżeli jądra atomowe mają spin połówkowy (np. jądra „zwykłego” atomu wodoru, ^1H), są one fermionami i całkowita funkcja falowa musi być antysymetryczna (zmieniać znak) po przestawieniu jąder. Z kolei jeżeli jądra mają spin całkowity (np. jądra „zwykłego” izotopu węgla ^{12}C), ich całkowita funkcja falowa musi być symetryczna względem przestawienia jąder. Zatem w przypadku jąder o spinie niecałkowitym całkowita funkcja falowa musi być antysymetryczna a w przypadku jąder o spinie całkowitym musi być symetryczna. Oznacza to, że dla jąder o niecałkowitym spinie parzyste liczby spinowe [których dla spinu jądrowego równego S jest $(S+1)(2S+1)$] muszą być kojarzone z nieparzystymi liczbami rotacyjnymi (J) a nieparzyste liczby spinowe [których jest $S(2S+1)$] z parzystymi liczbami rotacyjnymi. Z kolei dla jąder o całkowitym spinie nieparzyste

liczby spinowe [których jest $(S + 1)(2S + 1)$] muszą być kojarzone z nieparzystymi J a parzyste [których jest $S(2S + 1)$] z parzystymi J . Zatem q_{rn} przyjmuje postać:

$$q_{rn} = \begin{cases} S(2S + 1) \sum_{\substack{J \\ \text{parzyste}}} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] + \\ (S + 1)(2S + 1) \sum_{\substack{J \\ \text{nieparzyste}}} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] & S \text{ niecałkowita} \\ (S + 1)(2S + 1) \sum_{\substack{J \\ \text{parzyste}}} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] + \\ S(2S + 1) \sum_{\substack{J \\ \text{nieparzyste}}} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] & S \text{ całkowita} \end{cases}$$

gdzie Θ_r jest charakterystyczną temperaturą rotacji cząsteczki. W niezbyt niskich temperaturach obsadzone są przede wszystkim wzbudzone stany rotacyjne a ponieważ wkłady do sum po parzystych i nieparzystych J wyrównują się w miarę wzrostu J , wartości sum po parzystych i nieparzystych J są w przybliżeniu takie same i równe połowie wartości sumy po wszystkich J .

$$\begin{aligned} \sum_{\substack{J \\ \text{parzyste}}} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] &\approx \sum_{\substack{J \\ \text{nieparzyste}}} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] \\ &\approx \frac{1}{2} \sum_{\text{wszystkie } J} (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] \end{aligned}$$

Stąd

$$\begin{aligned} q_{rn} &\approx [S(2S + 1) + (S + 1)(2S + 1)] \frac{1}{2} \sum_J (2J + 1) \exp \left[-\frac{J(J + 1)\Theta_r}{T} \right] = \\ &(2S + 1)^2 \frac{T}{2\Theta_r} = q_n \frac{T}{\sigma\Theta_r} = q_n q_r \end{aligned}$$

gdzie $q_n = (2S + 1)^2$ jest degeneracją stanu podstawowego jądra czyli jądrową sumą statystyczną a $\sigma = 2$ jest liczbą symetrii cząsteczki. Liczba symetrii jest liczbą nieprzywiedlnych operacji symetrii niezmiwiających cząsteczki. W przypadku cząsteczki dwuatomowej jest to albo obrót o 0° albo o 180° wokół osi przechodzącej przez środek cząsteczki i prostopadłej do osi wiązania. Dla symetrycznych cząsteczek wieloatomowych liczba symetrii może być duża; np. wynosi ona 12 dla cząsteczki metanu. W przybliżeniu wysokotemperaturowym

rotacyjno-jądrowa suma statystyczna cząsteczki symetrycznej wyraża się zatem w postaci iloczynu sumy jądrowej i sumy rotacyjnej skorygowanej o liczbę symetrii. Ta reguła przenosi się na symetryczne cząsteczki wieloatomowe. Wielkość $q_r = \frac{T}{\sigma\Theta_r}$ jest skorygowaną o liczbę symetrii rotacyjną sumą statystyczną.

Suma statystyczna cząsteczek dwujądrowych przyjmuje zatem następującą postać:

$$Q = \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N \times \left(\frac{T}{\sigma\Theta_r} \right)^N \times \frac{\exp\left(-\frac{N\Theta_\nu}{2T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)\right]^N} \times \omega_{e0}^N \exp\left(\frac{ND_e}{k_B T}\right) = \left[\frac{2\pi(m_1 + m_2)k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N \times \left(\frac{T}{\sigma\Theta_r} \right)^N \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu}{T}\right)\right]^{-N} \times \omega_{e0}^N \exp\left(\frac{ND_o}{k_B T}\right)$$

gdzie Θ_ν jest charakterystyczną temperaturą oscylacji, D_e jest energią dysocjacji cząsteczki a $D_o = D_e - \frac{1}{2}h\nu$ jest jej energią dysocjacji skorygowaną o energię drgań zerowych. We wzorze, zgodnie z przyjętą konwencją, pominięto degenerację stanów spinowych jąder atomowych.

Energia wewnętrzna oraz pojemność cieplna są dane takimi samymi wzorami, jak w przypadku cząsteczek heterodwujądrowych.

$$U = \frac{5}{2}Nk_B T + \frac{Nh\nu}{2} + \frac{Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} - ND_e$$

$$= \frac{5}{2}Nk_B T + \frac{Nh\nu}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} - ND_o = \frac{5}{2}Nk_B T + \frac{Nk_B\Theta_\nu}{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1} - ND_o$$

$$C_V = \frac{5}{2}Nk_B + \frac{N(h\nu)^2 \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{k_B T^2 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]^2} = \frac{5}{2}Nk_B + Nk_B \left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1\right]^2}$$

W powyższych wzorach wkłady $\frac{5}{2}k_B T$ i $\frac{5}{2}k_B$ odpowiednio do energii i pojemności cieplnej powstały ze zsumowania odpowiednio $\frac{3}{2}k_B T$ i $\frac{2}{2}k_B T$ lub $\frac{3}{2}k_B$ i $\frac{2}{2}k_B$, które odpowiadają odpowiednio wkładom translacyjnym i rotacyjnym, co wynika wprost z zasady ekwipartycji (równego podziału) energii ($\frac{1}{2}k_B T$ średniej energii na każdy stopień swobody).

10.1.2 Cząsteczki wieloatomowe

W stosunku do cząsteczek dwuatomowych podstawową różnicą jest wkład ostylacyjny, ponieważ dla n -atomowej cząsteczki liniowej występuje $3n - 5$ a nieliniowo-

węj $3n - 6$ drgań normalnych, co pociąga za sobą bardziej rozbudowany wkład oscylacyjny do sumy statystycznej.

$$q_\nu = \prod_{i=1}^{\alpha} \frac{\exp\left(-\frac{h\nu_i}{2k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{h\nu_i}{k_B T}\right)}$$

gdzie $\alpha = 3n - 5$ dla cząsteczek liniowych i $\alpha = 3n - 6$ dla cząsteczek nieliniowych.

Wkład rotacyjny w przypadku liniowych cząsteczek wieloatomowych wygląda podobnie, jak dla cząsteczek dwuatomowych z tym, że moment bezwładności należy liczyć wtedy z wzoru

$$I = \sum_{i=1}^n m_i (x_i - x_{CM})^2$$

$$x_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i x_i}{\sum_{i=1}^n m_i}$$

gdzie m_i jest masą *i*tego atomu a x_i jego położeniem na osi cząsteczki.

W przypadku cząsteczek nieliniowych moment bezwładności jest tensorem, który reprezentuje się w postaci macierzy o 3 wierszach i 3 kolumnach. Poprzez diagonalizację tej macierzy otrzymuje się 3 osie główne tensora, A , B i C oraz związane z nimi 3 wartości momentu bezwładności w kierunkach tych osi.

$$\mathbf{I} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^n r_i^2 - (x_i - x_{CM})^2 & \sum_{i=1}^n (x_i - x_{CM})(y_i - y_{CM}) & \sum_{i=1}^n (x_i - x_{CM})(z_i - z_{CM}) \\ \sum_{i=1}^n (y_i - y_{CM})(x_i - x_{CM}) & \sum_{i=1}^n r_i^2 - (y_i - y_{CM})^2 & \sum_{i=1}^n (y_i - y_{CM})(z_i - z_{CM}) \\ \sum_{i=1}^n (z_i - z_{CM})(x_i - x_{CM}) & \sum_{i=1}^n (z_i - z_{CM})(y_i - y_{CM}) & \sum_{i=1}^n r_i^2 - (z_i - z_{CM})^2 \end{pmatrix} =$$

$$(\mathbf{V}_A \quad \mathbf{V}_B \quad \mathbf{V}_C) \begin{pmatrix} I_A & & \\ & I_B & \\ & & I_C \end{pmatrix} (\mathbf{V}_A \quad \mathbf{V}_B \quad \mathbf{V}_C)^T$$

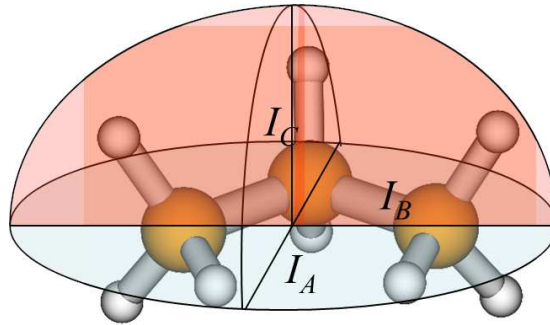
gdzie x_i , y_i , z_i są współrzędnymi *i*tego atomu, x_{CM} , y_{CM} i z_{CM} są współrzędnymi środka masy cząsteczki, r_i jest odległością *i*tego atomu od środka masy, I_A , I_B , I_C są momentami bezwładności w kierunkach osi głównych A , B i C a \mathbf{V}_A , \mathbf{V}_B i \mathbf{V}_C wyznaczają kierunki tych osi.

$$x_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i x_i}{m}, \quad y_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i y_i}{m}, \quad z_{CM} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i z_i}{m}$$

$$r_i = \sqrt{(x_i - x_{CM})^2 + (y_i - y_{CM})^2 + (z_i - z_{CM})^2}$$

$$m = \sum_{i=1}^n m_i$$

gdzie m jest masą cząsteczki. Osie główne oraz związane z nimi momenty bezwładności ilustruje poniższy rysunek.



W przypadku cząsteczek nieliniowych wkład rotacyjny do sumy statystycznej (skorygowany o liczbę symetrii) jest dany wzorem

$$q_r = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{8\pi^2 I_A k_B T}{h^2}} \sqrt{\frac{8\pi^2 I_B k_B T}{h^2}} \sqrt{\frac{8\pi^2 I_C k_B T}{h^2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \sqrt{\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C}}$$

gdzie Θ_A , Θ_B i Θ_C są charakterystycznymi temperaturami rotacji danymi wzorem

$$\Theta_X = \frac{8\pi^2 I_X k_B}{h^2}$$

gdzie X oznacza A , B lub C .

Suma statystyczna gazu N cząsteczek wieloatomowych jest dana wzorem

Cząsteczki liniowe:

$$\begin{aligned}
 Q &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N \times \left(\frac{T}{\sigma \Theta_r} \right)^N \times \\
 &\quad \left[\prod_{i=1}^{3n-5} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\nu i}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right)} \right]^N \times \omega_{e_o}^N \exp\left(\frac{ND_e}{k_B T}\right) = \\
 &\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N \times \left(\frac{T}{\sigma \Theta_r} \right)^N \times \left\{ \prod_{i=1}^{3n-5} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right) \right] \right\}^{-N} \times \\
 &\quad \omega_{e_o}^N \exp\left(\frac{ND_o}{k_B T}\right)
 \end{aligned}$$

Cząsteczki nieliniowe:

$$\begin{aligned}
 Q &= \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N \times \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right)^N \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{\frac{N}{2}} \times \\
 &\quad \left[\prod_{i=1}^{3n-6} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_{\nu i}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right)} \right]^N \times \omega_{e_o}^N \exp\left(\frac{ND_e}{k_B T}\right) = \\
 &\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \left(\frac{Ve}{N} \right)^N \times \left(\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \right)^N \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{\frac{N}{2}} \times \\
 &\quad \left\{ \prod_{i=1}^{3n-6} \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right) \right] \right\}^{-N} \times \omega_{e_o}^N \exp\left(\frac{ND_o}{k_B T}\right)
 \end{aligned}$$

gdzie m oznacza masę cząsteczki.

Energię wewnętrzną i pojemność cieplną można dla obu rodzajów cząsteczek wyrazić jednym wzorem, w którym $f = 5$ dla cząsteczek liniowych i $f = 6$ dla cząsteczek nieliniowych, zaś $\alpha = 3n - f$. Wielkość f jest liczbą stopni swobody cząsteczki jako całości; cząsteczki liniowe mają $k = 5$ stopni swobody (3 translacyjne i 2 rotacyjne) a cząsteczki nieliniowe $k = 6$ stopni swobody (3 translacyjne i 3 rotacyjne, ponieważ występują tutaj 3 osie obrotu).

$$\begin{aligned}
U &= \frac{f}{2} N k_B T + \frac{N h \nu}{2} + N \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{h \nu_i}{\exp\left(\frac{h \nu_i}{k_B T}\right) - 1} - N D_e \\
&= \frac{f}{2} N k_B T + N \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{h \nu_i}{\exp\left(\frac{h \nu_i}{k_B T}\right) - 1} - N D_o \\
&= \frac{f}{2} N k_B T + \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{\Theta_{\nu i}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right) - 1} - N D_o \\
C_V &= \frac{f}{2} N k_B + N \sum_{i=1}^{\alpha} \frac{(h \nu_i)^2 \exp\left(\frac{h \nu_i}{k_B T}\right)}{k_B T^2 \left[\exp\left(\frac{h \nu_i}{k_B T}\right) - 1\right]^2} \\
&= \frac{f}{2} N k_B + N k_B \sum_{i=1}^{\alpha} \left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right) - 1\right]^2}
\end{aligned}$$

Umiejąc obliczać energie gazów atomowych i cząsteczkowych możemy obliczać efekty energetyczne reakcji chemicznych w fazie gazowej, co jest częścią tego ćwiczenia. Z kolei z sum statystycznym można obliczyć zmianę energii swobodnej, entropii, potencjału chemicznego oraz stałe równowag reakcji chemicznych. To ostatnie zagadnienie będzie treścią następnego ćwiczenia.

10.2 Przykłady

Przykład 1

Obliczyć energię wewnętrzną i pojemność cieplną, podając wkład translacyjny, rotacyjny i elektronowy do tych wielkości, 1 mola gazowego jodu cząsteczkowego w temperaturze $T = 400$ K. Jak istotny jest wkład oscylacyjny do pojemności cieplnej? Liczba falowa drgań cząsteczki jodu wynosi $\bar{\nu} = 214 \text{ cm}^{-1}$ a skorygowana o energię drgań zerowych energia dysocjacji jodu wynosi $D_o = 35,6$ kcal/mol.

Rozwiązanie: Zgodnie z rozważaniami z części teoretycznej, energia n moli gazowego jodu dana jest poniższym wzorem, w którym zaznaczono poszczególne wkłady do energii. Trzeba pamiętać, że $R = N_A k_B$ a energia dysocjacji, D_e , jest przeliczona na 1 mol gazu.

$$E = \overbrace{\frac{3n}{2} RT}^{\text{translacyjny}} + \overbrace{nRT}^{\text{rotacyjny}} + \overbrace{\frac{1}{2} n R \Theta_{\nu} + \frac{n R \Theta_{\nu}}{\exp \frac{\Theta_{\nu}}{T} - 1}}^{\text{oscylacyjny}} + \overbrace{-n D_e}^{\text{elektronowy}}$$

Z danych zadania obliczamy występujące w równaniu wielkości.

$$\Theta_\nu = \frac{h\nu}{k_B} = \frac{hc\bar{\nu}}{k_B} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8 \times 2,14 \times 10^4}{1,381 \times 10^{-23}} = 308,0 \text{ K}$$

$$D_e = D_o + \frac{1}{2}R\Theta_\nu = 35,6 \times 4184 + \frac{1}{2} \times 8,3145 \times 308,0 = 150231 \text{ J/mol}$$

Następnie obliczamy poszczególne składowe energii oraz całkowitą energię.

$$E_t = 1 \times 1,5 \times 8,3145 \times 400 = 4989 \text{ J} = 5,0 \text{ kJ}$$

$$E_r = 1 \times 8,3145 \times 400 = 3326 \text{ J} = 3,3 \text{ kJ}$$

$$E_\nu = 1 \times 0,5 \times 8,3145 \times 308,0 + \frac{8,3145 \times 308,0}{\exp\left(\frac{308,0}{400}\right) - 1} = 3489 \text{ J} = 3,5 \text{ kJ}$$

$$E_e = -1 \times 150231 = -150231 \text{ J} = -150,1 \text{ kJ}$$

$$E = E_t + E_r + E_\nu + E_e = 4989 + 3326 + 3489 - 150231 = -138427 \text{ J} = -138,4 \text{ kJ} = -33,1 \text{ kcal}$$

Jak widać, wkłady translacyjny, rotacyjny i oscylacyjny w bardzo niewielkim stopniu zmieniają energię gazowego jodu w stosunku do energii wynikłej wprost doświadczalnie wyznaczonej energii dysocjacji 1 mola gazowego jodu cząsteczkowego, równej -35,6 kcal.

Podobnie postępujemy przy obliczaniu pojemności cieplnej.

$$C_V = \overbrace{\frac{3n}{2}R}^{\text{translacyjny}} + \overbrace{nR}^{\text{rotacyjny}} + \overbrace{nR \left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\Theta_\nu}{T}\right) - 1\right)^2}}^{\text{oscylacyjny}}$$

$$C_{Vt} = 1 \times 1,5 \times 8,3145 = 12,47 \text{ J/K}$$

$$C_{Vr} = 1 \times 8,3145 = 8,31 \text{ J/K}$$

$$C_{V\nu} = 1 \times 8,3145 \left(\frac{308,0}{400}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{308,0}{400}\right)}{\left[\exp\left(\frac{308,0}{400}\right) - 1\right]^2} = 7,92 \text{ J/K}$$

$$C_V = C_{Vt} + C_{Vr} + C_{V\nu} = 12,47 + 8,31 + 7,92 = 28,70 \text{ J/K}$$

Przykład 2

Obliczyć energię wewnętrzną i pojemność cieplną 1 mola czterochlorku węgla w temperaturze $T = 500 \text{ K}$. Wyszczególnić wkład translacyjny, rotacyjny, oscylacyjny oraz elektronowy. Temperatury oscylacyjne tego związku wynoszą odpowiednio $\Theta_{\nu 1} = \Theta_{\nu 2} = 310 \text{ K}$, $\Theta_{\nu 3} = \Theta_{\nu 4} = \Theta_{\nu 5} = 450 \text{ K}$, $\Theta_{\nu 6} = 660 \text{ K}$, $\Theta_{\nu 7} = \Theta_{\nu 8} = \Theta_{\nu 9} = 1120 \text{ K}$ a skorygowana o energię drgań zerowych energia dysocjacji cząsteczki na atomy wynosi $D_o = 308,8 \text{ kcal/mol}$.

Rozwiązanie: Procedura rozwiązywania zadania z tego przykładu jest podobna do tej z przykładu pierwszego. Należy tylko pamiętać, że wkłady oscylacyjne mają 9 komponentów a wkłady rotacyjne odpowiadają obrotom wokół trzech a nie dwóch osi. Dla jasności wyводу będą od razu podane poszczególne składowe energii i pojemności cieplnej. Nie zaznaczono również mnożenia przez 1 mol. W obliczaniu energii oscylacyjnej najpierw zsumowano wkłady pochodzące od drgań zerowych, ponieważ są one używane również w obliczeniu czystej energii dysocjacji z D_o .

$$\begin{aligned}
 E_t = E_r &= \frac{3}{2}RT = 1,5 \times 8,3145 \times 500 = 6236 \text{ J} = 6,2 \text{ kJ} \\
 E_\nu &= \frac{R}{2} \sum_{i=1}^9 \Theta_{\nu i} + R \sum_{i=1}^9 \frac{\Theta_{\nu i}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right) - 1} = \\
 &= \frac{8,3145}{2} (2 \times 310 + 3 \times 450 + 660 + 3 \times 1120) + \\
 &= R \times \left(2 \times \frac{310}{\exp\left(\frac{310}{500}\right) - 1} + 3 \times \frac{450}{\exp\left(\frac{450}{500}\right) - 1} + \right. \\
 &= \left. \frac{660}{\exp\left(\frac{660}{500}\right) - 1} + 3 \times \frac{1120}{\exp\left(\frac{1120}{500}\right) - 1} \right) = 24902 + 19021 = 43923 \text{ J} = 4,4 \text{ kJ} \\
 E_e &= -D_o - \frac{R}{2} \sum_{i=1}^9 \Theta_{\nu i} = -308,8 \times 4184 - 24902 = -1316921 \text{ J} = -1316,9 \text{ kJ} = \\
 &= -314,8 \text{ kcal} \\
 E &= E_t + E_r + E_\nu + E_e = 6236 + 6236 + 43923 - 1316921 = \\
 &= -1260526 \text{ J} = -1260,5 \text{ kJ} = -301,3 \text{ kcal}
 \end{aligned}$$

Wkłady do pojemności cieplnej oraz samą pojemność cieplną liczymy podobnie.

$$\begin{aligned}
 C_{Vt} = C_{Vr} &= \frac{3}{2}R = 1,5 \times 8,3145 = 12,47 \text{ J/K} \\
 C_{V\nu} &= R \sum_{i=1}^9 \left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right)}{[\exp\left(\frac{\Theta_{\nu i}}{T}\right) - 1]^2} = \\
 &= 8,3145 \left\{ 2 \times \left(\frac{310}{500}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{310}{500}\right)}{[\exp\left(\frac{310}{500}\right) - 1]^2} + 3 \times \left(\frac{450}{500}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{450}{500}\right)}{[\exp\left(\frac{450}{500}\right) - 1]^2} + \right. \\
 &= \left. \left(\frac{660}{500}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{660}{500}\right)}{[\exp\left(\frac{660}{500}\right) - 1]^2} + 3 \times \left(\frac{1120}{500}\right)^2 \frac{\exp\left(\frac{1120}{500}\right)}{[\exp\left(\frac{1120}{500}\right) - 1]^2} \right\} = 63,33 \text{ J/K}
 \end{aligned}$$

$$C_V = C_{Vt} + C_{Vr} + C_{V\nu} = 12,47 + 12,47 + 63,33 = 88,27 \text{ J/K}$$

Przykład 3

Wyprowadzić wyrażenie i obliczyć różnicę energii w wyniku reakcji dysocjacji 1 mola gazowego jodu w temperaturze $T = 200^\circ\text{C}$. Energia wzbudzenia atomu jodu wynosi 21,7 kcal/mol, zatem udział stanów wzbudzonych w energii atomowego jodu można w tej temperaturze zaniedbać.



Podać wkład translacyjny, rotacyjny, oscylacyjny i elektronowy do tej różnicy. Oscylacyjna temperatura charakterystyczna cząsteczki jodu wynosi $\Theta_\nu = 308$ K a wartość skorygowanej o oscylacje zerowe energii dysocjacji cząsteczki jodu wynosi $D_o = 35,6$ kcal/mol.

Rozwiązanie: Pierwszym krokiem jest zdefiniowanie różnicy energii jako różnicy energii produktów i substratów.

$$\Delta E = E_p - E_s = 2E_I - E_{I_2}$$

W powyższym równaniu E_{I_2} jest energią 1 mola jodu cząsteczkowego a E_I energią 1 mola jodu atomowego. Aby dokonać bilansu energii i jej składowych, najlepiej jest utworzyć tabelkę jak niżej.

E	t	r	ν	e
2I	$2 \times \frac{3}{2}RT$	0	0	0
I_2	$\frac{3}{2}RT$	RT	$\frac{R\Theta_\nu}{2} + \frac{R\Theta_\nu}{\exp(\frac{\Theta_\nu}{T}) - 1}$	$-D_e$
ΔE	$\frac{3}{2}RT$	$-RT$	$-\frac{R\Theta_\nu}{2} - \frac{R\Theta_\nu}{\exp(\frac{\Theta_\nu}{T}) - 1}$	D_e

Pełne wyrażenie na różnicę energii ma postać

$$\Delta E = \frac{1}{2}RT - \frac{R\Theta_\nu}{2} - \frac{R\Theta_\nu}{\exp(\frac{\Theta_\nu}{T}) - 1} + D_e = \frac{1}{2}RT - \frac{R\Theta_\nu}{\exp(\frac{\Theta_\nu}{T}) - 1} + D_o$$

Skąd można łatwo policzyć różnicę energii i wkłady do tej różnicy ($T = 200 + 273 = 473$ K).

$$\begin{aligned} \Delta E &= 0,5 \times 8,3145 \times 473 - \frac{8,3145 \times 308}{\exp(\frac{308}{473}) - 1} + 35,6 \times 4184 = \\ &= 1,97 - 2,79 + 148,95 = 148,1 \text{ kJ} = 35,4 \text{ kcal} \\ \Delta E_t &= 1,5 \times 8,3145 \times 473 = 5,9 \text{ kJ} \\ \Delta E_r &= -8,3145 \times 473 = -3,9 \text{ kJ} \\ \Delta E_\nu &= -\frac{8,3145 \times 308}{2} - \frac{8,3145 \times 308}{\exp(\frac{308}{473}) - 1} = -4,1 \text{ kJ} \\ \Delta E_e &= 35,6 \times 4184 + \frac{8,3145 \times 308}{2} = 150,2 \text{ kJ} = 35,6 \text{ kcal} \end{aligned}$$

10.3 Zadania

Zadanie 1

Obliczyć energię wewnętrzną i pojemność cieplną 1 mola gazowego jodowodoru w temperaturze $T = 298$ K. Podać wkład translacyjny, rotacyjny, oscylacyjny oraz elektronowy do tych wielkości. Charakterystyczna temperatura oscylacji cząsteczki jodowodoru wynosi $\Theta_\nu = 3266$ K. Skorygowana o energię drgań zerowych energia dysocjacji jodowodoru wynosi $D_o = 82,4$ kcal/mol.

Odpowiedź: $E_t = 3,7$ kJ, $E_r = 2,5$ kJ, $E_\nu = 13,6$ kJ, $E_e = -358,3$ kJ, $E = -338,6$ kJ = $-80,9$ kcal, $C_{Vt} = 12,47$ J/K, $C_{Vr} = 8,31$ J/K, $C_{V\nu} = 0,02$ J/K.

Zadanie 2

Obliczyć energię wewnętrzną oraz pojemność cieplną 1 mola gazowej wody w temperaturze $T = 400$ K. Podać wkład translacyjny, rotacyjny, oscylacyjny oraz elektronowy do tych wielkości. Skorygowana o energię drgań zerowych energia dysocjacji oraz charakterystyczne temperatura oscylacji cząsteczki wody wynoszą odpowiednio $D_o^{H_2O} = 219,3$ kcal/mol, $\Theta_{\nu 1}^{H_2O} = 5360$ K, $\Theta_{\nu 2}^{H_2O} = 5160$ K, $\Theta_{\nu 3}^{H_2O} = 2290$ K.

Odpowiedź: $E_t = E_r = 5,0$ kJ, $E_\nu = 53,3$ kJ, $E_e = -970,8$ kJ, $E = -907,5$ J = $-216,9$ kcal, $C_{Vt} = C_{Vr} = 12,47$ J/K, $C_{V\nu} = 0,90$ J/K, $C_V = 25,84$ J/K.

Zadanie 3

Wyprowadzić wzór na zmianę energii w reakcji syntezy 1 mola disodu Na_2 z 2 moli atomów sodu w fazie gazowej i obliczyć tę zmianę energii w temperaturze $T = 1157$ K (temperatura wrzenia sodu). Skorygowana o energię drgań zerowych energia dysocjacji disodu wynosi $D_o = 17,3$ kcal/mol, a charakterystyczna temperatura oscylacji tej cząsteczki wynosi $\Theta_\nu = 229$ K.

Odpowiedź: $\Delta E = -\frac{1}{2}RT + \frac{R\Theta_\nu}{2} + \frac{R\Theta_\nu}{\exp(\frac{\Theta_\nu}{T}) - 1} - D_o$; $\Delta E(1157 \text{ K}) = -68,5$ kJ = $-16,4$ kcal.

Zadanie 4

Wyprowadzić wzór na zmianę energii w reakcji syntezy wody z 2 moli gazowego wodoru cząsteczkowego i 1 mola gazowego tlenu cząsteczkowego oraz obliczyć tę zmianę energii w temperaturze $t = 1000^\circ\text{C}$. Podać wkłady translacyjny, rotacyjny, oscylacyjny oraz elektronowy do tej energii. Skorygowane o energie drgań zerowych energie dysocjacji poszczególnych cząsteczek oraz ich charakterystyczne temperatury oscylacji wynoszą odpowiednio $D_o^{H_2O} = 219,3$ kcal/mol,

$\Theta_{\nu_1}^{H_2O} = 5360$ K, $\Theta_{\nu_2}^{H_2O} = 5160$ K, $\Theta_{\nu_3}^{H_2O} = 2290$ K, $D_o^{H_2} = 103,2$ kcal/mol, $\Theta_{\nu}^{H_2} = 6215$ K, $D_o^{O_2} = 118$ kcal/mol, $\Theta_{\nu}^{O_2} = 2256$ K.

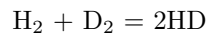
Odpowiedź:
$$\Delta E = -\frac{3}{2}RT + 2R \left[\frac{\Theta_{\nu_1}^{H_2O}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu_1}^{H_2O}}{T}\right) - 1} + \frac{\Theta_{\nu_2}^{H_2O}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu_2}^{H_2O}}{T}\right) - 1} + \frac{\Theta_{\nu_3}^{H_2O}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu_3}^{H_2O}}{T}\right) - 1} \right] -$$

$$-R \left[\frac{2\Theta_{\nu}^{H_2}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu}^{H_2}}{T}\right) - 1} - \frac{\Theta_{\nu}^{O_2}}{\exp\left(\frac{\Theta_{\nu}^{O_2}}{T}\right) - 1} \right] - (2D_o^{H_2O} - 2D_o^{H_2} - D_o^{O_2}); \Delta E(1273 \text{ K}) =$$

$$-116,6 \text{ kcal.}$$

Zadanie 5

Wyprowadzić wzór na różnicę energii w wyniku zajścia reakcji wymiany izotopowej pomiędzy 1 molem deuteru. Udowodnić, że dla niezbyt niskich i niezbyt wysokich temperatur (określić w przybliżeniu zakres) różnica ta nie zależy od temperatury i obliczyć tę różnicę. Czy reakcja jest endo- czy egzotermiczna?



Stała siłowa wiązania H-H wynosi $k = 5,5 \times 10^5$ dyn/cm.

Odpowiedź:
$$\Delta E \approx (\sqrt{3} - 1 - 1/\sqrt{2}) R\Theta_{\nu}^{H_2}/2 = 644,5 \text{ J}$$

Rozdział 11

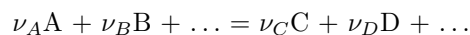
Obliczanie stałych równowag reakcji chemicznych w fazie gazowej

11.1 Wstęp teoretyczny

W poprzednich dwóch częściach nauczyliśmy się obliczać, na podstawie wielkości charakteryzujących pojedyncze atomy (widmo elektronowe) lub cząsteczek (stałe siłowe wiązań), zmianę energii wewnętrznej w wyniku reakcji chemicznych. Obecna część jest poświęcona obliczaniu stałych równowag reakcji w fazie gazowej, co jest zagadnieniem trudniejszym. W tym celu najpierw sformalizujemy zapis bilansu masy w reakcjach chemicznych a następnie sformułujemy warunek równowagi i z niego wyprowadzimy wyrażenia na stałe.

11.1.1 Postęp reakcji chemicznej

Rozważmy reakcję zachodzącą według równania



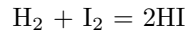
gdzie A, B, ..., są substratami, C, D, ... produktami reakcji a wielkości ν są współczynnikami stechiometrycznymi. Zmiany liczby cząstek w wyniku reakcji są ze sobą związane na mocy prawa Daltona. Dlatego zmiana liczby cząstek produktu lub zmiana liczby cząstek substratu ze znakiem minus, podzielone przez współczynniki stechiometryczne stojące przy danym produkcie lub substracie są sobie równe. Tę wielkość nazywamy *postępem reakcji* i oznaczamy symbolem λ .

$$\lambda = -\frac{\Delta N_A}{\nu_A} = -\frac{\Delta N_B}{\nu_B} = \dots = \frac{\Delta N_C}{\nu_C} = \frac{\Delta N_D}{\nu_D} = \dots$$

Mając postęp reakcji, możemy obliczyć zmianę liczby cząstek każdego substratu lub produktu.

$$\begin{aligned}\Delta N_A &= -\lambda\nu_A \\ \Delta N_B &= -\lambda\nu_B \\ &\vdots \\ \Delta N_C &= \lambda\nu_C \\ \Delta N_D &= \lambda\nu_D \\ &\vdots\end{aligned}$$

Przykładowo, dla reakcji



mamy $\nu_{\text{H}_2} = 1$, $\nu_{\text{I}_2} = 1$, $\nu_{\text{HI}} = 2$ a zatem

$$\begin{aligned}\Delta n_{\text{H}_2} &= -\lambda \\ \Delta n_{\text{I}_2} &= -\lambda \\ \Delta n_{\text{HI}} &= 2\lambda\end{aligned}$$

11.1.2 Równowaga chemiczna

Warunkiem równowagi jest osiągnięcie przez układ minimum potencjału termodynamicznego właściwego dla jego rodzaju, w tym przypadku energii swobodnej. Minimum zostaje osiągnięte, jeżeli różniczka zupełna energii swobodnej przyjmuje tożsamościowo wartość 0. Zatem dla układu zawierającego substraty A, B, ... i produkty C, D, ... reakcji chemicznej

$$\begin{aligned}dF &= \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right) dV + \\ &\left(\frac{\partial F}{\partial N_A}\right) dN_A + \left(\frac{\partial F}{\partial N_B}\right) dN_B + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial N_C}\right) dN_C + \left(\frac{\partial F}{\partial N_D}\right) dN_D + \dots = \\ &-SdT + pdV + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \dots + \mu_C dN_C + \mu_D dN_D + \dots = 0\end{aligned}$$

gdzie μ_X jest potencjałem chemicznym składnika X.

Ponieważ temperatura i objętość są stałe, $dT = 0$ i $dV = 0$, mamy

$$\mu_A dN_A + \mu_B dN_B + \dots + \mu_C dN_C + \mu_D dN_D + \dots = 0$$

Wyrażając zmianę liczby cząstek każdego substratu i produktu przez zmianę postępu reakcji $d\lambda$ dostajemy

$$(-\nu_A\mu_A - \nu_B\mu_B - \dots + \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D + \dots)d\lambda = 0$$

Ponieważ powyższe wyrażenie musi być równe zero dla każdego $d\lambda$, mamy

$$\nu_A\mu_A + \nu_B\mu_B + \dots = \nu_C\mu_C + \nu_D\mu_D + \dots$$

Pozostaje wyprowadzić wyrażenia na potencjały chemiczne. Potencjał chemiczny składnika X jest równy

$$\mu_X = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q_X}{\partial N_X} \right)$$

Z poprzednich części pamiętamy, że w przypadku układów cząsteczek lub atomów w fazie gazowej, sumę statystyczną można wyrazić następująco

$$Q_X(N_X, V, T) = \frac{q^N}{N!} = [q'(T)]^N \frac{V^N}{N!} \approx [q'(T)]^N \frac{V^N e^N}{N^N}$$

Stąd

$$\mu_X = -k_B T \frac{\partial}{\partial N} (N \ln q' + N \ln V + N - N \ln N) = -k_B T \ln q' + k_B T \ln \frac{N}{V}$$

Po wstawieniu powyższego wyrażenia do wyrażenia na warunek równowagi oraz przeniesienia wszystkich wyrażen z q' na lewą a wszystkich z N/V na prawą stronę dostajemy

$$\begin{aligned} & k_B T (\nu_C \ln q'_C + \nu_D \ln q'_D + \dots - \nu_A \ln q'_A - \nu_B \ln q'_B - \dots) = \\ & k_B T \left(\nu_C \ln \frac{N_C}{V} + \nu_C \ln \frac{N_D}{V} + \dots - \nu_A \ln \frac{N_A}{V} - \nu_B \ln \frac{N_B}{V} - \dots \right) \end{aligned}$$

Dzieląc obie strony powyższego równania przez $k_B T$, podnosząc e do ich potęgi oraz definiując

$$\rho_X = \frac{N_X}{V}$$

gdzie ρ_X można interpretować jako gęstość składnika X, dostajemy

$$K(T) = \frac{[q'_C]^{\nu_C} [q'_D]^{\nu_D} \dots}{[q'_A]^{\nu_A} [q'_B]^{\nu_B} \dots} = \frac{\rho_C^{\nu_C} \rho_D^{\nu_D} \dots}{\rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B} \dots}$$

gdzie $K(T)$ jest wielkością zależną tylko od temperatury. Jest to stała równowagi tej reakcji. Od stężeniowej stałej równowagi różni ją tylko to, że zamiast stężeń reagentów wyrażonych w molach na jednostkę objętości mamy gęstości wyrażone w liczbach cząstek reagentów na jednostkę objętości.

Z powyższego wyrażenia można otrzymać wyrażenia na stałą stężeniową (K_C) i stałą ciśnieniową (K_p).

$$K_C = \frac{[q'_C]^{\nu_C} [q'_D]^{\nu_D} \cdots}{[q'_A]^{\nu_A} [q'_B]^{\nu_B} \cdots} N_A^{\nu_A + \nu_B + \cdots - \nu_C - \nu_D - \cdots} = \frac{C_C^{\nu_C} C_D^{\nu_D} \cdots}{C_A^{\nu_A} C_B^{\nu_B} \cdots}$$

$$K_p = \frac{[q'_C]^{\nu_C} [q'_D]^{\nu_D} \cdots}{[q'_A]^{\nu_A} [q'_B]^{\nu_B} \cdots} k_B T^{\nu_C + \nu_D + \cdots - \nu_A - \nu_B - \cdots} = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D} \cdots}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B} \cdots}$$

gdzie

$$C_X = \rho_X / N_A$$

$$p_X = k_B T \rho_X$$

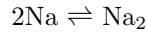
11.2 Przykłady

Przykład 1

Wyprowadzić wzór na zależność ciśnieniowej stałej równowagi reakcji syntezy disodu z atomowego sodu w fazie gazowej od temperatury i porównać stałe równowagi tej reakcji obliczone dla temperatur $T = 900, 1000, 1100$ i 1200 K, z wartościami zmierzonymi równymi odpowiednio $K_p(900 \text{ K}) = 1,32 \text{ atm}^{-1}$, $K_p(1000 \text{ K}) = 0,47 \text{ atm}^{-1}$, $K_p(1100 \text{ K}) = 0,21 \text{ atm}^{-1}$, $K_p(1200 \text{ K}) = 0,10 \text{ atm}^{-1}$, (C.T. Ewing et al., *J. Chem. Phys.*, 71, 473, 1967).

Skorygowana o energię drgań zerowych energia dysocjacji cząsteczki sodu wynosi $D_o = 17,3 \text{ kcal/mol}$, jej charakterystyczna temperatura oscylacji wynosi $\Theta_\nu = 229 \text{ K}$ a charakterystyczna temperatura rotacji wynosi $\Theta_r = 0,221 \text{ K}$. Wzbudzone elektronowe stany atomu sodu i cząsteczki disodu nie są osiągalne termicznie w rozpatrywanym zakresie temperatur.

Rozwiązanie: Analizowana reakcja ma postać



Jej stała ciśnieniowa wyraża się następującym wzorem

$$K_p = \frac{p_{\text{Na}_2}}{p_{\text{Na}}^2} = \frac{q_{\text{Na}_2}/V}{(q_{\text{Na}}/V)^2} (k_B T)^{1-2} = \frac{q_{\text{Na}_2}/V}{(q_{\text{Na}}/V)^2} (k_B T)^{-1}$$

Jednostką tak zdefiniowanej stałej ciśnieniowej jest Pa^{-1} . Wielkości q_{Na_2}/V i q_{Na}/V wynoszą odpowiednio

$$q_{\text{Na}_2}/V = \left(\frac{2\pi m_{\text{Na}_2} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{T}{2\Theta_r^{\text{Na}_2}} \left[\exp\left(\frac{\Theta_\nu^{\text{Na}_2}}{T}\right) - 1 \right]^{-1} \exp\left(\frac{D_o^{\text{Na}_2}}{k_B T}\right)$$

$$q_{\text{Na}}/V = \left(\frac{2\pi m_{\text{Na}} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \omega_o^{\text{Na}} = 2 \left(\frac{2\pi m_{\text{Na}} k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Liczba symetrii cząsteczki disodu wynosi 2, ponieważ jest to cząsteczka symetryczna. Degeneracja podstawowego stanu elektronowego atomu sodu (ω_o^{Na}) wynosi 2, ponieważ posiada on jeden niesparowany elektron. Wstawiając powyższe wielkości do wzoru na ciśnieniową stałą równowagi dostajemy

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\pi m_{Na_2} k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{T}{2\Theta_r^{Na_2}} \left[\exp\left(\frac{\Theta_\nu^{Na_2}}{T}\right) - 1\right]^{-1} \exp\left(\frac{D_o^{Na_2}}{k_B T}\right) (k_B T)^{-1}}{\left[2\left(\frac{2\pi m_{Na} k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]^2} =$$

$$\frac{1}{8} \frac{h^3}{k_B^{\frac{5}{2}} \Theta_r^{Na_2}} \frac{m_{Na_2}^{\frac{3}{2}}}{m_{Na}^3} T^{-\frac{3}{2}} \left[\exp\left(\frac{\Theta_\nu^{Na_2}}{T}\right) - 1\right]^{-1} \exp\left(\frac{D_o^{Na_2}}{k_B T}\right)$$

Wyrażamy teraz m_{Na} i m_{Na_2} w kilogramach i obliczamy $D_o^{Na_2}/k_B$.

$$m_{Na} = \frac{23}{1000 \times 6,022 \times 10^{23}} = 3,8193 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$m_{Na_2} = 2m_{Na} = 7,6387 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\frac{D_o^{Na_2}}{k_B} = \frac{17,3 \times 4184}{8,3145} = 8706 \text{ K}$$

W ostatnim równaniu zamiast k_B wstawiliśmy R , ponieważ D_o wyrażono w przeliczeniu na 1 mol a nie na 1 cząsteczkę. Po wstawieniu wartości liczbowych wszystkich wielkości oprócz temperatury, wyrażenie na K_p przyjmuje postać.

$$K_p = \frac{1}{8} \times \frac{(6,626 \times 10^{-34})^3}{(2 \times 3,14159)^{\frac{3}{2}} \times (1,381 \times 10^{-23})^{\frac{5}{2}} \times 0,221} \times$$

$$\frac{(7,6387 \times 10^{-26})^{\frac{3}{2}}}{(3,8193 \times 10^{-26})^3} T^{-\frac{3}{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{229}{T}\right)\right]^{-1} \exp\left(\frac{8706}{T}\right) =$$

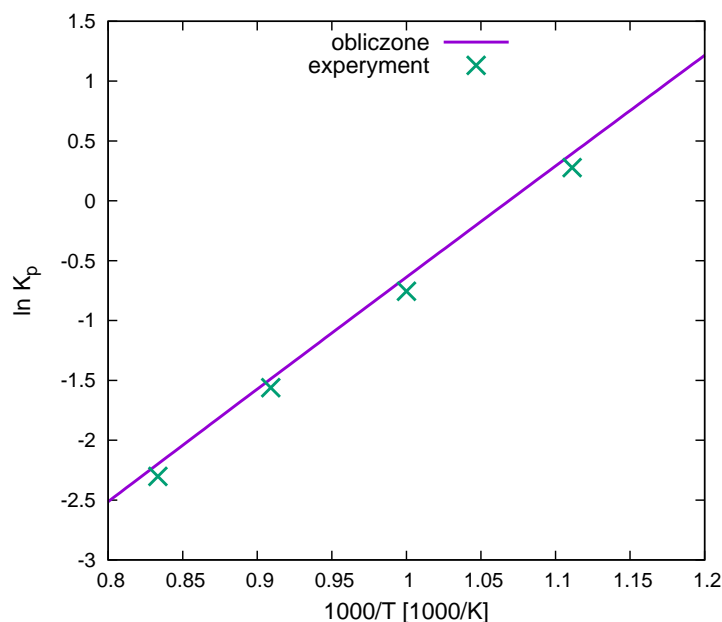
$$\frac{5,586 \times 10^{-6} \exp\left(\frac{8706}{T}\right)}{T^{\frac{3}{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{229}{T}\right)\right]}$$

Powyższe równanie wyraża stałą w Pa^{-1} (albo m^2/N). Aby stałą wyrazić w atmosferach, trzeba wyrażenie pomnożyć przez współczynnik przeliczeniowy z atmosfer na paskale (albo z paskali odwrotnych na atmosfery odwrotne) równy 101325. Wtedy dostajemy

$$K_p = \frac{0,5660 \exp\left(\frac{8706}{T}\right)}{T^{\frac{3}{2}} \left[1 - \exp\left(-\frac{229}{T}\right)\right]}$$

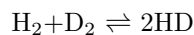
Po wstawieniu wartości temperatur z zadania otrzymujemy $K_p(900 \text{ K}) = 1,48 \text{ atm}^{-1}$, $K_p(1000 \text{ K}) = 0,53 \text{ atm}^{-1}$, $K_p(1100 \text{ K}) = 0,23 \text{ atm}^{-1}$, $K_p(1100 \text{ K}) = 0,11 \text{ atm}^{-1}$, które dobrze się zgadzają z wartościami z

doświadczenia. Zgodność wartości teoretycznych i doświadczalnych ilustruje poniższy wykres, na którym przedstawiono teoretyczny wykres logarytmu naturalnego stałej ciśnieniowej od odwrotności temperatury (przemnożonej przez 1000) (izochory van't Hoffa), z naniesionymi krzyżkami punktami doświadczalnymi. W badanych zakresie temperatur wykres jest w bardzo dobrym przybliżeniu linią prostą. Dodatnie nachylenie prostej wskazuje, że reakcja jest egzotermiczna.



Przykład 2

Wyprowadzić wzór na stałą równowagi reakcji wymiany pomiędzy gazowym wodorem cząsteczkowym (H_2 lub 1H_2) i gazowym deuterem cząsteczkowym (D_2 lub 1D_2).



Obliczyć wartości stałej równowagi w temperaturach $T = 195$ K, 273 K, 298 K, 383 K i 670 K z wartościami eksperymentalnymi równymi odpowiednio $K(195 \text{ K}) = 2,92$, $K(273 \text{ K}) = 3,24$, $K(298 \text{ K}) = 3,28$, $K(383 \text{ K}) = 3,50$ i $K(670 \text{ K}) = 3,8$ (Rittenberg et al., *J. Chem. Phys.*, 2, 362, 1934). Charakterystyczna temperatura oscylacji cząsteczki wodoru (1H_2) wynosi $\Theta_\nu^{^1H_2} = 6215$ K.

Rozwiązanie: Ponieważ całkowita liczba cząsteczek nie zmienia się w wyniku zajścia reakcji, ciśnieniowa stała równowagi jest równa stałej stężeniowej. Liczba symetrii cząsteczek 1H_2 i 2H_2 wynosi 2 a cząsteczki $^1H^2H$ wynosi 1, co należy

uwzględnić we wkładach rotacyjnych do sum statystycznych. Z kolei energie dysocjacji (D_e) wszystkich wymienionych cząsteczek są takie same. Wyrażenie na stałą równowagi ma postać

$$K = \frac{(q_{HD}/V)^2}{(q_{H_2}/V)(q_{D_2}/V)} = \frac{\left(\frac{2\pi m_{HD} k_B T}{h^2}\right)^3 \left(\frac{\Theta_r^{HD}}{T}\right)^2 \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{HD}}{T}\right)}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{HD}}{T}\right)\right]^2} \exp\left(\frac{2D_e}{k_B T}\right)}{\left(\frac{2\pi m_{H_2} k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Theta_r^{H_2}}{2T} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{H_2}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{H_2}}{T}\right)} \exp\left(\frac{D_e}{k_B T}\right) \left(\frac{2\pi m_{D_2} k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{\Theta_r^{D_2}}{2T} \frac{\exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{D_2}}{2T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{D_2}}{T}\right)} \exp\left(\frac{D_e}{k_B T}\right)} \frac{m_{HD}^3}{(m_{H_2} m_{D_2})^{\frac{3}{2}}} \frac{4\Theta_r^{H_2} \Theta_r^{D_2}}{(\Theta_r^{HD})^2} \frac{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{HD}}{T}\right)\right]^2}{\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{H_2}}{T}\right)\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_\nu^{D_2}}{T}\right)\right]} \exp\left(\frac{2\Theta_\nu^{HD} - \Theta_\nu^{H_2} - \Theta_\nu^{D_2}}{2T}\right)$$

Pierwszy ułamek stanowi wkład translacyjny, drugi rotacyjny, a pozostała część wkład oscylacyjny do wyrażenia na stałą równowagi.; Zauważmy, że zredukowały się wkłady pochodzące od energii dysocjacji (które są takie same dla każdej cząsteczki). Jednak z uwagi na różne temperatury charakterystyczne oscylacji, reakcja ma efekt energetyczny (patrz zadanie 5 z tematu 10).

Obliczymy teraz wkład translacyjny oraz rotacyjny. Można od razu zauważyć, że masy i masy zredukowane cząsteczek można tutaj wyrazić w dowolnych jednostkach, ponieważ ważne są tylko ich stosunki.

$$m_{H_2} = 2 \text{ g/mol}, \quad m_{D_2} = 4 \text{ g/mol}, \quad m_{HD} = 3 \text{ g/mol}$$

$$\mu_{H_2} = \frac{1 \times 1}{1 + 1} = \frac{1}{2} \text{ g/mol}, \quad \mu_{D_2} = \frac{2 \times 2}{2 + 2} = 1 \text{ g/mol}, \quad \mu_{HD} = \frac{1 \times 2}{1 + 2} = \frac{2}{3} \text{ g/mol}$$

Stąd

$$\frac{m_{HD}^3}{(m_{H_2} m_{D_2})^{\frac{3}{2}}} = \frac{3^3}{2^{\frac{3}{2}} 4^{\frac{3}{2}}} = \frac{27}{16\sqrt{2}} \approx 1,1932$$

$$\frac{\Theta_r^{H_2} \Theta_r^{D_2}}{(\Theta_r^{HD})^2} = \frac{I_{HD}^2}{I_{H_2} I_{D_2}} = \frac{\mu_{HD}^2}{\mu_{H_2} \mu_{D_2}} = \frac{\left(\frac{2}{3}\right)^2}{\frac{1}{2} \times 1} = \frac{8}{9} \approx 0,8889$$

ponieważ $\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B}$, $I = \mu d^2$ a długość wiązania jest taka sama dla wszystkich cząsteczek.

Temperatury charakterystyczne oscylacji można wyrazić przez temperaturę charakterystyczną oscylacji H_2 . Mamy

$$\Theta_{\nu}^{D_2} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{D_2}}} \Theta_{\nu}^{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \Theta_{\nu}^{H_2} = 4395 \text{ K}$$

$$\Theta_{\nu}^{HD} = \sqrt{\frac{\mu_{H_2}}{\mu_{HD}}} \Theta_{\nu}^{H_2} = \frac{3}{\sqrt{2 \times 2}} \Theta_{\nu}^{H_2} = 5382 \text{ K}$$

Po wstawieniu powyższych wartości do wyrażenia na stałą równowagi dostajemy

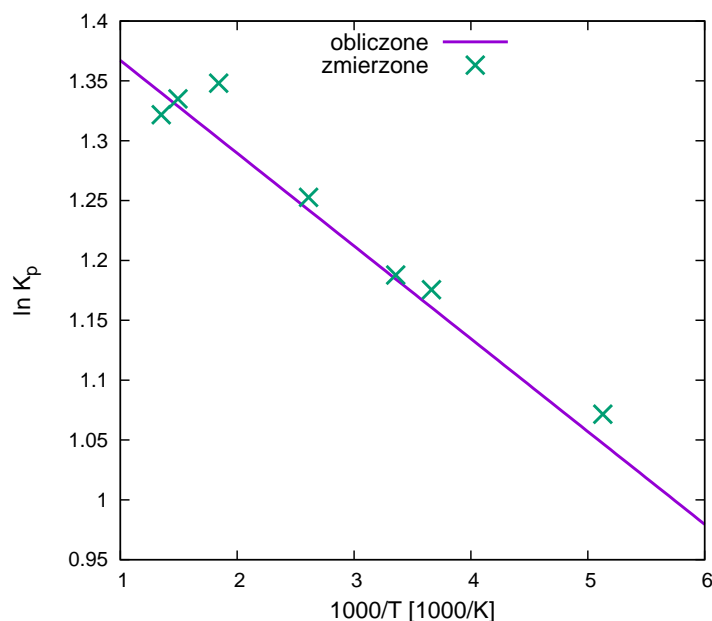
$$K = 4,24 \times \frac{[1 - \exp(-\frac{6215}{T})] [1 - \exp(-\frac{4395}{T})]}{[1 - \exp(-\frac{5382}{T})]^2} \exp\left(\frac{-77,5}{T}\right) \approx$$

$$4,24 \times \exp\left(\frac{-77,5}{T}\right)$$

Ostatnie przybliżenie jest uzasadnione tym, że charakterystyczne temperatury oscylacji wszystkich cząsteczek uczestniczących w reakcji są bardzo wysokie. Z równania na stałą równowagi wynika, że reakcja jest endotermiczna i że dla wysokiej temperatury jej wartość powinna dążyć do 4,24. Można zauważyć, że dominującym wkładem do tej granicznej wartości jest iloczyn liczb symetrii cząsteczek substratów reakcji.

Po wstawieniu wartości temperatur dostajemy $K(195 \text{ K}) = 2,85$, $K(273 \text{ K}) = 3,19$, $K(298 \text{ K}) = 3,27$, $K(383 \text{ K}) = 3,46$ i $K(670 \text{ K}) = 3,78$. Z wyjątkiem wartości dla $T = 195 \text{ K}$, wartości obliczone dobrze zgadzają się z wartościami zmierzonymi. Gorszą zgodność dla najniższej temperatury można łatwo wyjaśnić niższą dokładnością przybliżenia wysokotemperaturowego. Rotacyjna temperatura charakterystyczna H_2 wynosi 85,5 K, co jest wartością tylko nieco ponad 2 razy niższą niż najniższa z temperatur.

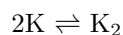
Podobnie jak dla przykładu 1, poniżej przedstawiono wykres $\ln(K) = f(1000/T)$ z naniesionymi krzyżykami punktami doświadczalnymi. Ujemne nachylenie prostej wskazuje, że reakcja jest endotermiczna.



11.3 Zadania

Zadanie 1

Na podstawie przykładu 1 obliczyć stałą ciśnieniową równowagi reakcji



w temperaturach 800 K i 1000 K. Wartości doświadczalne stałej dla tych temperatur wynoszą odpowiednio 0,673 i 0,123 atm⁻¹ (Ewing et al., *J. Chem. Phys.*, 71, 473, 1977). Charakterystyczna temperatura oscylacji cząsteczki K₂ wynosi $\Theta_\nu = 133$ K a jej charakterystyczna temperatura rotacji wynosi $\Theta_r = 0,081$ K. Skorygowana o energię oscylacji zerowych energia dysocjacji cząsteczki dipotasu wynosi $D_o = 15,8$ kcal/mol. Podobnie jak w przypadku sodu, można zaniedbać wkłady wzbudzeń elektronowych atomu potasu do sumy statystycznej.

Zadanie 2

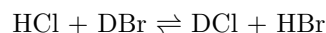
Wyprowadzić wyrażenie na ciśnieniową stałą równowagi reakcji dysocjacji jodu cząsteczkowego w fazie gazowej oraz obliczyć wartości tej stałej w temperaturach $T = 872$ K, 973 K, 1073 K, 1173 K i 1273 K. Jod atomowy znajduje się w stanie dubletowym (term $^2P_{3/2}$) a masa atomowa jodu wynosi $M = 127$ g/mol. Skorygowana o oscylacje zerowe energia dysocjacji cząsteczki jodu wynosi $D_o = 35,6$ kcal/mol, jej charakterystyczna temperatura oscylacji wynosi $\Theta_\nu = 308$ K a charakterystyczna temperatura rotacji wynosi $\Theta_r = 0,0537$ K. Obliczone wartości

stałej równowagi porównać z wartościami eksperymentalnymi zebranymi (wraz z odchyleniami standardowymi) w poniższej tabeli (źródło: Perlman i Rollefson, *J. Chem. Phys.*, 9, 362, 1941).

T [K]	872	973	1073	1173	1273
K_p [atm]	$1,81 \times 10^{-4}$	$1,801 \times 10^{-3}$	0,01082	0,04805	0,1678
σ_K [atm]	$0,19 \times 10^{-4}$	$0,060 \times 10^{-3}$	0,00012	0,00036	0,0017

Zadanie 3

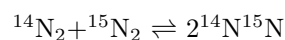
Pokazać, że stała równowagi reakcji wymiany izotopowej



dąży w przybliżeniu do jedności w wystarczająco wysokich temperaturach. Charakterystyczne temperatury oscylacji HCl i HBr wynoszą odpowiednio $\Theta_\nu^{\text{HCl}} = 4227$ K i $\Theta_\nu^{\text{HBr}} = 3787$ K.

Zadanie 4*

Wyprowadzić wzór na stałą równowagi reakcji wymiany izotopowej



w funkcji temperatury. Do wzoru wstawić wartości wszystkich wielkości oprócz temperatury. Charakterystyczna temperatura oscylacji cząsteczki $^{14}\text{N}_2$ wynosi $\Theta_\nu^{^{14}\text{N}_2} = 3374$ K. Obliczyć stałą równowagi w temperaturze $T = 465^\circ\text{C}$ i $T = 500^\circ\text{C}$. Następnie, na podstawie podanych poniżej danych z pracy Jorisa i Taylora (*J. Chem. Phys.*, 7, 893, 1939), dotyczących tej reakcji wymiany izotopowej na katalizatorze żelazowym w obecności metyloaminy (tabela III w cytowanej pracy) obliczyć doświadczalne stałe równowag i porównać z wartościami teoretycznymi.

T [°C]	Czas [h]	Ilość/1000 jednostek $^{14}\text{N}_2$	
		$^{14}\text{N}_2$	$^{15}\text{N}_2$
465	2	100,5	51,50
	17	125,8	39,00
	37	163,0	22,60
	60	194,0	14,00
500	2	108,0	48,00
	8	142,0	38,00
	21	184,0	20,00
	26	197,5	17,40
	35	202,0	13,40
	46	207,0	13,25

Dlaczego występują rozbieżności pomiędzy stałymi wyliczonymi z danych eksperymentalnych z zawartości poszczególnych składników otrzymanych dla najdłuższych czasów reakcji?