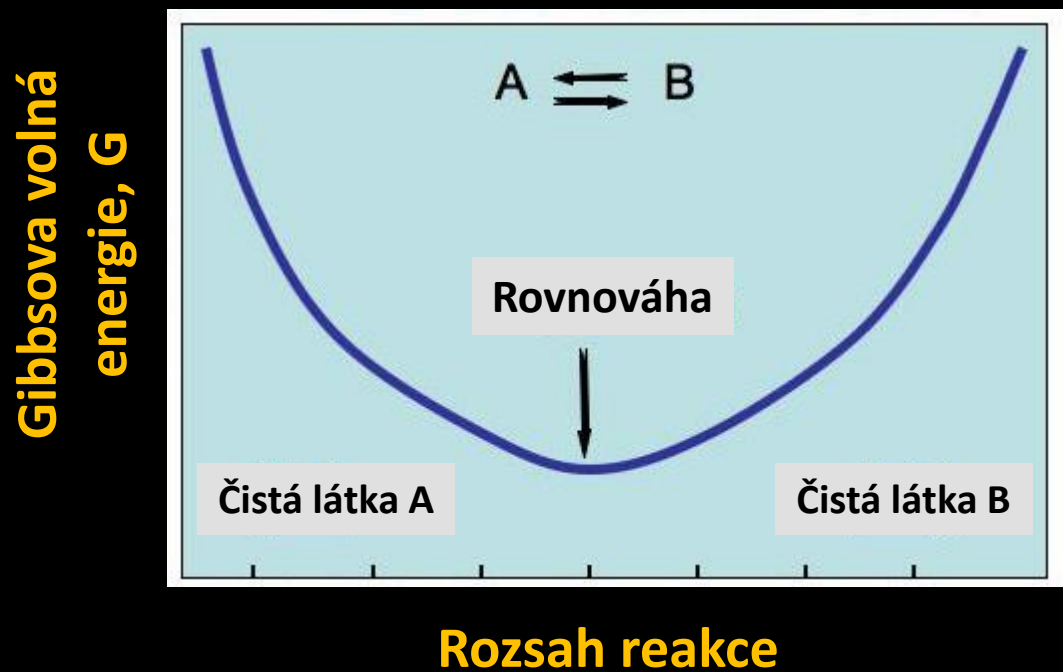


C4660: Základy fyzikální chemie

Centrální téma: chemická termodynamika



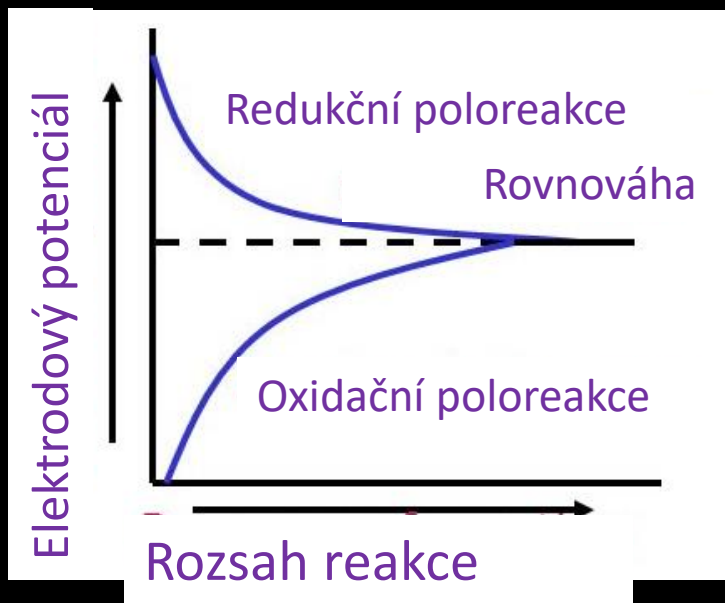
Blok B,
7 přednášek

6/7 Markéta Munzarová,
1/7 Dominik Heger,

A12/327,
A8/218,

marketa@chemi.muni.cz
hegerd@chemi.muni.cz

Chemická kinetika a rovnovážná elektrochemie

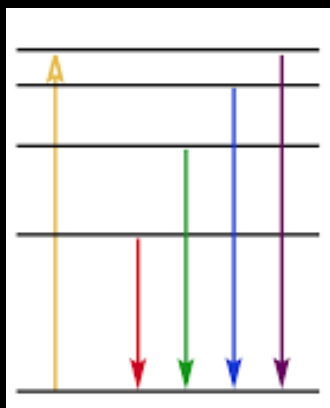


Blok C, 3 přednášky

2/3 Dominik Heger

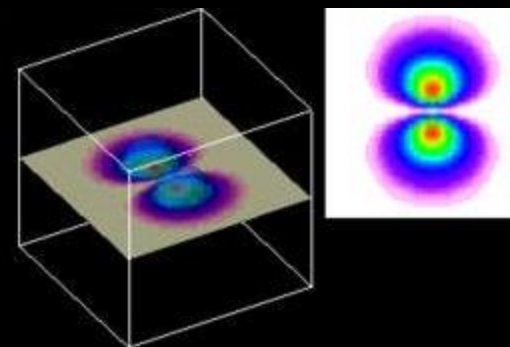
1/3 Jan Hrbáč, UKB A12/107,
jhrbac@mail.muni.cz

Interakce molekul s EM zářením, molekulové a atomové orbitály



Blok A, 3 přednášky

2/3 MM, 1/3 DH



Organizace semináře

Cvičící: Mgrs Hugo Semrád, Jakub Stošek, & Vít Landányi

Forma : Řešení úloh s využitím tabule.

Zadání semináře: Předchozí Po, 8.00, pod C3150 i C4660.

Výtisky zadání: Poskytneme 1 na dvojici studentů.

„Vzorová“ řešení: V ISu do následujícího Po, 8.00.

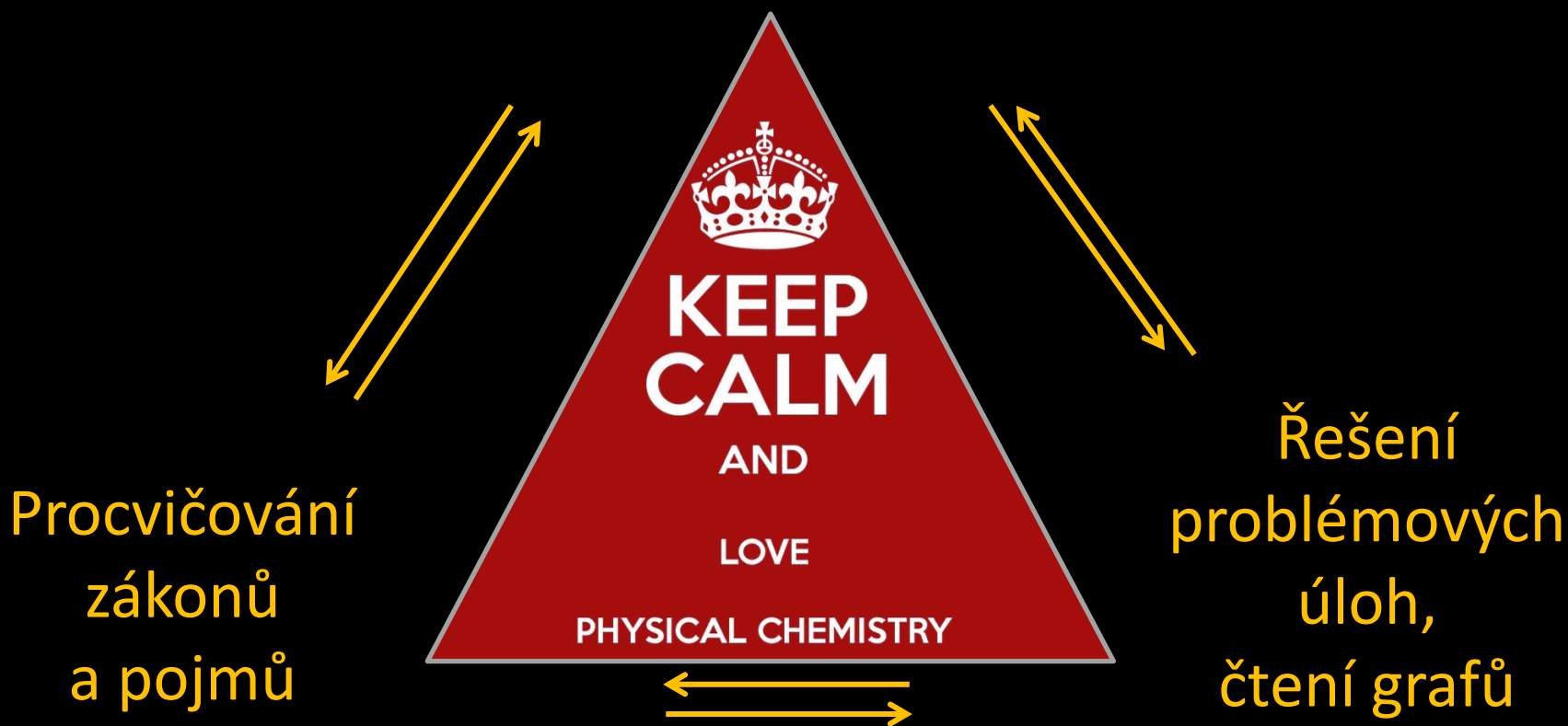
Testy v semináři: 3 za semestr, nutná $\frac{1}{2}$ bodů celkem.

Termíny testů: 4., 8., 12. seminář.

Tolerované absence: max 2 bez lékařského potvrzení.

Písenná ZK na 100 minut, otevřené úlohy

Porozumění souvislostem



Klíčová otázka: WOHER weiß ich das?

Dobrá znamení (DZ) při přípravě

DZ 1: V semináři řeším sám(a); cvičící: vedení + pomoc.

DZ 2: Doma řeším zbylé úlohy ze semináře.

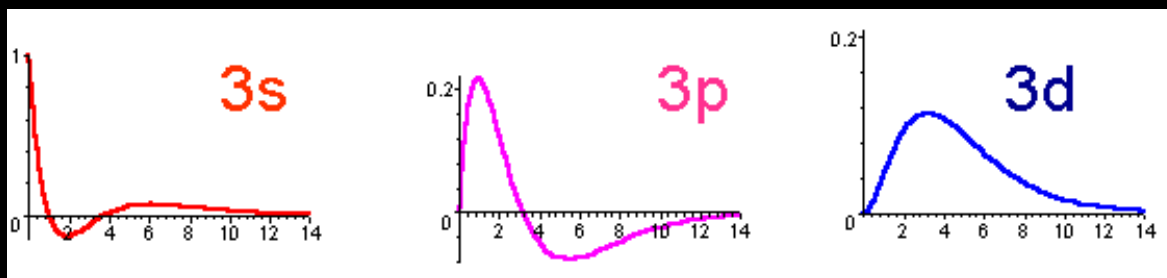
DZ3: Často vracím k určitým vztahům (asi zásadní).

DZ4: Formuluji otázky pro konzultaci.

DZ5: DZ4 => objednáám se. Počítá se s frekvencí v cca 1xtýdně. Termín bude nabídnut všem studentům.



1. Atomové orbitaly



Co JSOU atomové orbitaly? **Jednoelektronové vlnové funkce!**

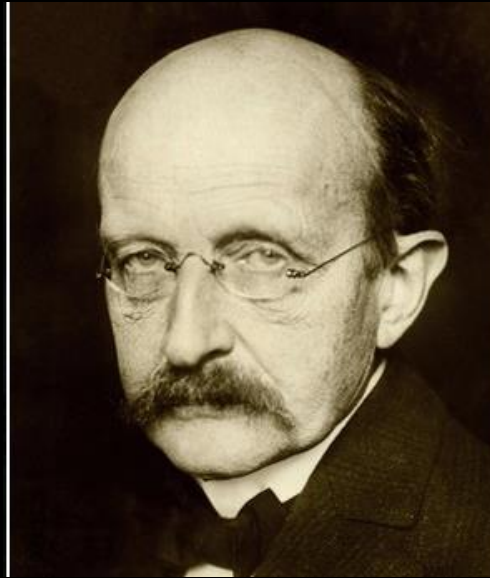
Jak tomu blíže porozumět?

Nejlépe skrze krátký vhled do historie kvantové mechaniky.

1.1 Spektrální hustota absolutně černého tělesa

Wienův
vyzařovací zákon:

$$\lambda_{max} \cdot T = konst$$

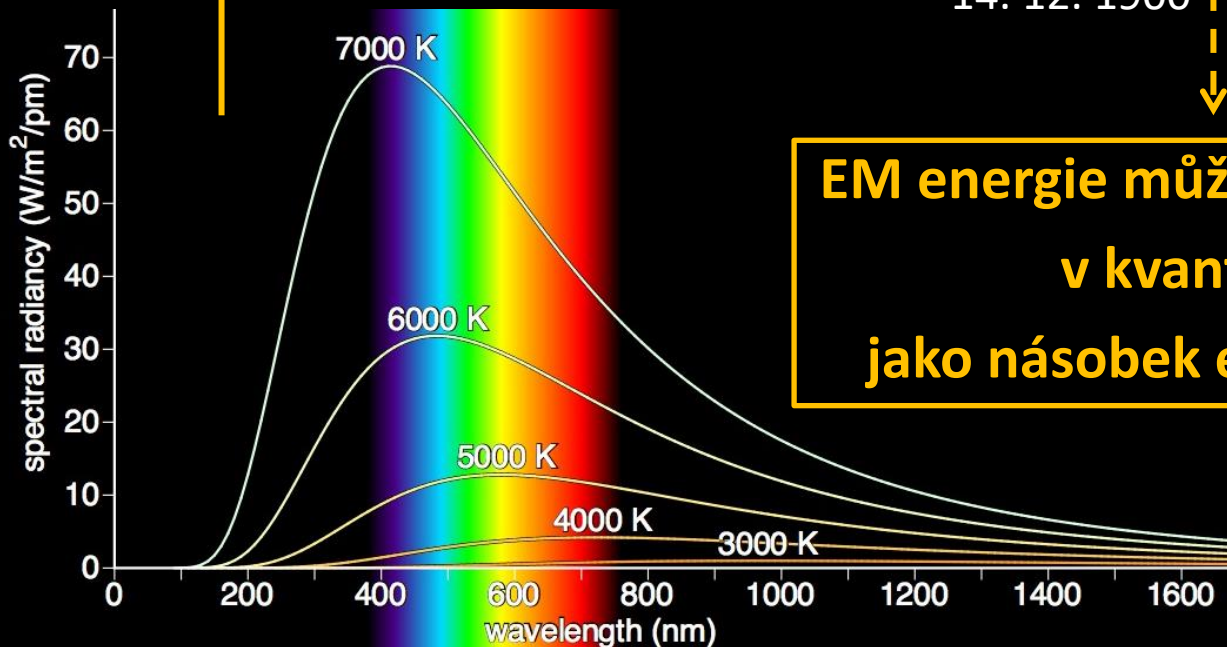


The spectral density of black body radiation... represents something absolute, and since the search for the absolutes has always appeared to me to be the highest form of research, I applied myself vigorously to its solution.

— Max Planck —

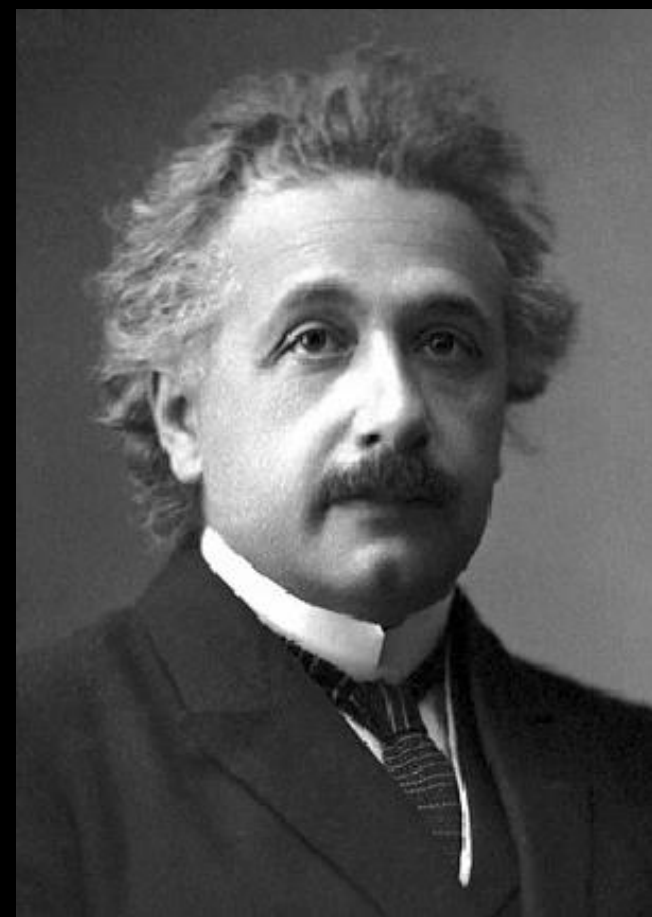
14. 12. 1900 odvození obsahující postulát:

**EM energie může být vyzařována pouze
v kvantované formě,
jako násobek elementární jednotky.**

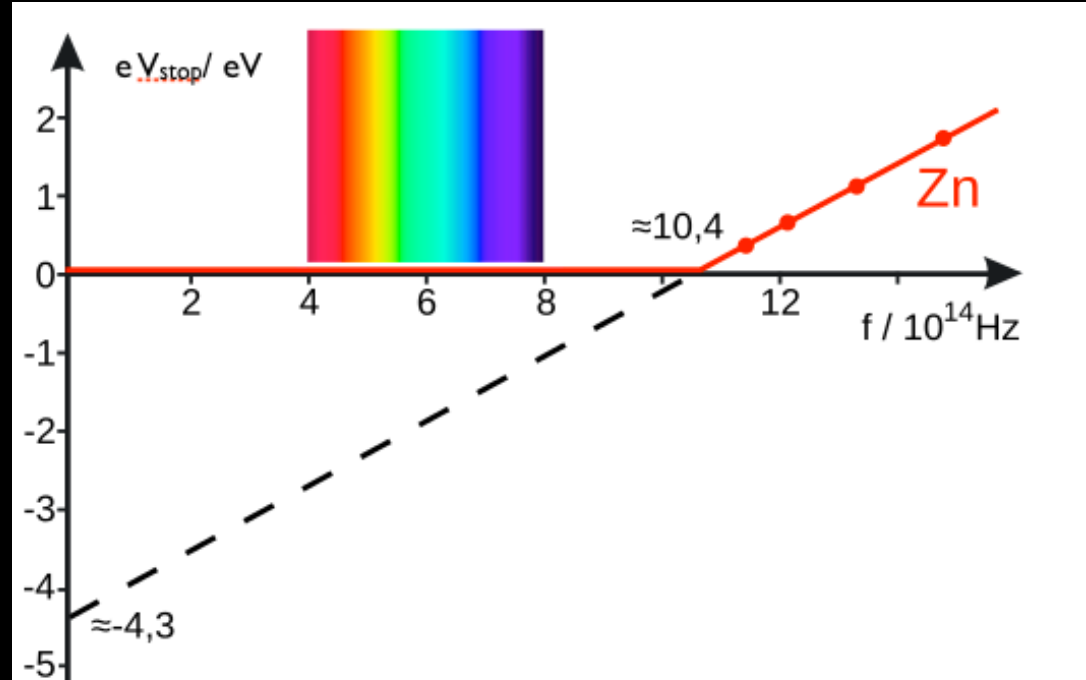


1.2 Částicové vlastnosti EM vln

Proč při interakci kovu s EM zářením dojde k emisi elektronů až od určité hraniční frekvence ν ?



Albert Einstein, 1909



e^- v kovu musí překonat prahovou E .
Světlo se chová jako proud tzv. fotonů.

Energie 1 fotonu: $E = h \cdot \nu$

Jeden e^- interaguje s *jedním* fotonem.

1.3 Vlnové vlastnosti částic

Matter as Waves

$$\lambda = \frac{h}{m v}$$



Mají-li vlny vlastnosti částic,
mohou i částice mít vlastnosti vln.



Louis de Broglie, 1923

„ v “ značí rychlost, nikoli frekvenci !

λ = příslušná vlnová délka, h = Planckova konstanta

Příklad k části 1.3

Vlnová délka částic má jasný smysl (a lze ji změřit) při rovnoměrném přímočarém pohybu.

Odvoďte v tomto případě vztah pro výpočet λ z hmotnosti m , celkové energie E a potenciální energie V .

de Broglieho vztah

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$mv = p = \sqrt{2mT}$$

$$T = E - V$$

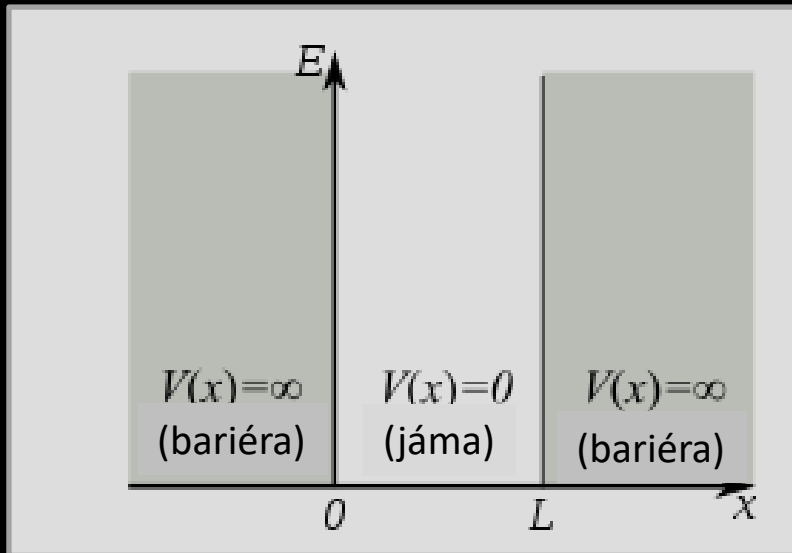
$$mv = p = \sqrt{2m(E - V)}$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(E - V)}}$$

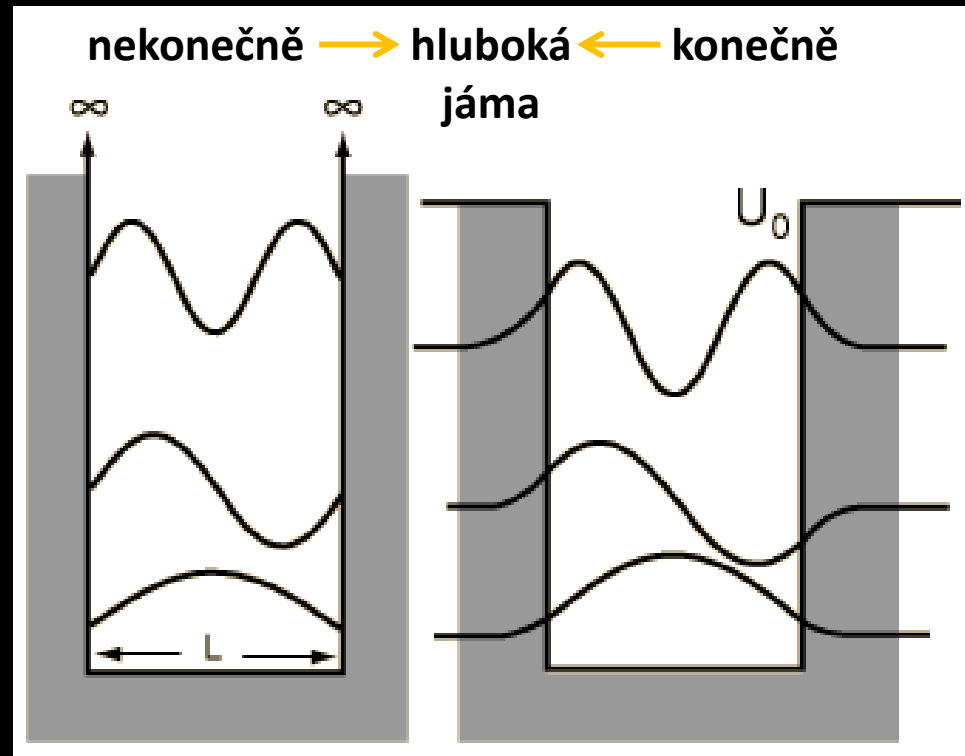
1.4 Vlnové funkce pro částici v jámě

Chovají-li se částice jako vlny, pozbýváme ostré informace o jejich chování (x, y, z, p_x, p_y, p_z).

Musí nám stačit spojitý popis = popis pomocí funkcí.



$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L}x\right)$$



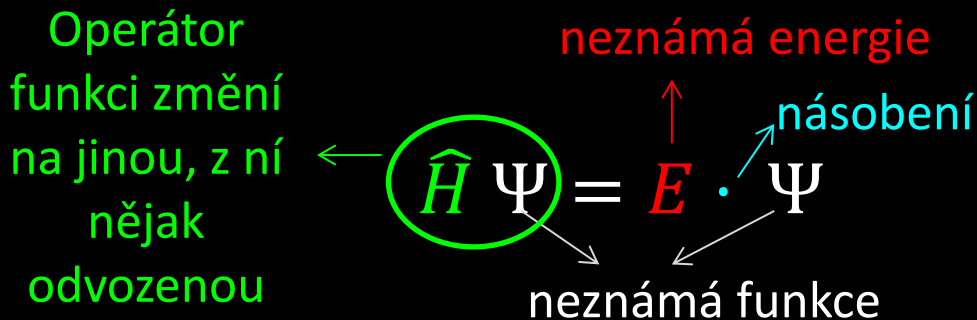
1.5 Jak se vlnové funkce nalezou?

Vlnové funkce pro konkrétním hladiny energie:

Použijeme tzv. operátor energie, tradičně značený \hat{H} (od „Hamiltonův operátor“).

Celková energie částice v jámě klasicky: $E = \frac{p^2}{2m}$

Kvantově: řeším 1 rovnici o 2 neznámých:



Pro částici v 1-rozměrné jámě: $\hat{H} = -\frac{h}{2\pi m} \frac{d^2}{dx^2}$

Sir William R. Hamilton



1805-1865, Irský M, F a ASTR
přeformuloval klasickou
mechaniku
na abstraktnější úrovni

1.6 Vlastní funkce a hodnoty operátoru

Tj. pro částici v jámě hledám takovou matematickou funkci, která se dvojnásobným derivováním vrátí na svůj původní funkční předpis, až na konstantu.

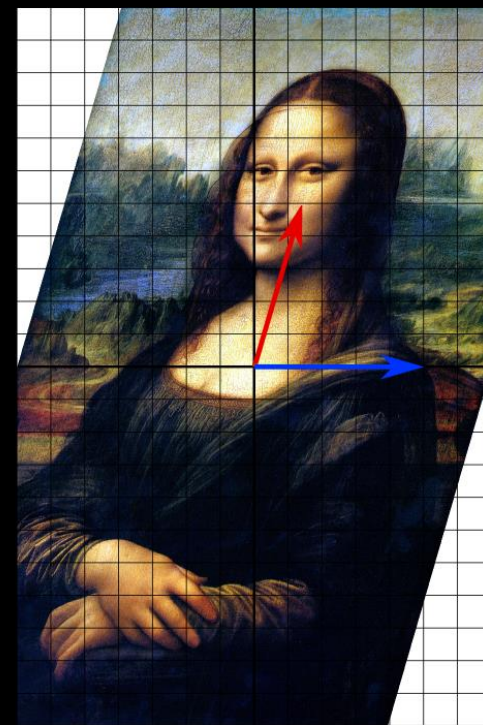
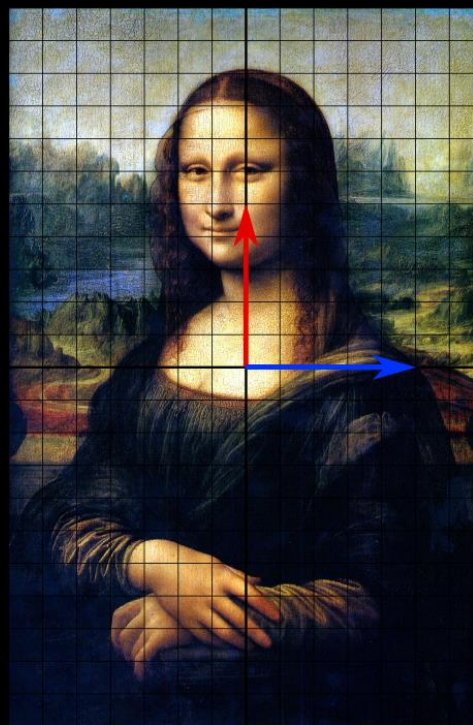
Platí to pro námi nalezené sinusoidy?

Obecný postup v QM:

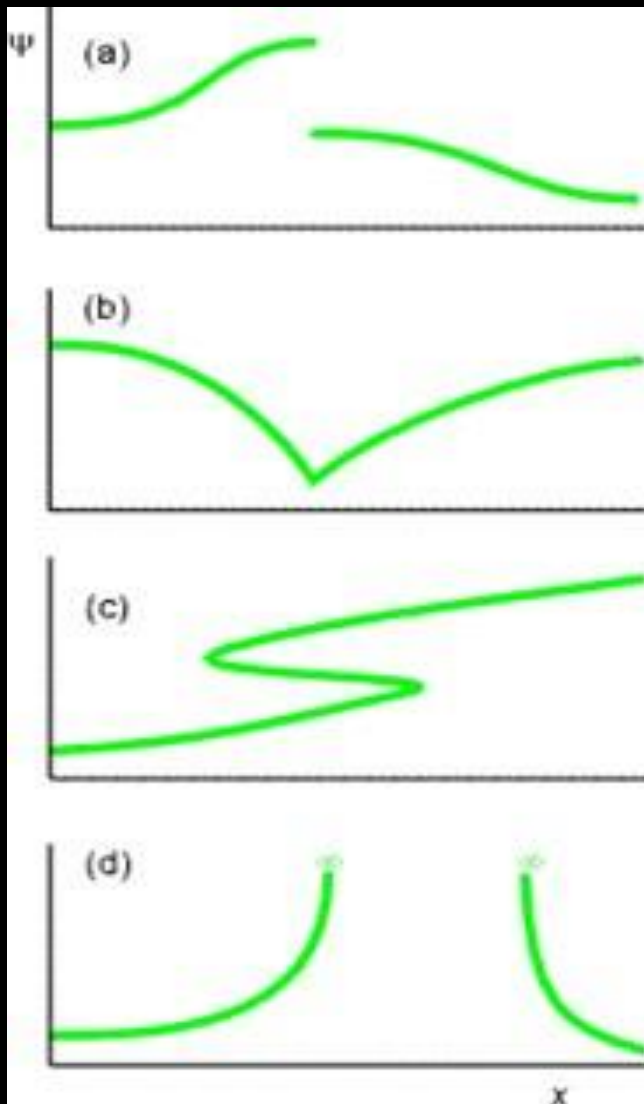
1. Napíšu klasický předpis pro výpočet veličiny
2. Z něj vytvořím předpis kvantový, tzv. operátor
3. Najdu funkce, které operátor pouze vynásobí konstantou.

VLASTNÍ FUNKCE
OPERÁTORU

VLASTNÍ HODNOTY
VELIČINY



1.7 Chybějící rovnice do soustavy s neznámými Ψ a E : Vlastnosti tzv. fyzikálně přijatelné vlnové funkce



Spojitost

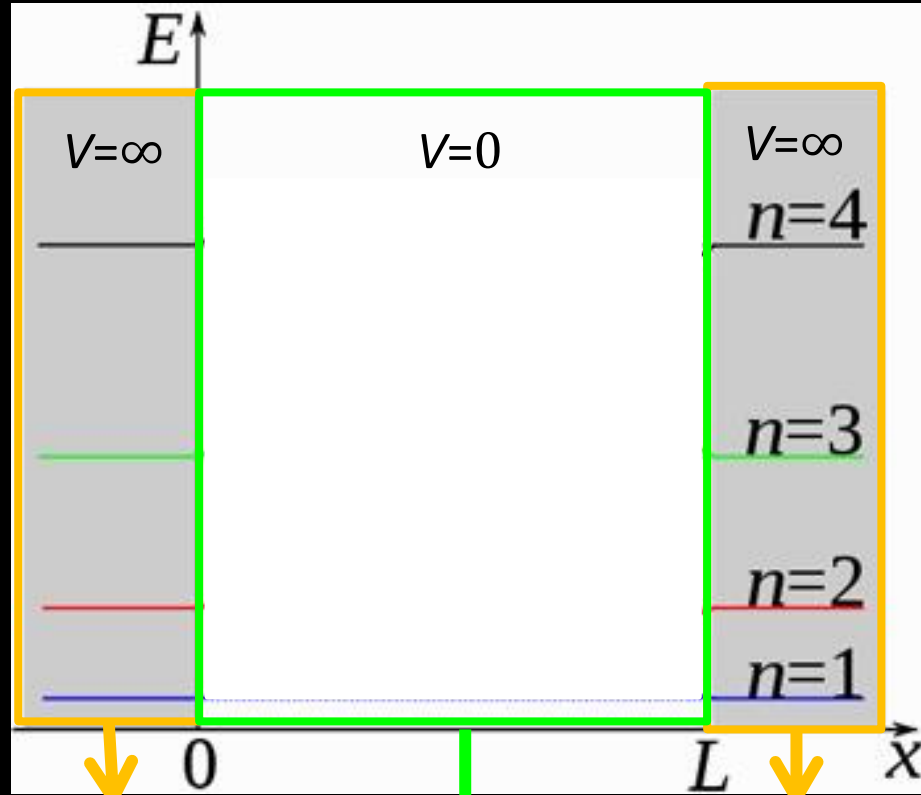
Spojitost 1. derivace až
na výjimky (singularity)

Jednoznačnost

Integrovatelnost druhé
mocniny (kvadrátu)

1.8 Fyzikální přijatelnost Ψ pro částici v jámě

Zakřivení
vlnové
funkce:
míra E_{kin}

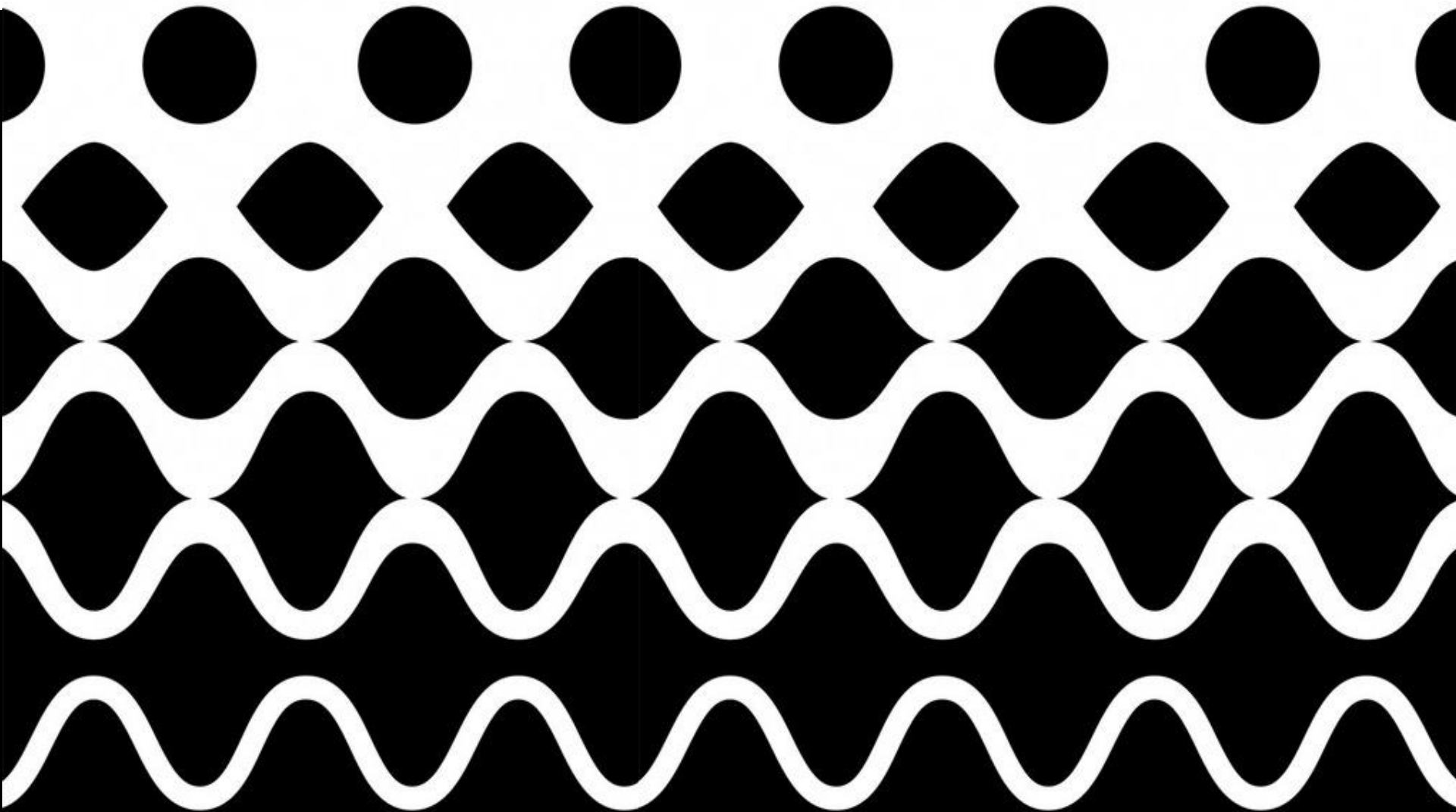


$\Psi=0$ (energeticky nedostupná oblast)

Odněkud vím, že řešením v této oblasti bude lin. kombinace **sin x** a **cos x**.
Neznám ale periodu.

Který požadavek na fyzikální přijatelnost mi ji pomůže určit?

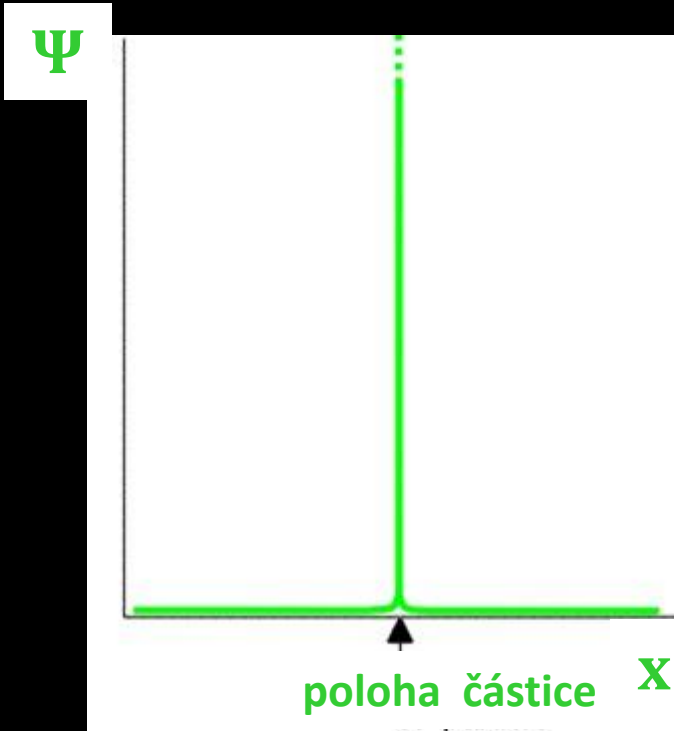
Částicový pohled lze získat i z vln!



Artist's impression, inspired by the work of the M. C. Escher, of the continuous morphing between particle- and wave-like behaviour of light.

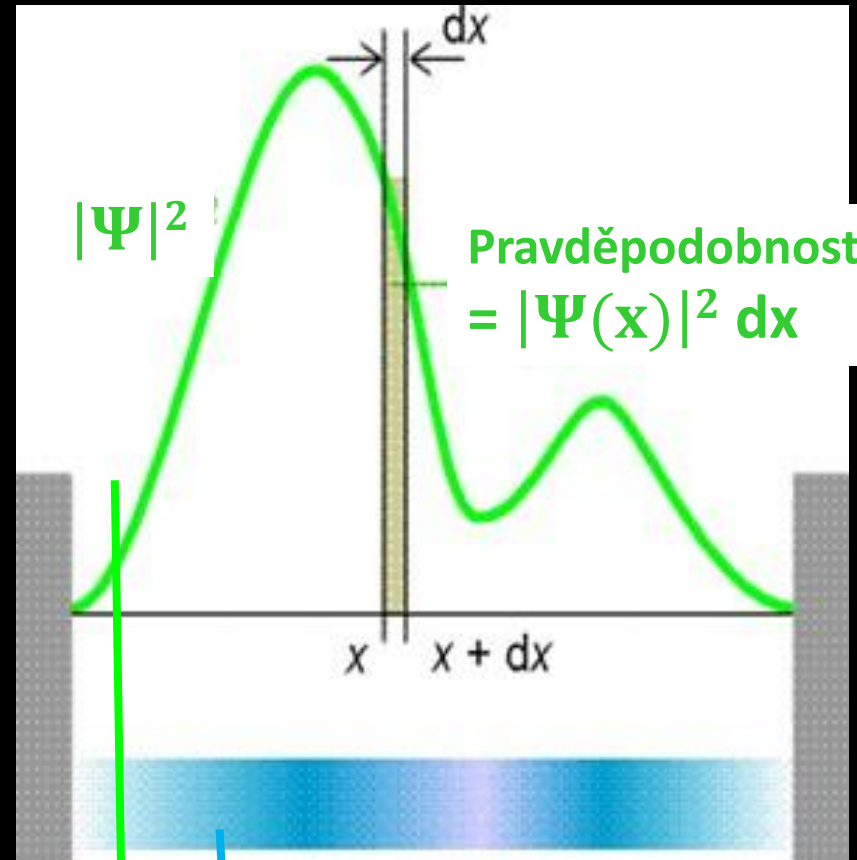
CREDIT: N.Brunner and J.E. Simmonds

1.9 Vlnová funkce & poloha částice



Vlnová funkce částice s určitou polohou (za cenu zcela neurčité hybnosti)

Kdyby hodnota Ψ byla vždy reálné číslo, stačil by kvadrát bez absolutní hodnoty.



HUSTOTA pravděpodobnosti výskytu částice

1.10 Pojem Atomového Orbitalu (AO)

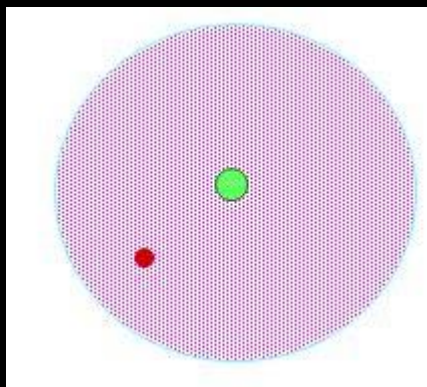
Atomový orbital = vlnová funkce pro 1 elektron

≠ hustota elektronu (např. proto,
že Ψ obecně nabývá komplexních hodnot)

Tím tedy máme definovány AO pro systémy H, He⁺, Li²⁺, ...

**Atomový orbital pro víceelektronové systémy:
pojem založen na aproximaci autorů Douglas Hartree + Vladimir Fock**

Vybraný e⁻
interaguje
s časově
zprůměrovanou
hustotou
ostatních e⁻



Skutečnost:

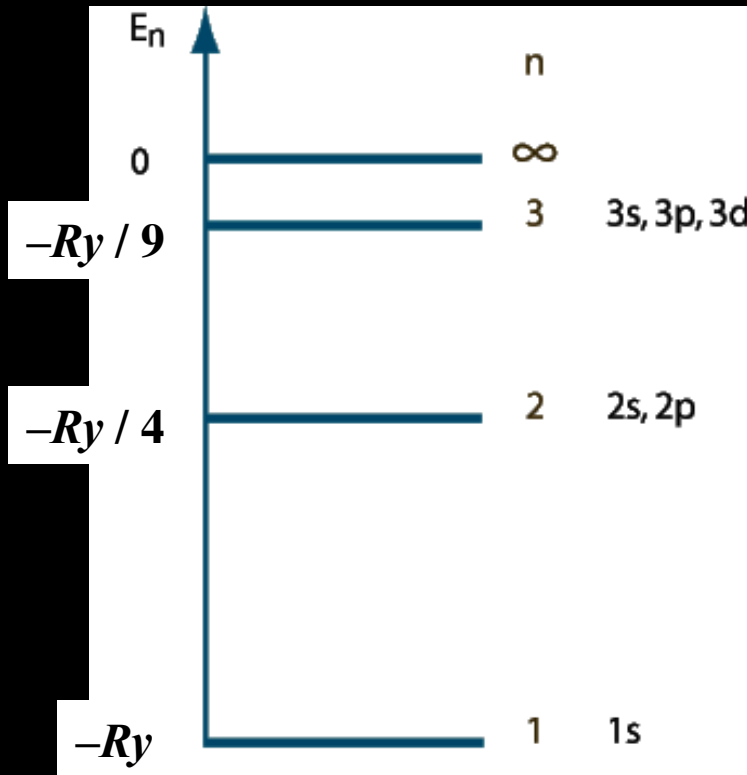


Znevýhodnění

Zvýhodnění

1.11 Hladiny energie pro jednotlivé AO

A. Vodík



$Ry = 13,6 \text{ eV}$ (Rydbergova konstanta)

B. Ionty typu vodíku

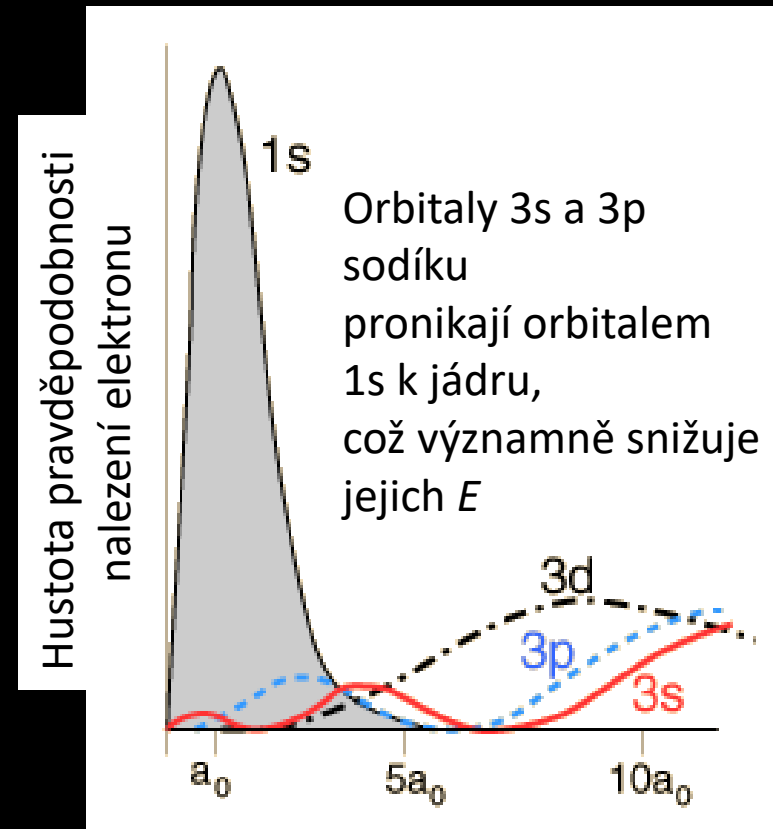
$$E_n = -Ry \frac{Z^2}{n^2}$$

(Procvičení v semináři)

Význam kvantových čísel I:
 n ... kvantuje energii

1.11 Hladiny energie pro jednotlivé AO

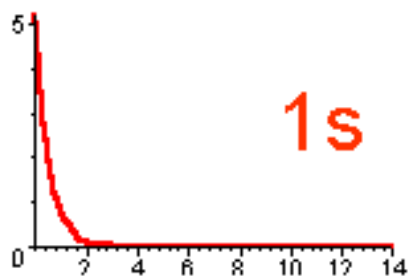
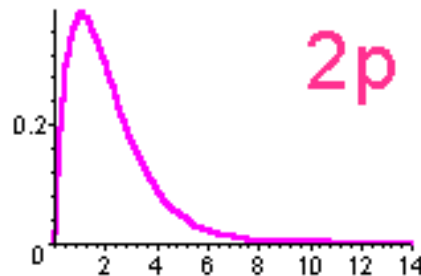
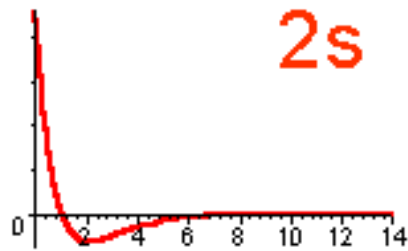
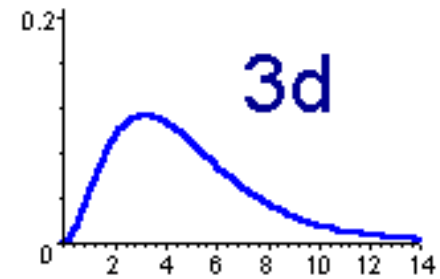
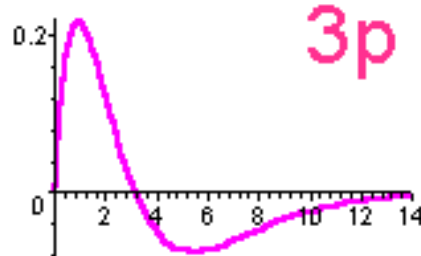
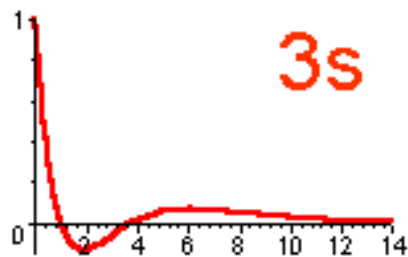
C. Víceelektronové atomy: Energie závisí na n a l !



1.12 Atomové orbitály H: znázornění I

$$\Psi = R_{nl}(r) \times Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Radiální část vlnové funkce, grafy



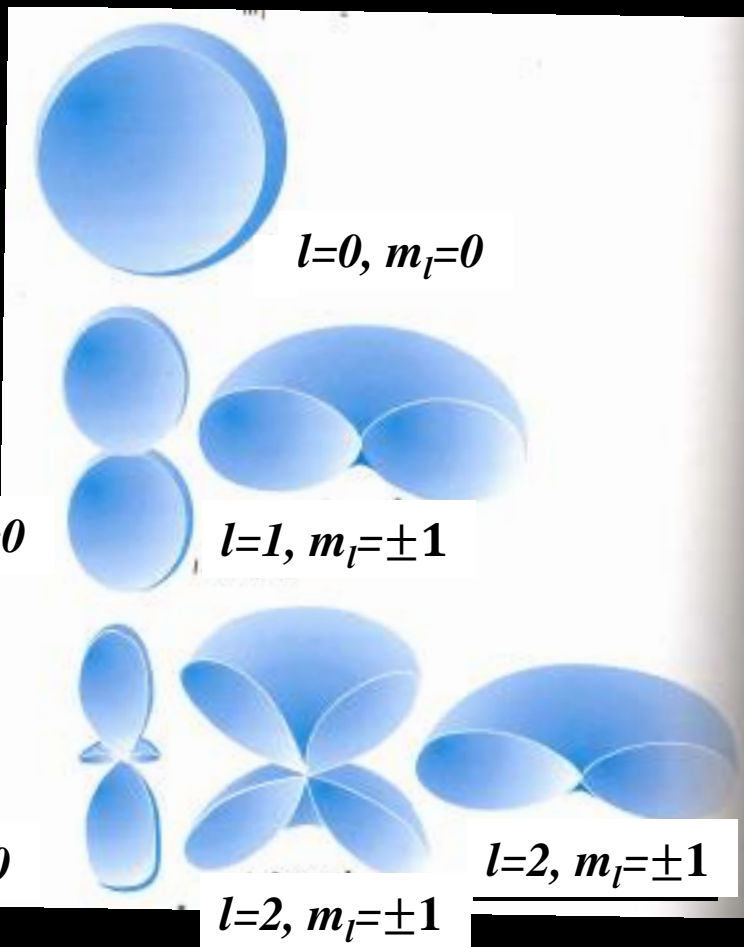
$r / 10^{-10} \text{ m}$



1.12 Atomové orbitaly H: znázornění II

$$\Psi = R_{nl}(r) \times Y_l^m(\theta, \varphi)$$

↓
Angulární část vlnové funkce,



Angulární grafy $|Y_l^m|^2$

(čtverce absolutní hodnoty angulárních vlnových funkcí) pro dovolené kombinace l a m_l

Význam kvantových čísel II:

l ... kvantuje moment hybnosti

m_l ... kvantuje průmět momentu hybnosti do osy z

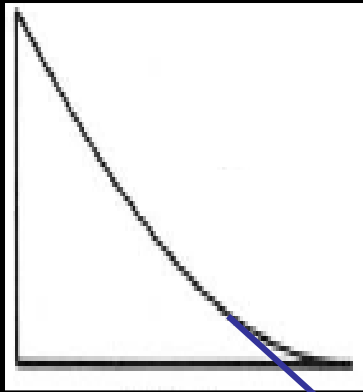
1.13 Vlnová funkce a radiální distribuční funkce

1s elektron má největší pravděpodobnost výskytu nejbližší k jádru...

...ale ve větší radiální vzdálenost je více možných pozicí

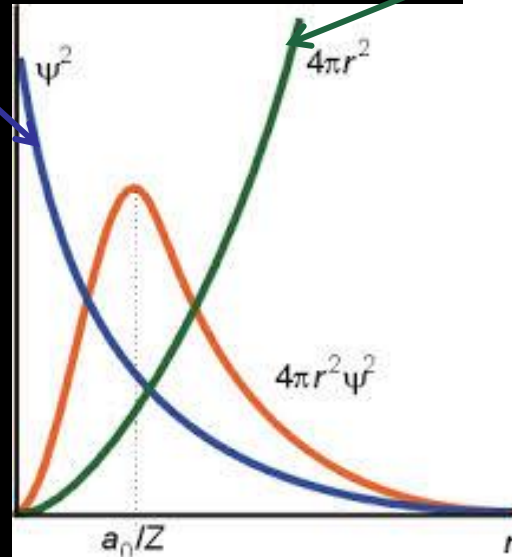
ψ^2 ve

zvoleném směru

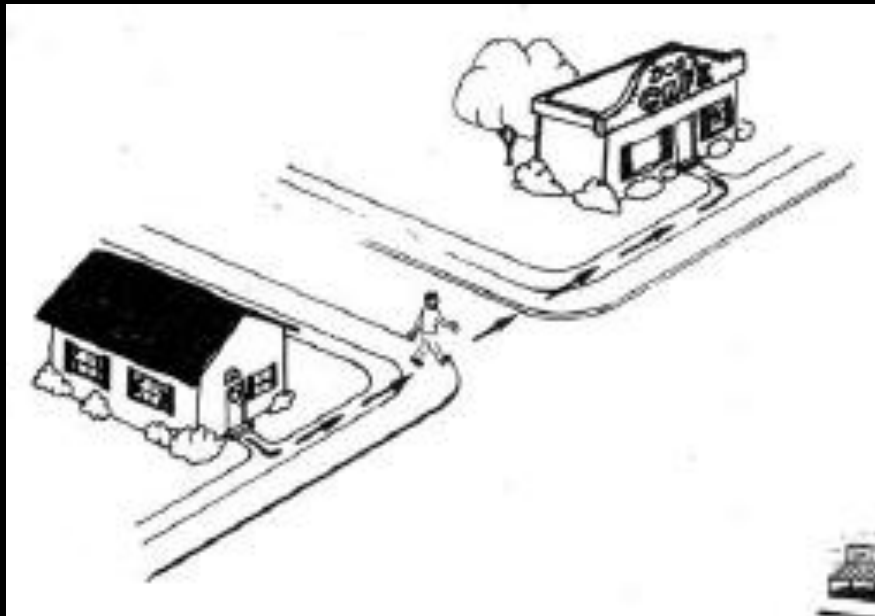


Vzdálenost od jádra, r

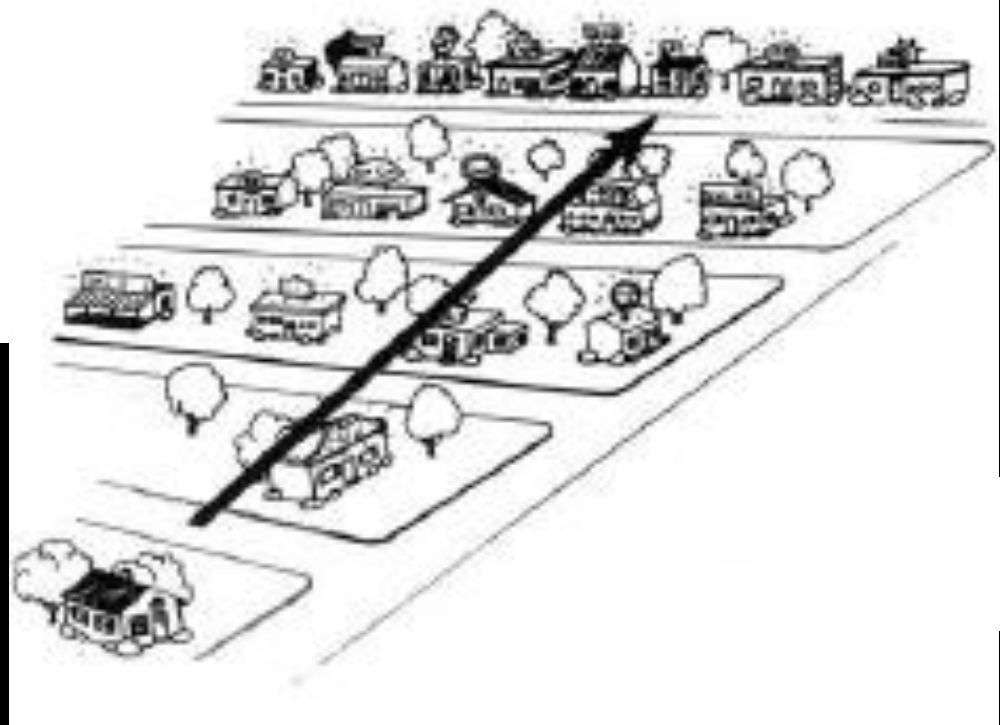
$4\pi r^2$



Můj přítel se nejpravděpodobněji objeví v restauraci nejbližší k jeho domu...



... ale vzdálenější okolí neignoruje úplně, a v něm lze najít restaurací více...



1.14 Slaterova pravidla pro stínění AO

A. Pojem *efektivního náboje*

$$Z^* = Z - \sigma$$

Náboj jádra

stínící konstanta;
míra znevýhodnění
elektronu v daném
AO v počítování
jaderné atrakce

(díky přítomnosti
ostatních elektronů)

efektivní náboj,
jež pocítuje elektron
v daném AO

1.14 Slaterova pravidla pro stínění AO

B. Hierarchie AO dle stínících schopností

- Zápis el. konfigurace v pořadí rostoucího kvantového čísla n a poté l , rozdělení do skupin:

(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p), etc.



skupina 1 2 3 4 5 6 7 8 ...

- Každý elektron stíní všechny elektrony ve své skupině a nalevo od ní. Elektrony ve skupinách napravo **NESTÍNÍ**.
(ve Slaterových pravidlech vůbec, v přesnějších výpočtech málo).

Proč?

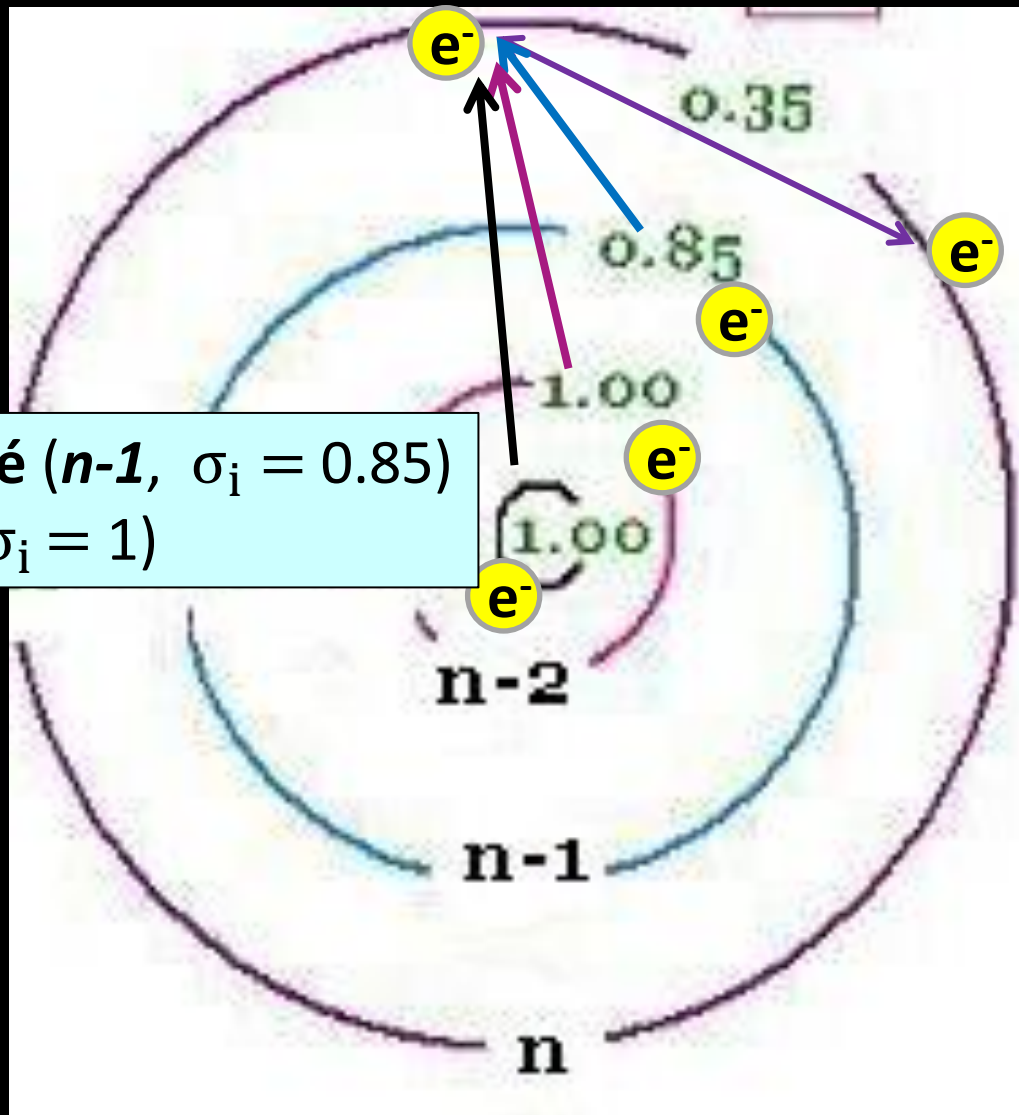
INTRODUCTION TO EFFECTIVE NUCLEAR CHARGE



Čím dále se e^- v průměru od Nu nachází,
tj. čím vyšší je jeho n , tím více je znevýhodněn.
Naopak tím méně ovlivňuje elektrony v blízkosti jádra.

1.14 Slaterova pravidla pro stínění AO

C. Velikosti stínících příspěvků pro elektrony s, p



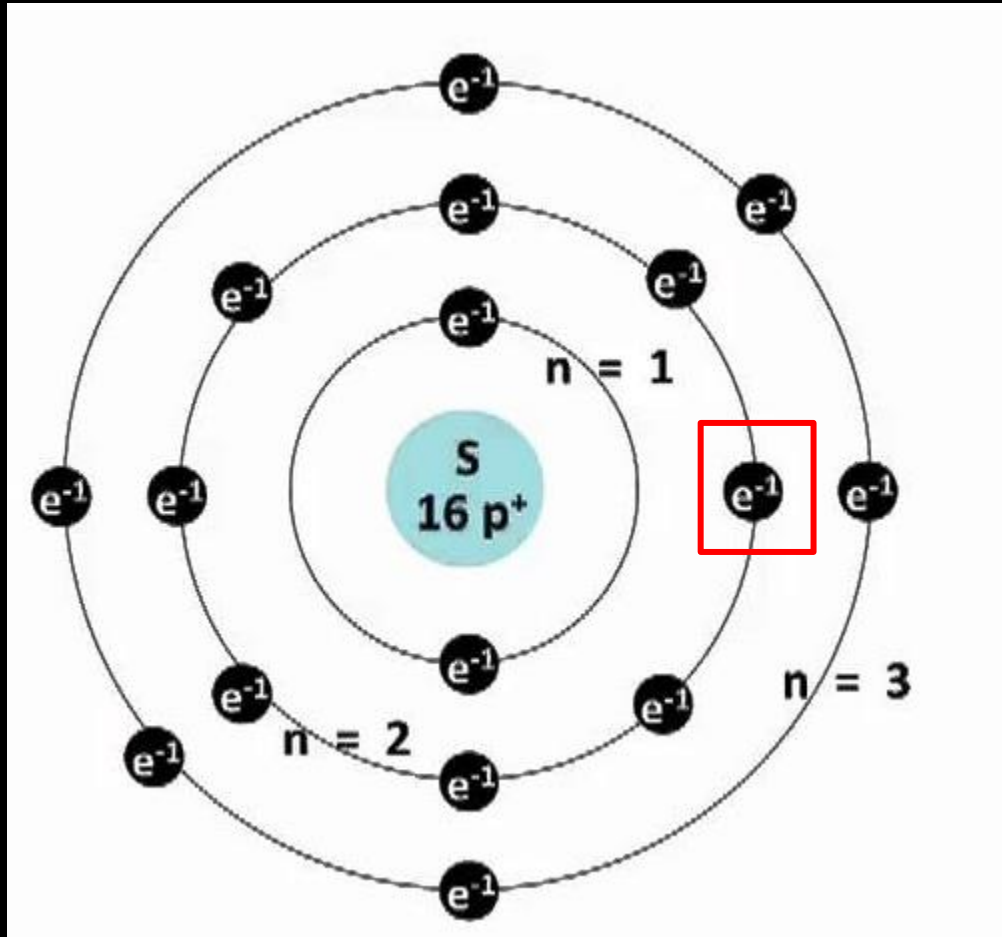
Slabé (stejné n , $\sigma_i = 0.35$) Silné ($n-1$, $\sigma_i = 0.85$)
Úplné ($n-2, n-3, \dots$, $\sigma_i = 1$)

D. Sumace

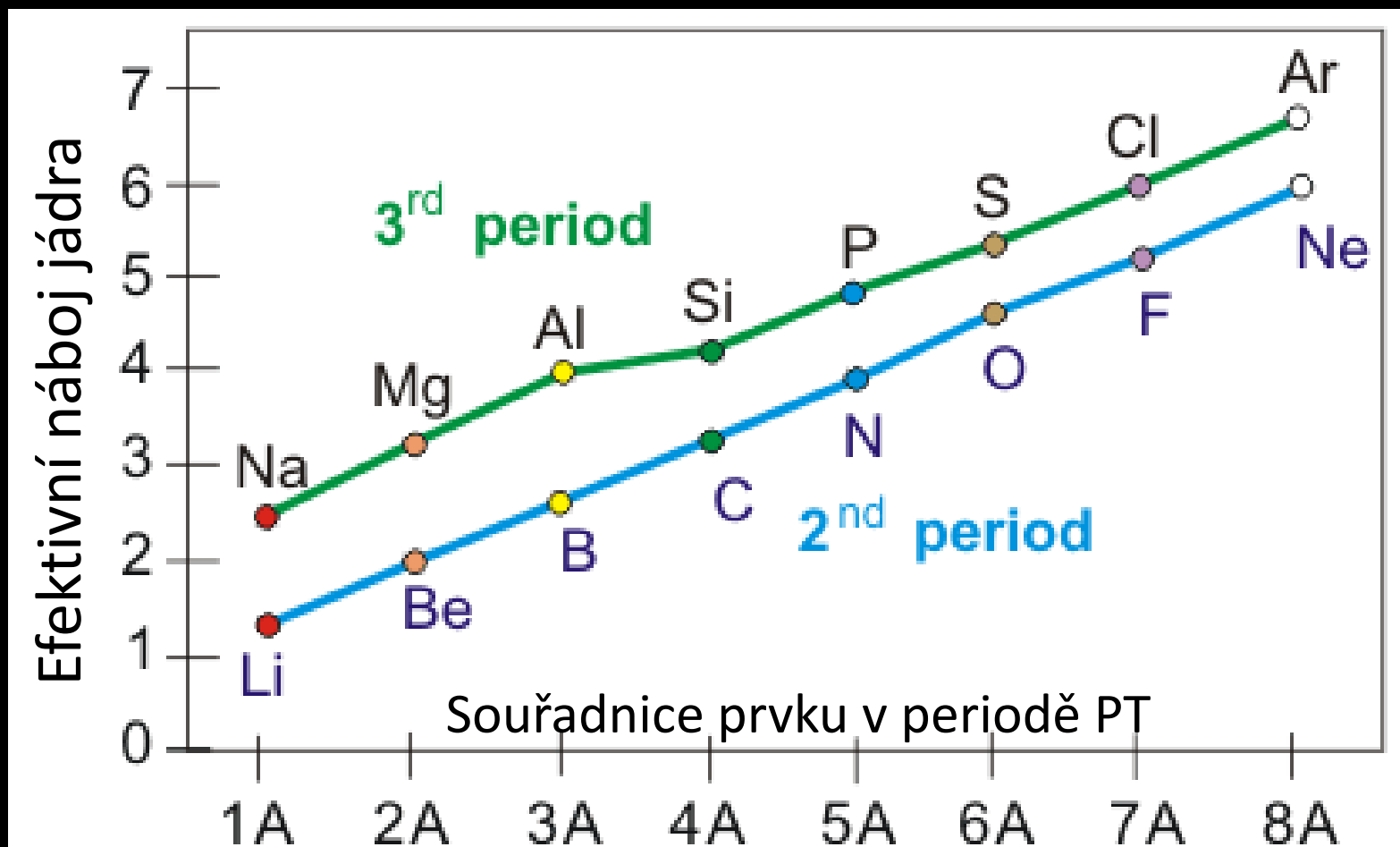
$$\sigma = \sum_{\text{ostatní } e^-} \sigma_i$$

1.14 Seminární příklad na výpočet Z^*

Jaké jsou
efektivní jaderné náboje,
pocítované
jednotlivými e^-
v atomu ${}_{16}\text{S}$?



1.15 Slaterovy efektní jaderné náboje & PT



Proč Z^* v periodách roste?

Proč prudce klesá na přelomu period?

1.16 Atomové poloměry podle Slatera a jejich využití

$$\rho = \frac{n^2 a_0}{Z^*}$$

↓ číslo periody
 ↑ Bohrův poloměr, 52.9 pm (0.529 Å)
 → efektivní náboj vnímaný valenčními e⁻

Vývoj kovalentních poloměrů v periodách pro prvky hlavních skupin

H 37							He 31
Li 152	Be 112	B 85	C 77	N 70	O 73	F 72	Ne 70
Na 186	Mg 160	Al 143	Si 118	P 110	S 103	Cl 99	Ar 98
K 227	Ca 197	Ga 135	Ge 123	As 120	Se 117	Br 114	Kr 112

Který prvek „vyčnívá“?

1.6 Shrnutí

Příští téma: Molekulové orbitaly