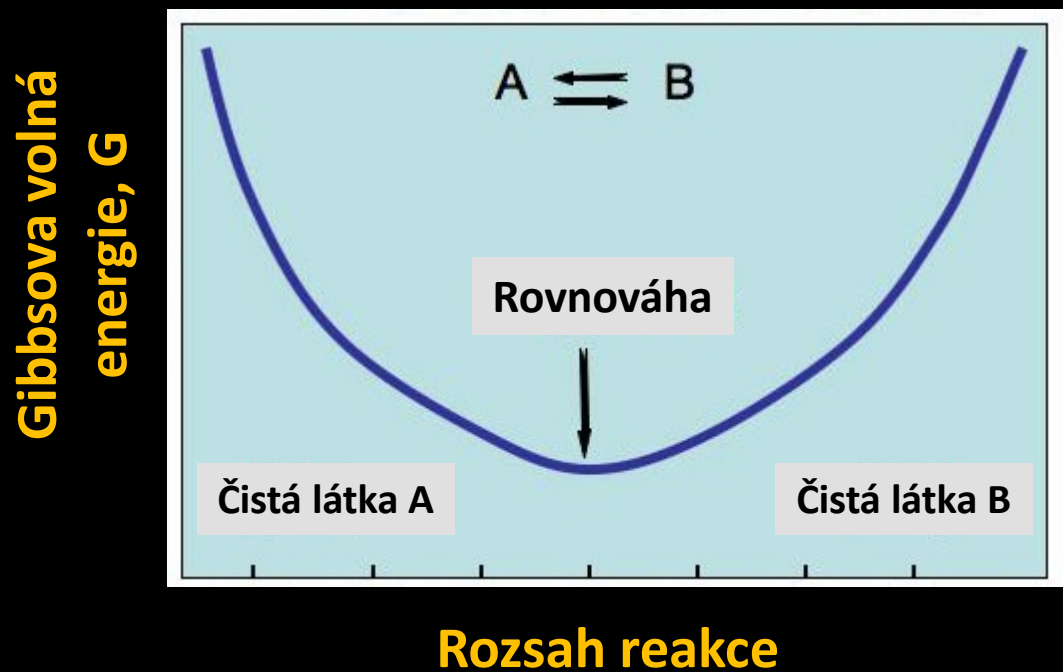


# C4660: Základy fyzikální chemie

Centrální téma: chemická termodynamika



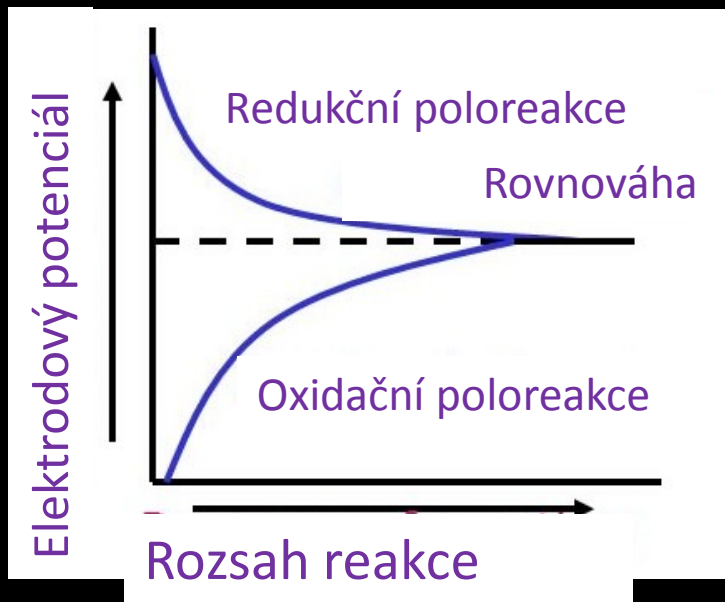
Blok B,  
7 přednášek

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

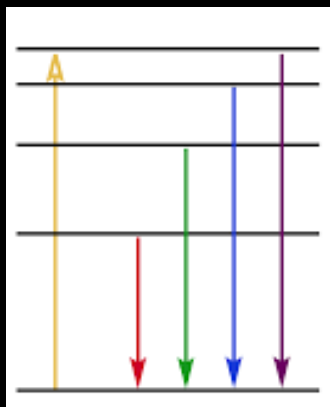


## Blok C, 3 přednášky

2/3 Dominik Heger

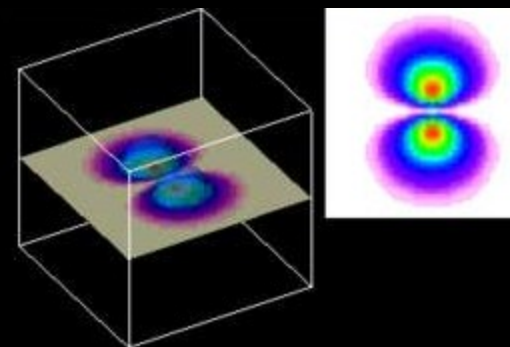
1/3 Jan Hrbáč, UKB A12/107,  
jhrbac@mail.muni.cz

## 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

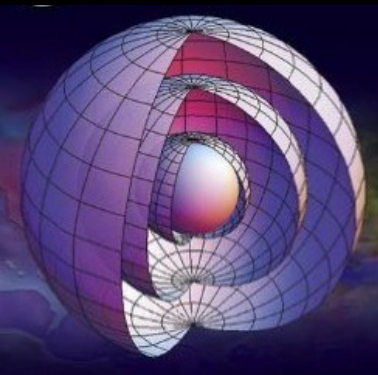
DZ 1: V semináři řeším sám(a); cvičící: vedení + pomoc.

DZ 2: Doma řeším zbylé úlohy ze semináře.

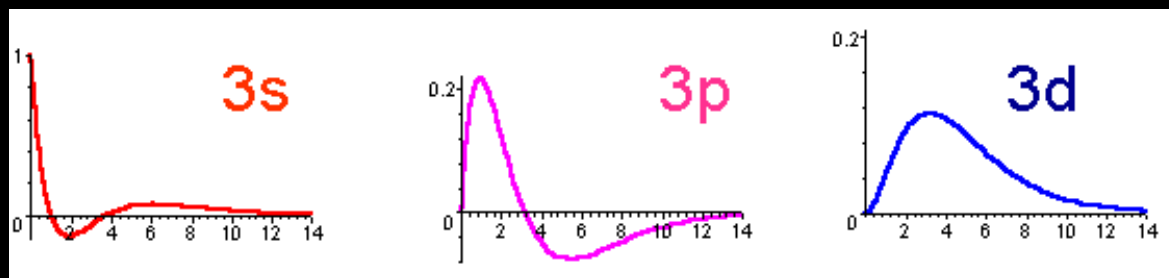
DZ3: Často vracím k určitým vztahům (asi zásadní).

DZ4: Formuluji otázky pro konzultaci.

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



# 1. Atomové orbitaly



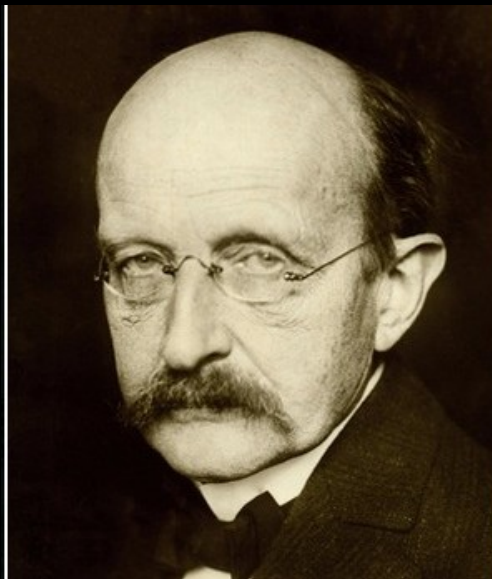
Co JSOU atomové orbitaly? **Jednoelektronové vlnové funkce!**

Jak tomu blíže porozumět?

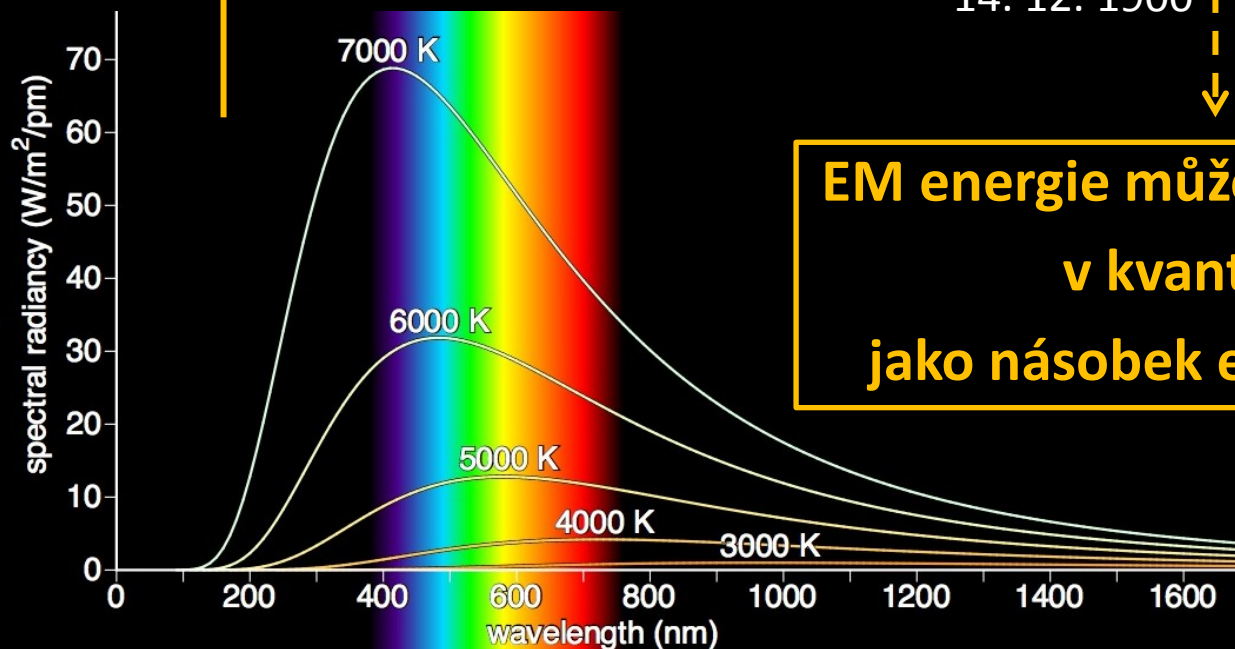
**Nejlépe skrze krátký vhled do historie kvantové mechaniky.**

# 1.1 Spektrální hustota absolutně černého tělesa

Wienův  
vyzařovací zákon:



$T = konst$



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 —

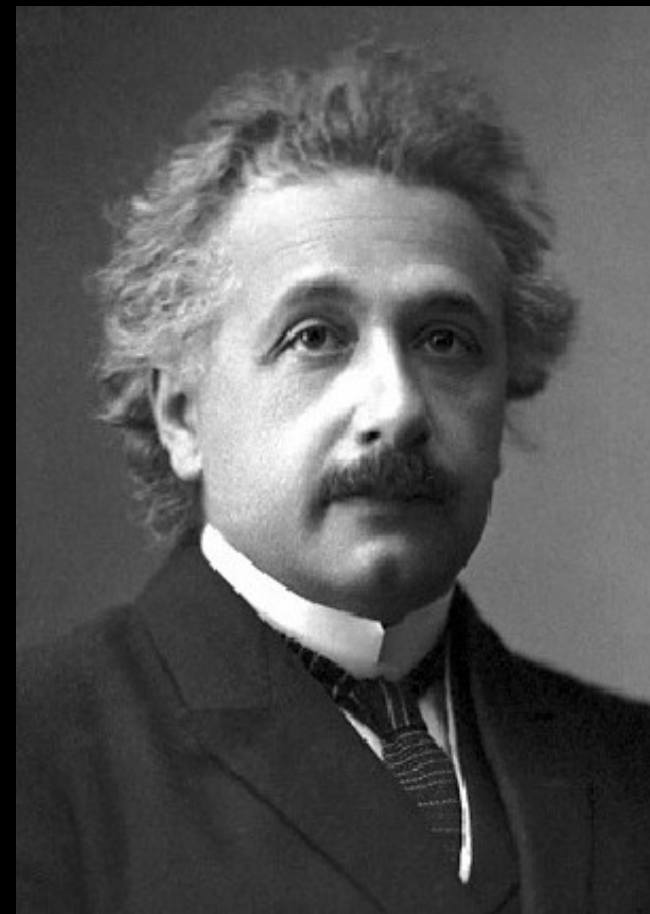
14. 12. 1900 odvození obsahující postulát:



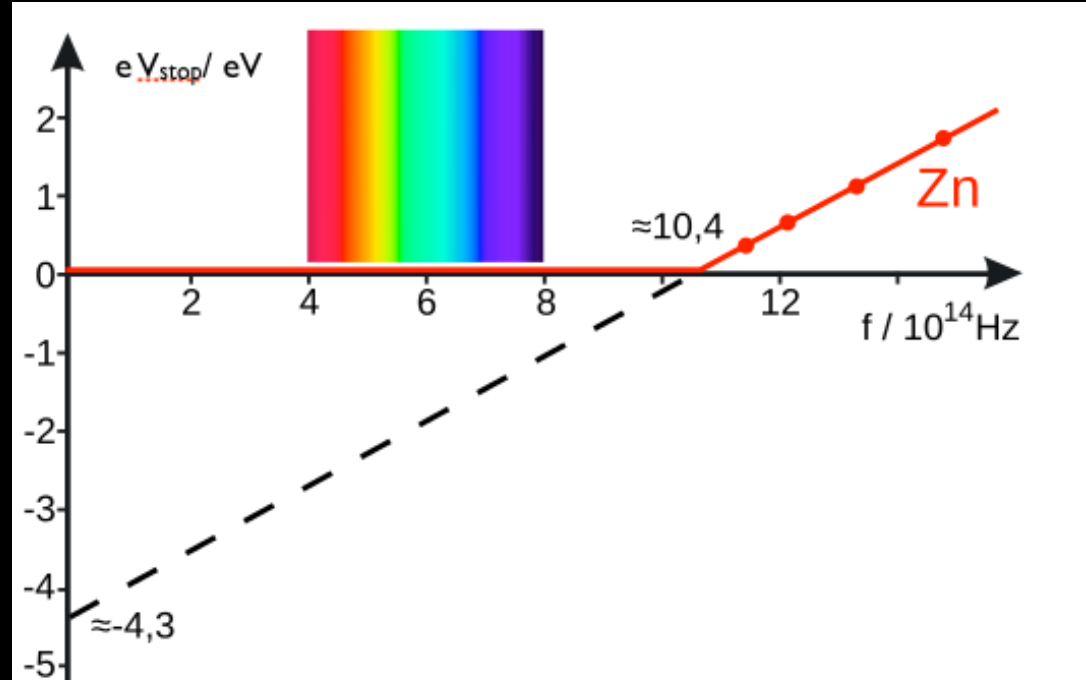
**EM energie může být vyzařována pouze  
v kvantované formě,  
jako násobek elementární jednotky.**

# 1.2 Částicové vlastnosti EM vln

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



Albert Einstein, 1909



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

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

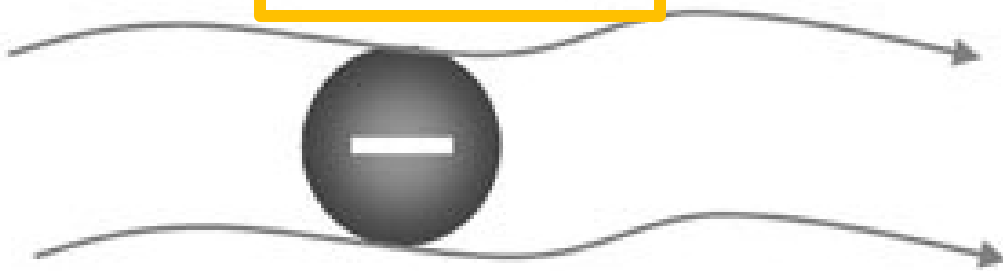
Jeden  $e^-$  interaguje s *jedním* fotonem.



# 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 !

$\lambda$  = 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  $\lambda$  z hmotnosti  $m$ , celkové energie  $E$  a potenciální energie  $V$ .

de Broglieho vztah

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

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

$$T = E - V$$

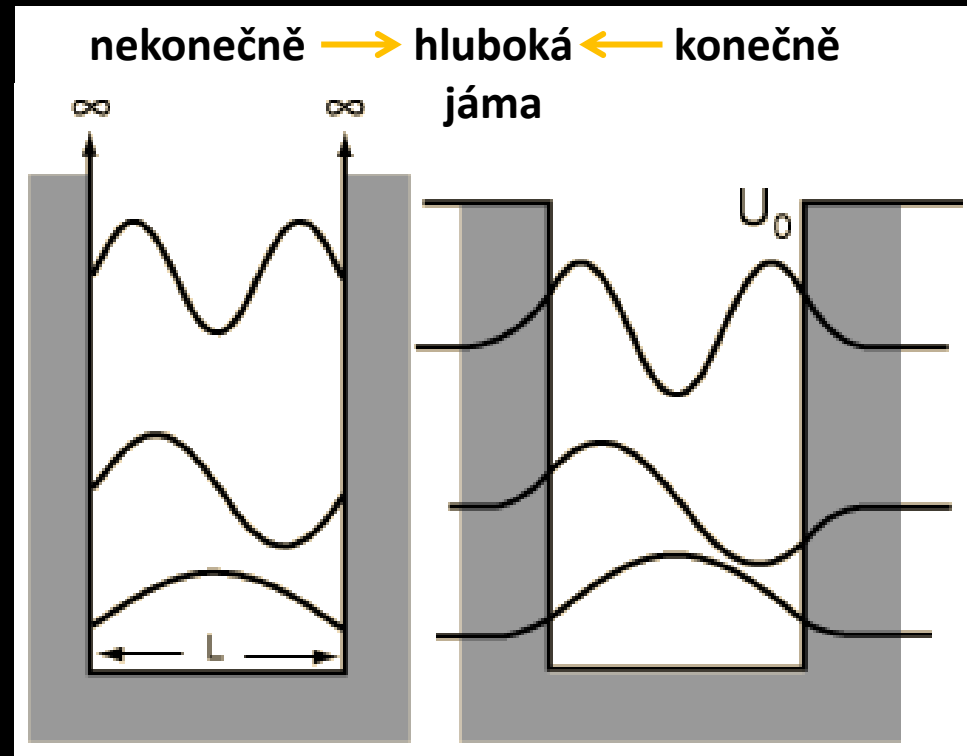
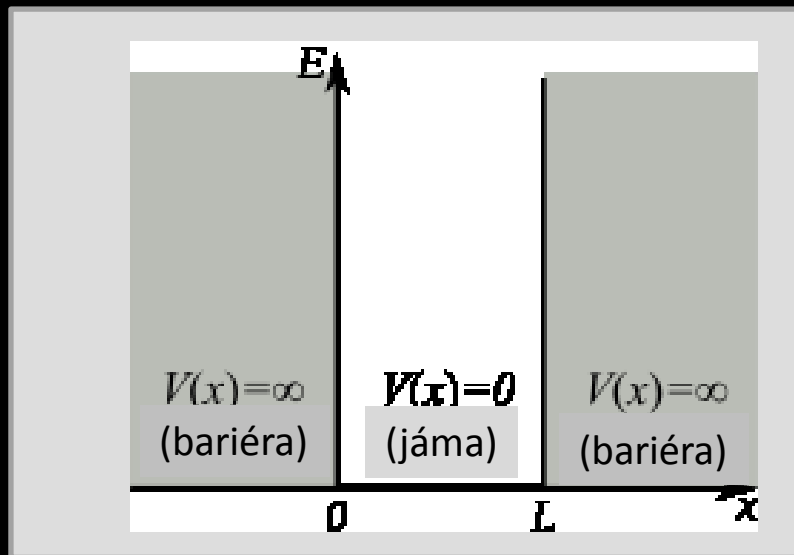
$$mv = p = \sqrt{2m(E - V)}$$

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

# 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.



$$\left( \sqrt{\quad} \right) \quad \left( - \right)$$

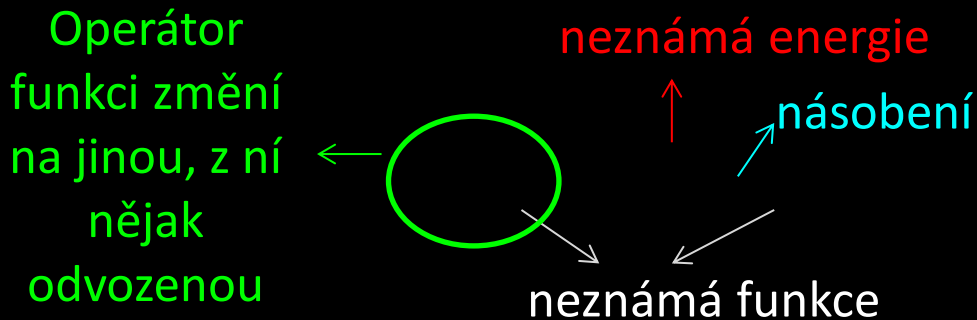
# 1.5 Jak se vlnové funkce naleznou?

Vlnové funkce pro konkrétním hladiny energie:

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

Celková energie částice v jámě klasicky:  $E = \frac{1}{2}mv^2 + V(x)$

Kvantově: řeším 1 rovnici o 2 neznámých:



Pro částici v 1-rozměrné jámě:  $\hat{H}\psi = E\psi$

Sir William R. Hamilton



1805-1865, Irský M, F a ASTR  
přreformuloval 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.

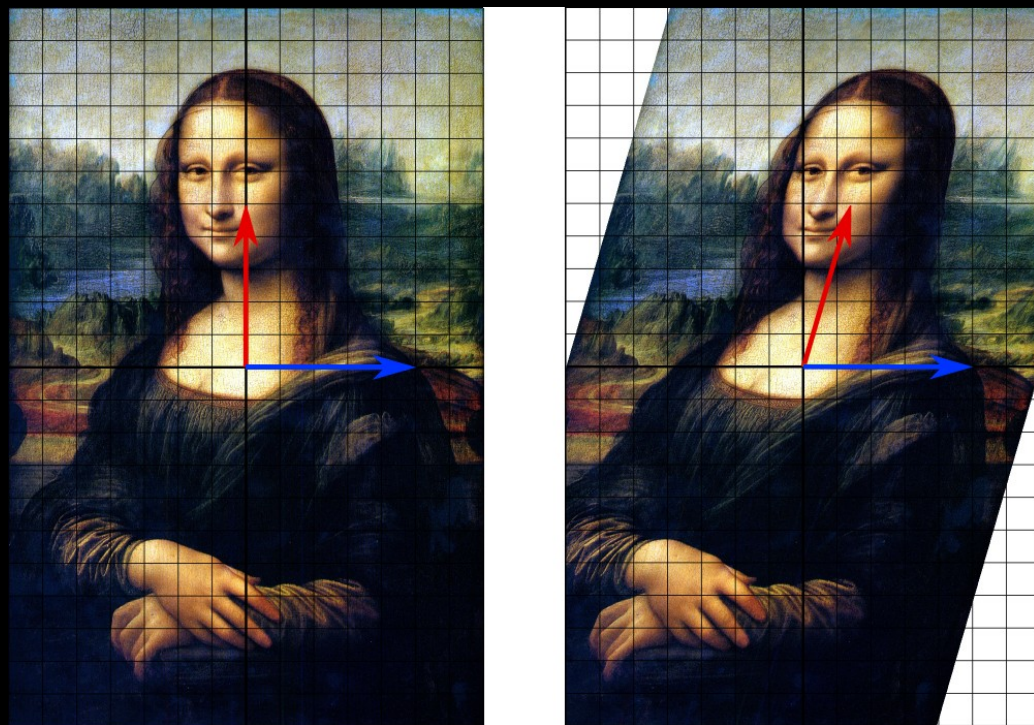
Platí to pro námi nalezené sinusoidy?

Obecný postup v QM:

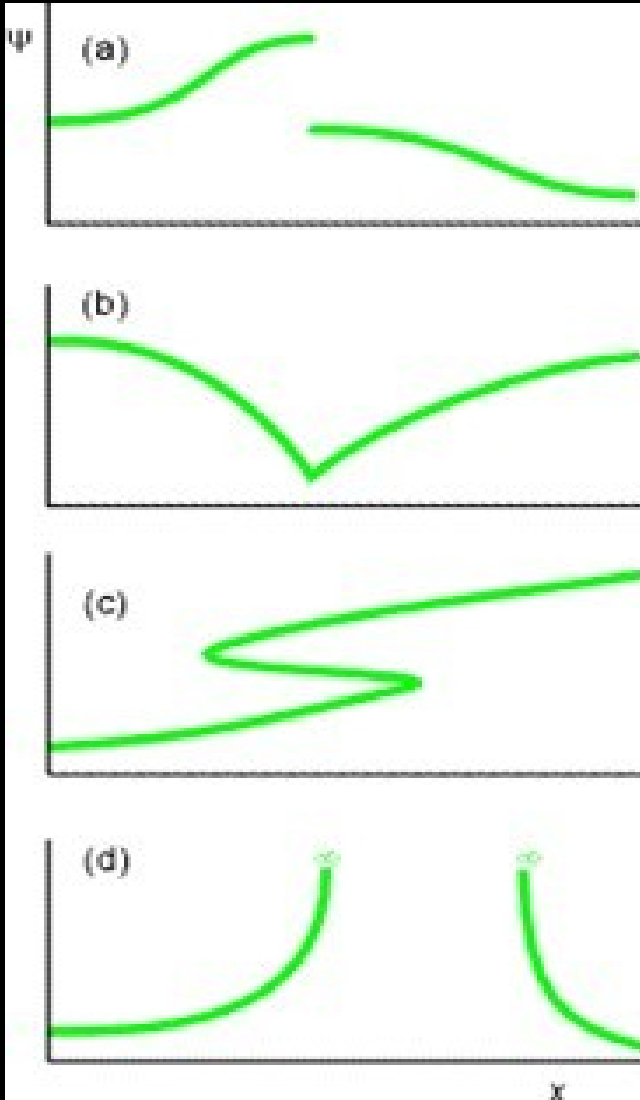
1. Napíšu klasický předpis pro výpočet veličiny
2. Z něj vytvořím předpis kvantový, tzv. operátor
3. Najdu funkce, které operátor pouze vynásobí konstantou.

VLASTNÍ FUNKCE  
OPERÁTORU

VLASTNÍ HODNOTY  
VELIČINY



# 1.7 Chybějící rovnice do soustavy s neznámými $\psi$ a $V$



Spojitosť

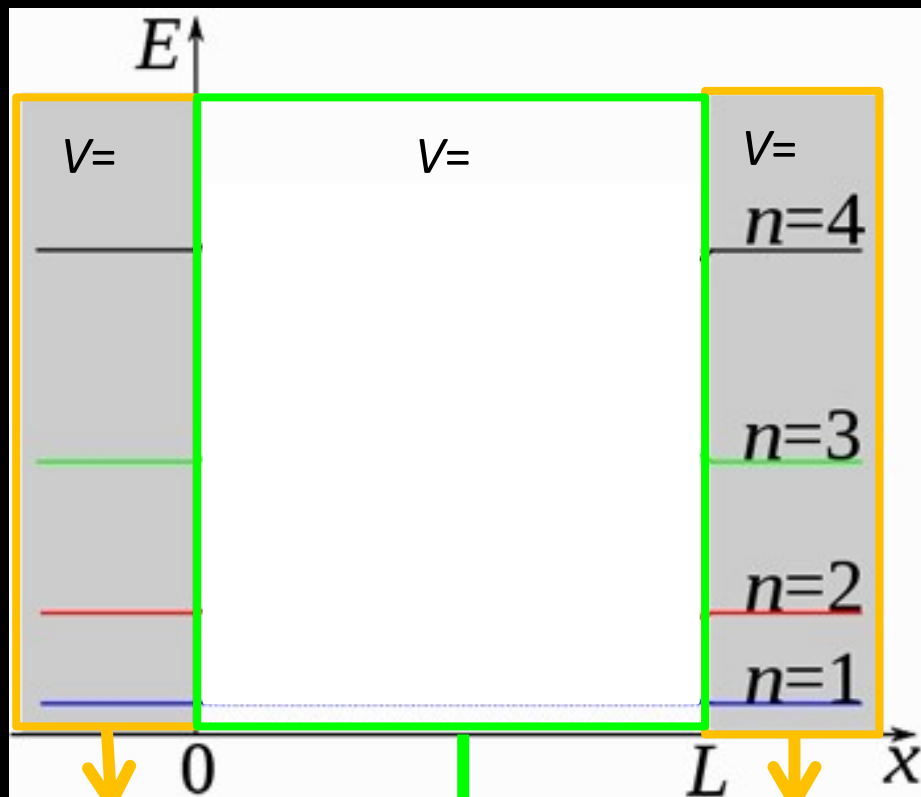
Spojitosť 1. derivace až na výjimky (singularity)

Jednoznačnost

Integrovatelnost druhé mocniny (kvadrátu)

# 1.8 F

Zakřivení  
vlnové  
funkce:  
míra  $E_{\text{kin}}$

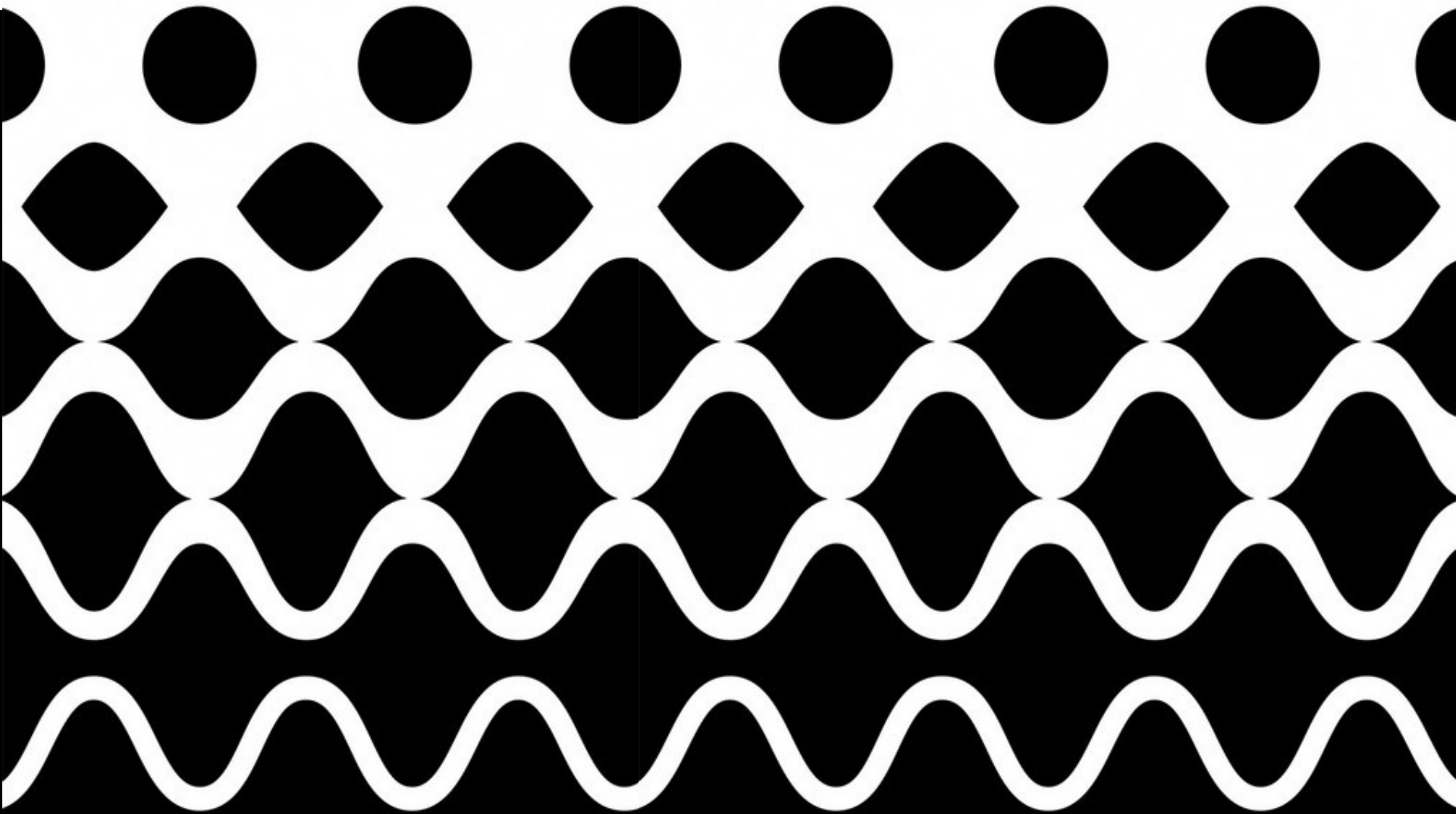


=0 (energeticky nedostupná oblast)

Neznám ale periodu.

Který požadavek na fyzikální přijatelnost mi ji pomůže určit?

# Částicový pohled lze získat i z vln!

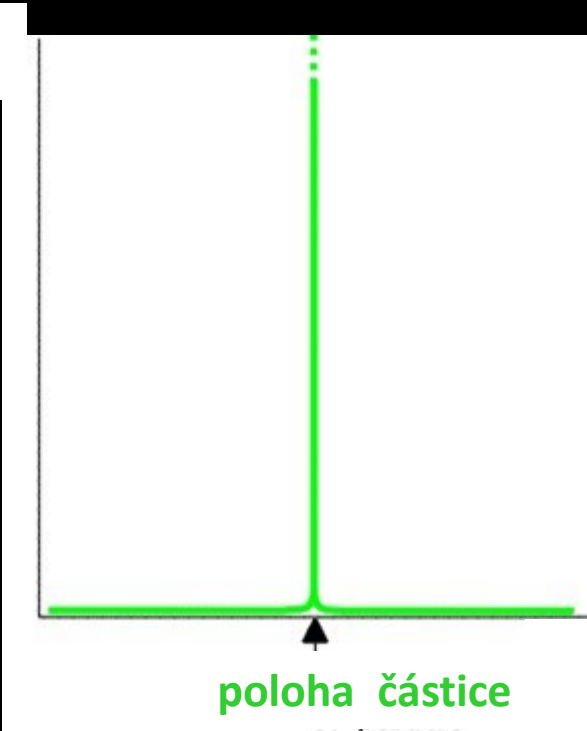


**Artist's impression, inspired by the work of the M. C. Escher, of the continuous morphing between particle- and wave-like behaviour of light.**

CREDIT: N.Brunner and J.E. Simmonds

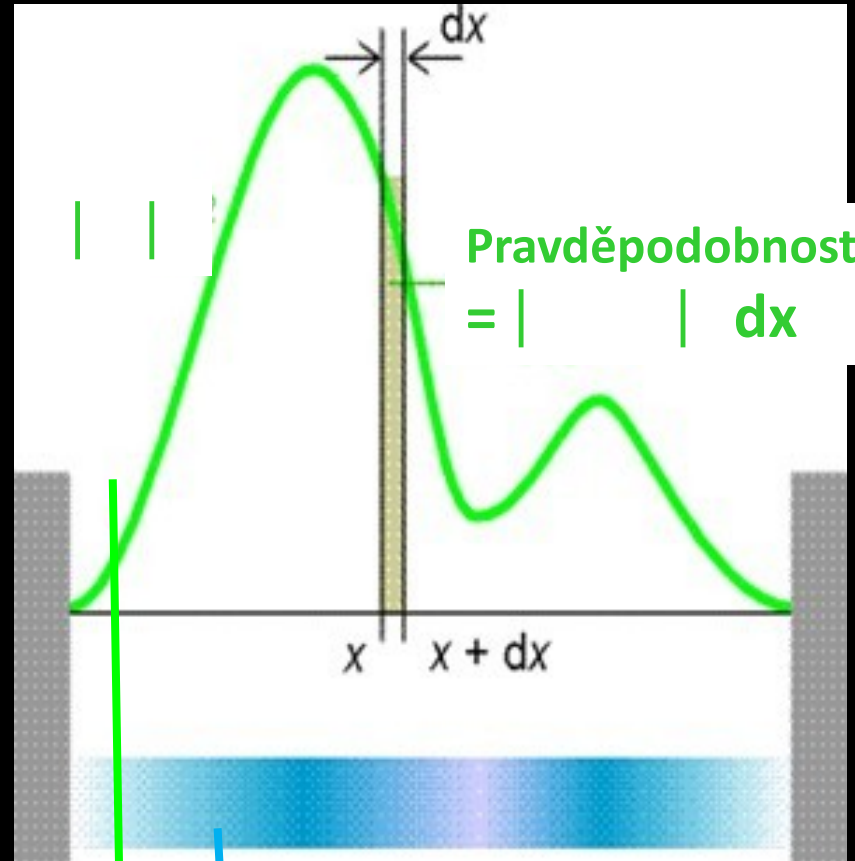


1.9 V



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

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



HUSTOTA pravděpodobnosti výskytu částice

# 1.10 Pojem Atomového Orbitalu (AO)

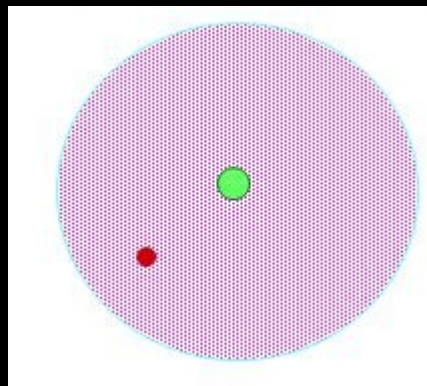
Atomový orbital = vlnová funkce pro 1 elektron

(např. proto,  
že obecně nabývá komplexních hodnot)

Tím tedy máme definovány AO pro systémy  $H$ ,  $He^+$ ,  $Li^{2+}$ , ...

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

Vybraný  $e^-$   
interaguje  
s časově  
zprůměrovanou  
hustotou  
ostatních  $e^-$



Skutečnost:

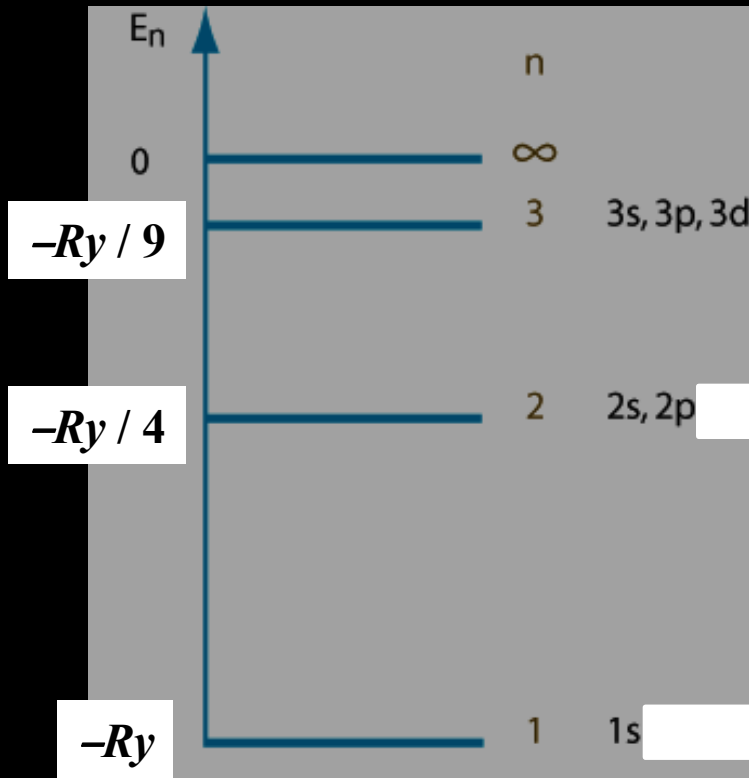


Znevýhodnění

Zvýhodnění

# 1.11 Hladiny energie pro jednotlivé AO

## A. Vodík



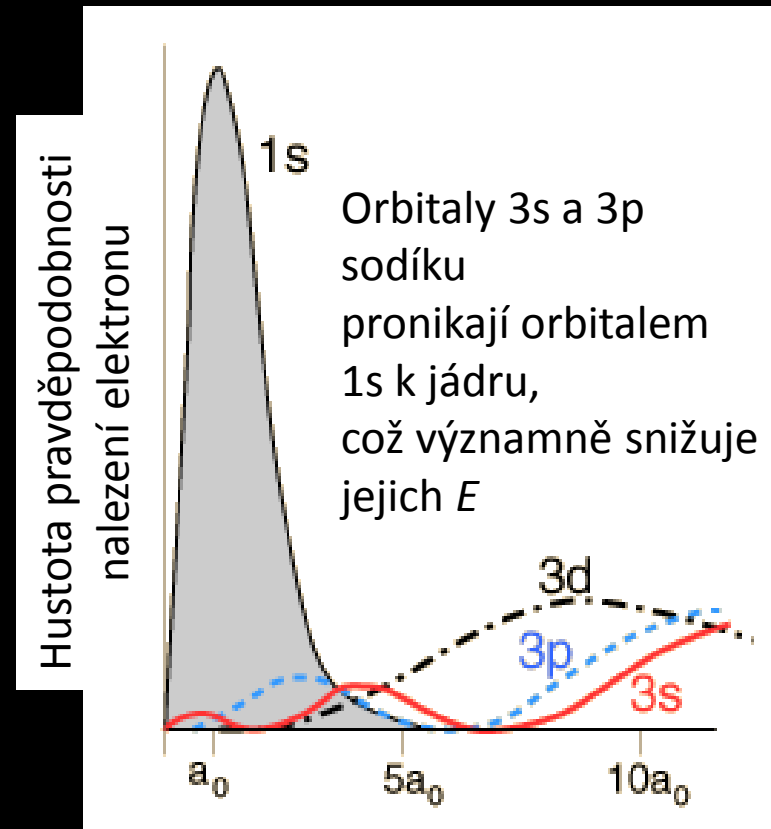
= 13,6 eV (Rydbergova konstanta)

## B. Ionty typu vodíku

Význam kvantových čísel I:  
 $n$  ... kvantuje energii

# 1.11 Hladiny energie pro jednotlivé AO

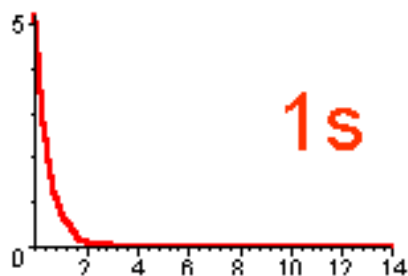
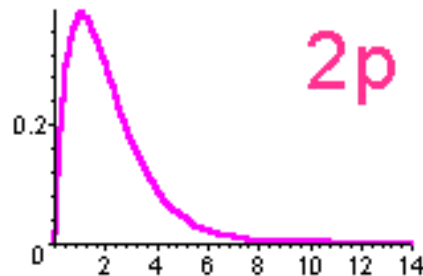
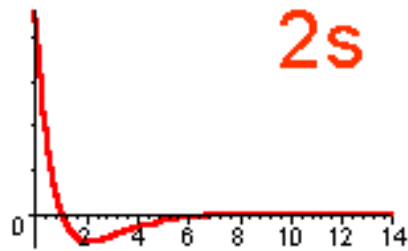
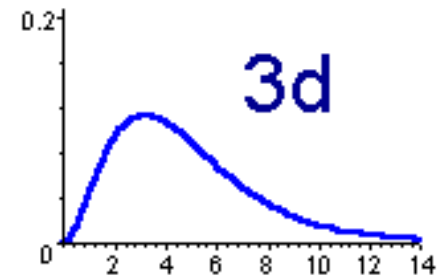
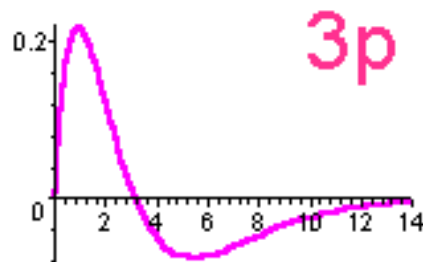
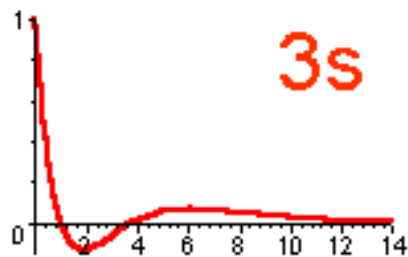
C. Víceelektronové atomy: Energie závisí na  $n$  a  $l$  !



# 1.12 Atomové orbitály H: znázornění I

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

Radiální část vlnové funkce, grafy



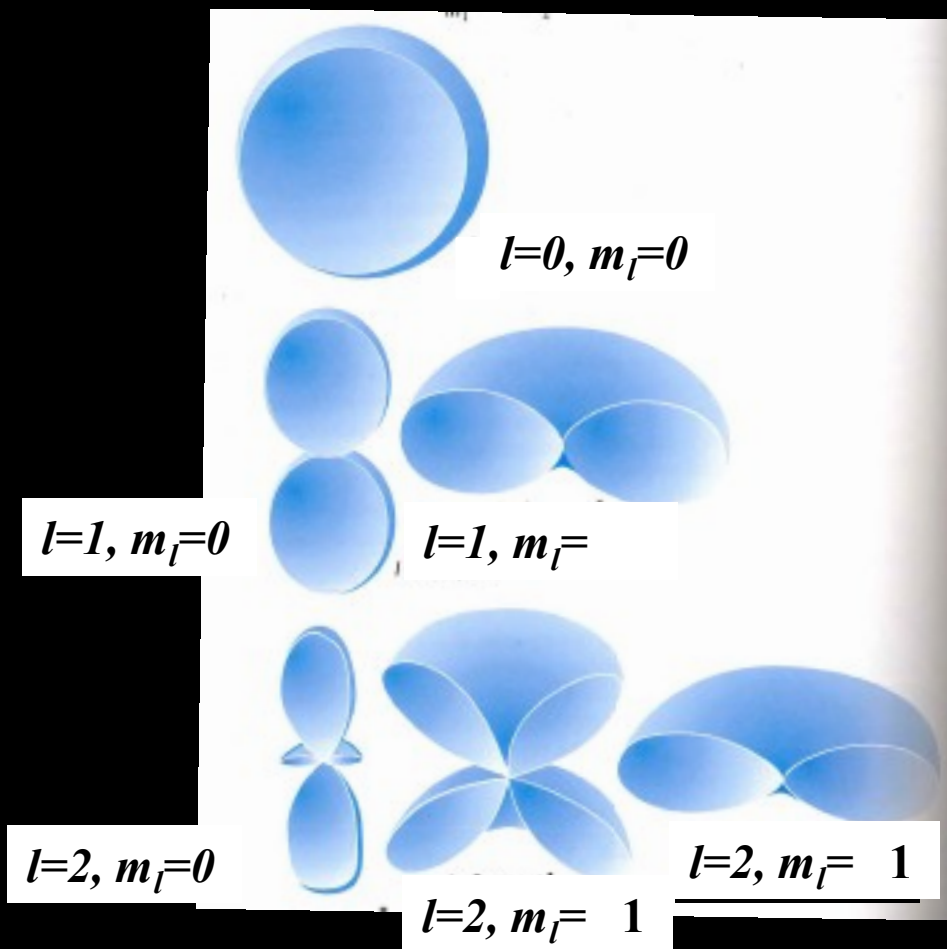
$r / 10^{-10} \text{ m}$



# 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  $z$

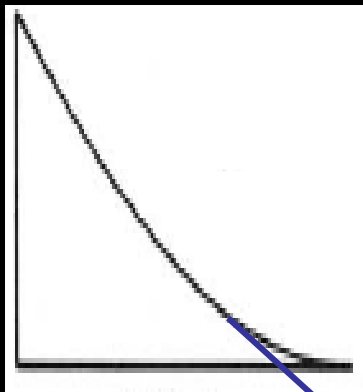
# 1.13 Vlnová funkce a radiální distribuční funkce

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

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

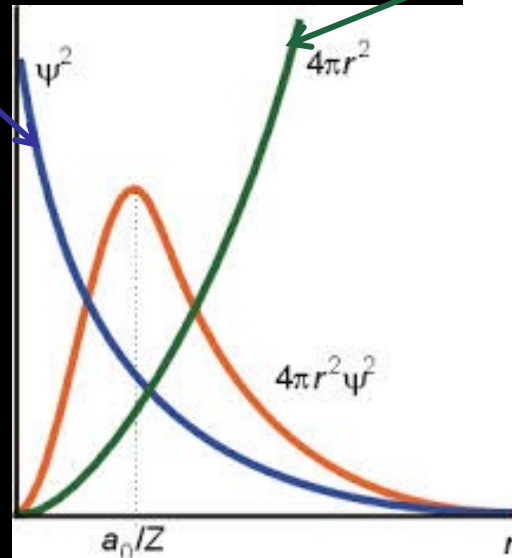
ve

zvoleném směru

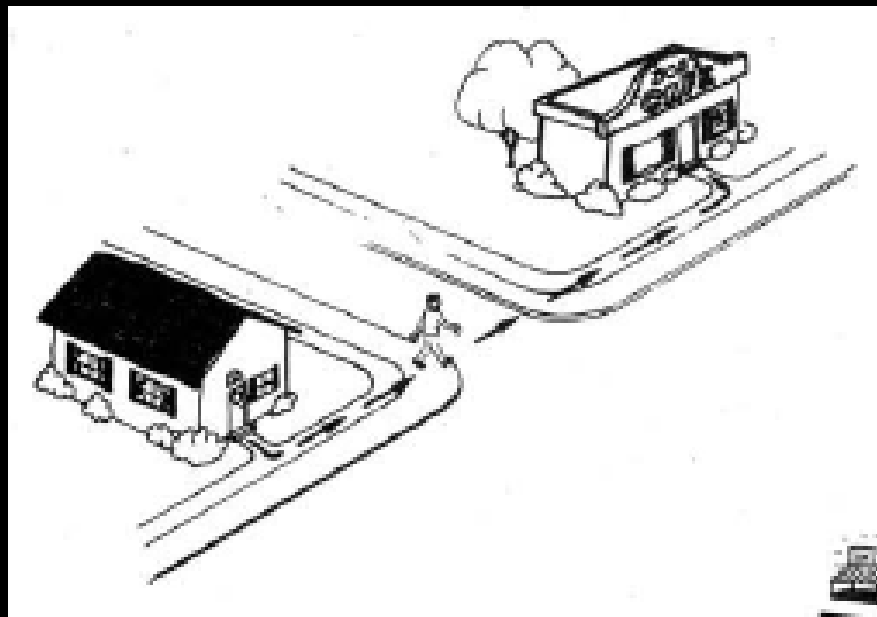


Vzdálenost od jádra,  $r$

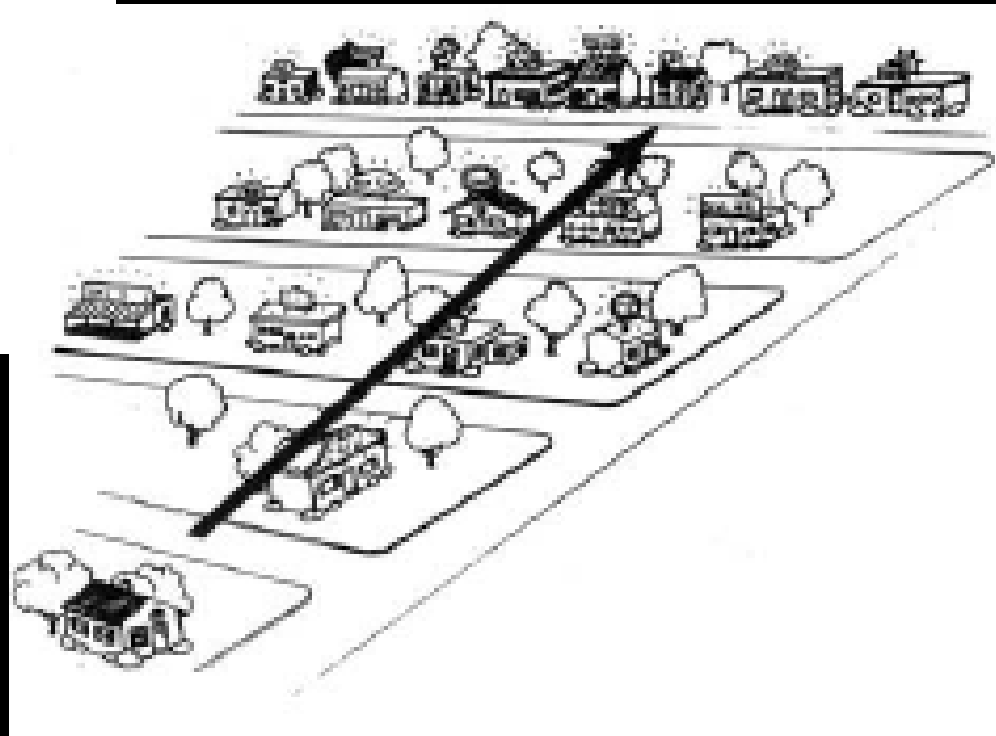
$4\pi r^2$



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



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





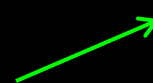
# 1.14 Slaterova pravidla pro stínění AO

## A. Pojem *efektivního náboje*

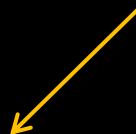
Náboj jádra



*stínící konstanta;*  
míra znevýhodnění  
elektronu v daném  
AO v pocítování  
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



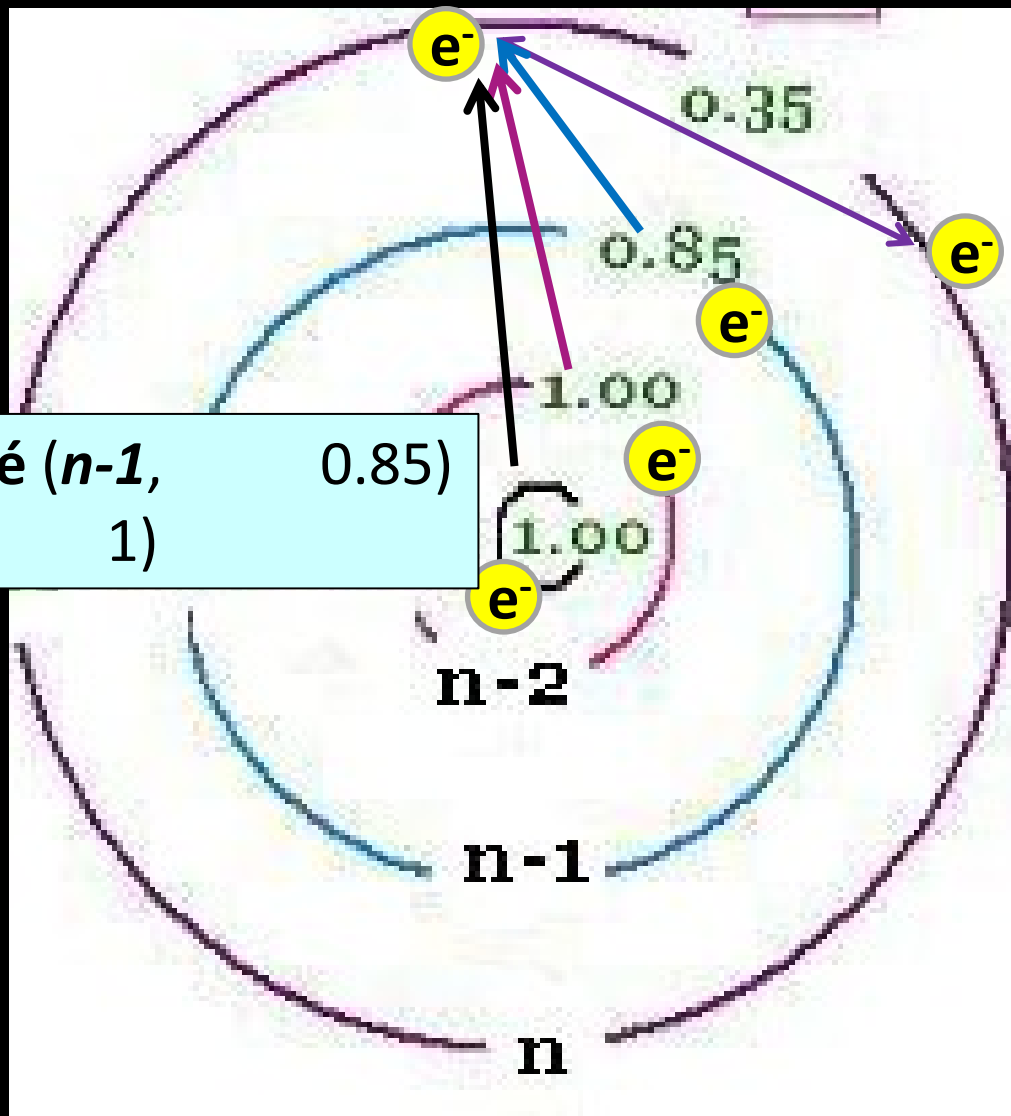
Čím dále se  $e^-$  v průměru od  $Nu$  nachází,  
tj. čím vyšší je jeho  $n$ , tím více je znevýhodněn.  
Naopak tím méně ovlivňuje elektrony v blízkosti jádra.

# 1.14 Slaterova pravidla pro stínění AO

C. Velikosti stínících příspěvků pro elektrony s, p



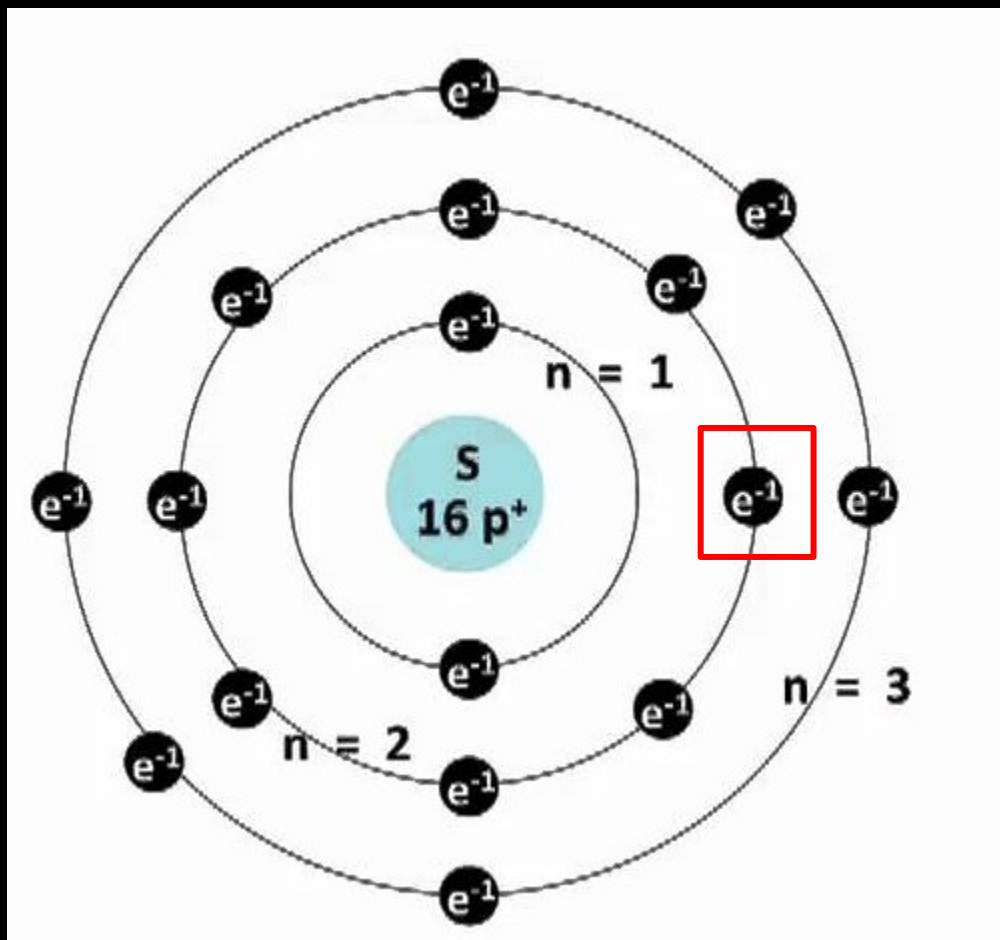
Slabé (stejné $n$ ,	0.35)	Silné ( $n-1$ ,	0.85)
Úplné ( $n-2, n-3, \dots$ ,		1)	



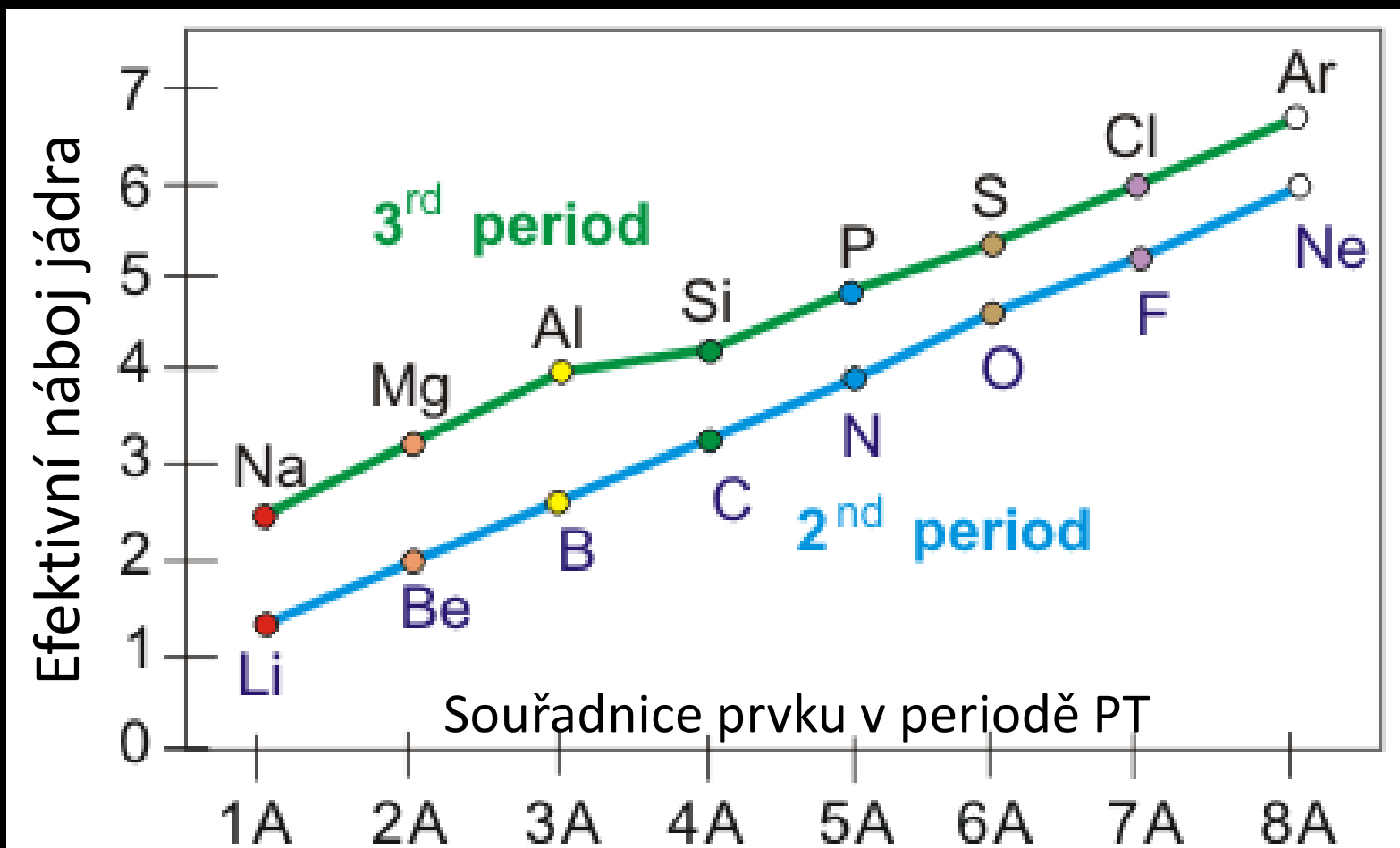
D. Sumace

# 1.14 Seminární příklad na výpočet $Z^*$

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



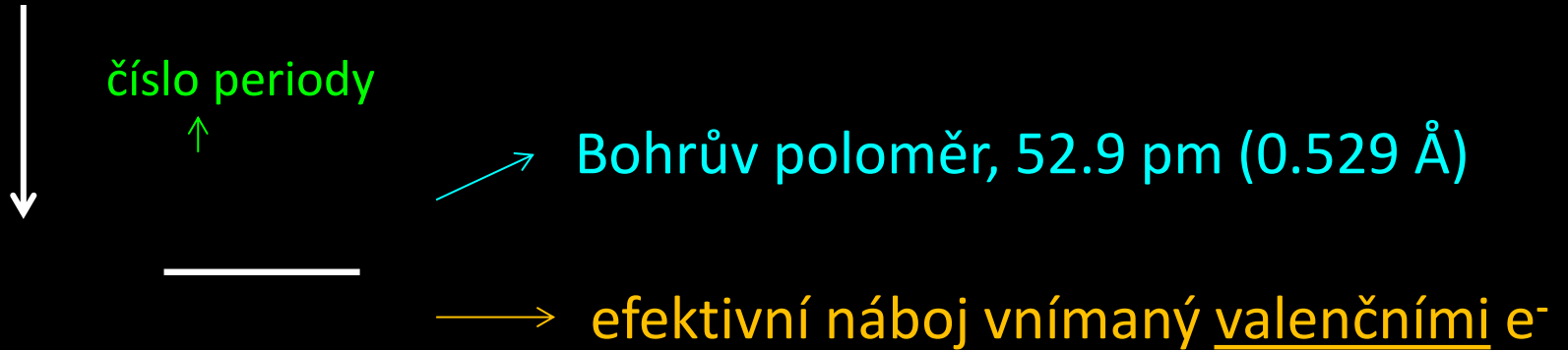
## 1.15 Slaterovy efektivní jaderné náboje & PT



Proč  $Z^*$  v periodách roste?

Proč prudce klesá na přelomu period?

# 1.16 Atomové poloměry podle Slatera a jejich využití



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