

# C8863 Free Energy Calculations

## Lesson 1 Historický exkurz

**JS/2023: Rev2**

Petr Kulhánek

[kulhanek@chemi.muni.cz](mailto:kulhanek@chemi.muni.cz)

National Centre for Biomolecular Research, Faculty of Science  
Masaryk University, Kamenice 5, CZ-62500 Brno

# Overview

## macroworld

### states

(thermodynamic properties, G, T,...)

### phenomenological thermodynamics

equilibrium (equilibrium constant)

kinetics (rate constant)

free energy  
(Gibbs/Helmholtz)

partition function

### statistical thermodynamics

### microstates

(mechanical properties, E)

microstate  $\neq$  microworld

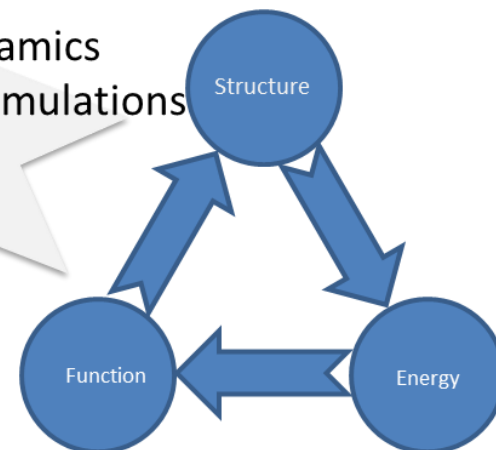
## microworld

### Description levels (model chemistry):

- quantum mechanics
  - semiempirical methods
  - ab initio methods
  - post-HF methods
  - DFT methods
- molecular mechanics
- coarse-grained mechanics

### Simulations:

- molecular dynamics
- Monte Carlo simulations
- docking
- ...



# Historie I

Úsvit atomové teorie a termodynamiky

# 18. století

1765

James Watt (Anglie)

Parní stroj

# 18. století

1765

James Watt (Anglie)

**Parní stroj**

V **19. století** se parní stroj stal nejvýznamnějším zdrojem energie jak v průmyslu, tak v dopravě. Proto se tomuto století také říká století páry.

Ve **20. století** význam parního stroje postupně upadal. Z dopravy byl vytlačen spalovacím motorem s vnitřním spalováním a z průmyslu elektrickými stroji a parní turbínou.

**21. století** je vašich rukách ....

# 18. století

1765

James Watt (Anglie)

**Parní stroj**

1797

Joseph Proust (Anglie)

**Zákon stálých poměrů slučovacích**

Hmotnostní poměr prvků nebo součástí dané sloučeniny je vždy stejný a nezávisí na způsobu přípravy sloučeniny.

# 18. století

1765

James Watt (Anglie)

Parní stroj

1797

Joseph Proust (Anglie)

**Zákon stálých poměrů slučovacích**

Hmotnostní poměr prvků nebo součástí dané sloučeniny je vždy stejný a nezávisí na způsobu přípravy sloučeniny.

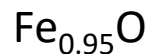
Zákon není univerzální.

Dnes víme, že se sloučeniny skládají z atomů. Klíčová je tedy stechiometrie (počet) a ne hmotnost.

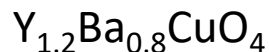
I tak existují sloučeniny jejichž složení nelze vyjádřit přesně poměrem malých celých čísel.

## **Nestechiometrické sloučeniny**

Typicky anorganické materiály



- oxid železnatý



- vysokoteplotní supravodič (1987,  $T_c=93$  K)

# 18./19. století

1797

Joseph Proust (Anglie)

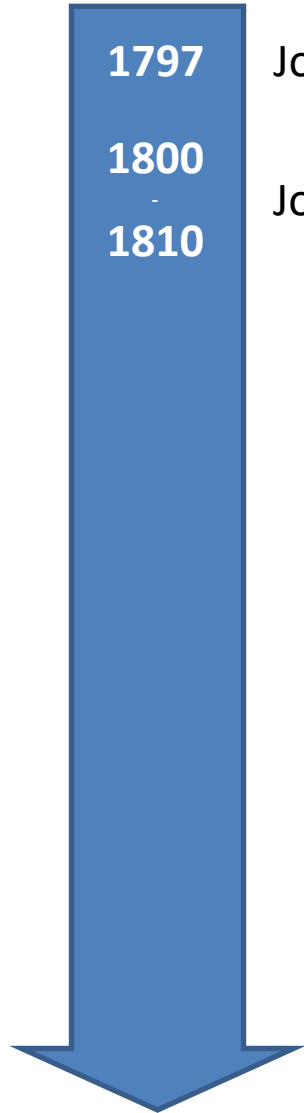
**Zákon stálých poměrů slučovacích**

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810





# 18./19. století

1797

Joseph Proust (Anglie)

**Zákon stálých poměrů slučovacích**

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

Hlavní body Daltonovy atomové teorie:

- Prvky se skládají z velmi malých částic - atomů.
- Atomy daného prvku jsou stejné co do velikosti, hmotnosti a dalších vlastností; atomy různých prvků se liší velikostí, hmotností a dalšími vlastnostmi.
- Atomy nelze dělit, vytvářet ani ničit.
- Atomy různých prvků se spojují v jednoduchých celočíselných poměrech a vytvářejí chemické sloučeniny.
- Při chemických reakcích se atomy spojují, rozdělují nebo přeskupují.

**Dnešní poznatky:**

- isotopy (rozdílná hmotnost)
- atom je složen z jádra a elektronů
- jádro je složeno z protonů a neutronů
- ...

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

Avogadro formuloval hypotézu, že ideální plyny obsahují v objemové jednotce plynu při stejném tlaku a teplotě stejný počet molekul.

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

**Carnotův cyklus**

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

Atomová teorie

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

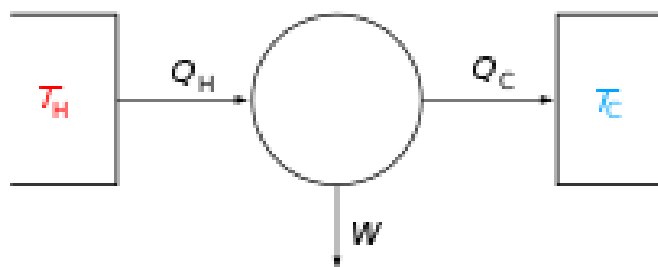
Avogadrův zákon

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

Carnotův cyklus

V práci *Úvahy o hybné síle ohně* popsal cyklus stroje, kde probíhá ohřívání, expanze, ochlazení a opětné stlačení pracovního plynu a odvodil, že jakýkoli periodicky pracující tepelný motor má **teoreticky (shora) omezenou účinnost**.



vykonaná práce

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{T_H - T_C}{T_H} < 1$$

dodané teplo

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

**Carnotův cyklus**

1826

Robert Brown (Anglie)

**Brownův pohyb**

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

**Carnotův cyklus**

1826

Robert Brown (Anglie)

**Brownův pohyb**

Pylová zrna plovoucí ve vodě se bez zjevného důvodu neustále pohybují. Aby byl vyloučen vliv života, pokus byl opakován s částicemi prachu.

**1905** Albert Einstein vyslovil teorii, že tento Brownův pohyb je způsoben tím, že molekuly vody neustále narážejí do zrn, a vytvořil hypotetický matematický model, který jej popisuje.

**1908** Jean Baptiste Perrin experimentálně potvrdil Eistenovu teorii

Vyřešil se tak staletý spor o atomovou teorii Johna Daltona.

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

**Carnotův cyklus**

1826

Robert Brown (Anglie)

**Brownův pohyb**

1834

Benoît Paul Émile Clapeyron (Francie)

**Rovnice ideálního plynu**



# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

**Atomová teorie**

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

**Avogadrův zákon**

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

**Carnotův cyklus**

1826

Robert Brown (Anglie)

**Brownův pohyb**

1834

Benoît Paul Émile Clapeyron (Francie)

**Rovnice ideálního plynu**

Empirická podoba stavové rovnice byla odvozena kombinací čtyř zákonů:

- Boyleův zákon (1662)
- Charlesův zákon (1801)
- Avogadrova zákona (1811)
- Gay-Lussacův zákon (1809)

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

Atomová teorie

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

Avogadrův zákon

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

Carnotův cyklus

1826

Robert Brown (Anglie)

Brownův pohyb

1834

Benoît Paul Émile Clapeyron (Francie)

Rovnice ideálního plynu

The diagram shows the ideal gas law equation  $pV = nRT = nN_A k_B T$ . A large blue arrow on the left points downwards, indicating the chronological order of the discoveries listed above. The equation is presented in two forms:  $pV = nRT$  (where  $pV = nRT$  is highlighted in a red box) and  $nN_A k_B T$ . Blue arrows point from text labels to the corresponding variables in the equation:

- tlak (pressure) points to  $p$
- objem (volume) points to  $V$
- látkové množství (amount of substance) points to  $n$
- termodynamická teplota (thermodynamic temperature) points to  $T$
- univerzální plynová konstanta (universal gas constant) points to  $R$
- Avogadrova konstanta (Avogadro's constant) points to  $N_A$
- Boltzmannova konstanta (Boltzmann's constant) points to  $k_B$

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

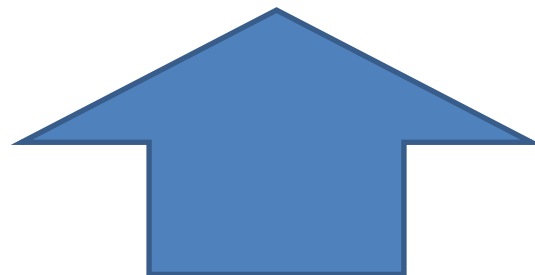
1826

Robert Brown (Anglie)

1834

Benoît Paul Émile Clapeyron (Francie)

1840



žádný pojem prostoru  
mimo fyzické tři rozměry

# 19. století

1800

John Dalton (Anglie)

1810

1811

Amedeo Avogadro (Itálie)

1824

Nicolas Léonard Sadi Carnot (Francie)

1826

Robert Brown (Anglie)

1834

Benoît Paul Émile Clapeyron (Francie)

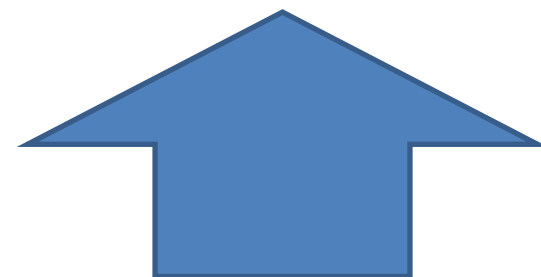
1840

**1843** Arthur Cayley (Anglie, matematik)

**Chapters on the Analytical Geometry of (n) Dimensions.**

Kapitoly o analytické geometrii (n) rozměrů.

Koncept více rozměrů byl důležitý pro mechanický popis termodynamických systémů složených z částic (atomů).



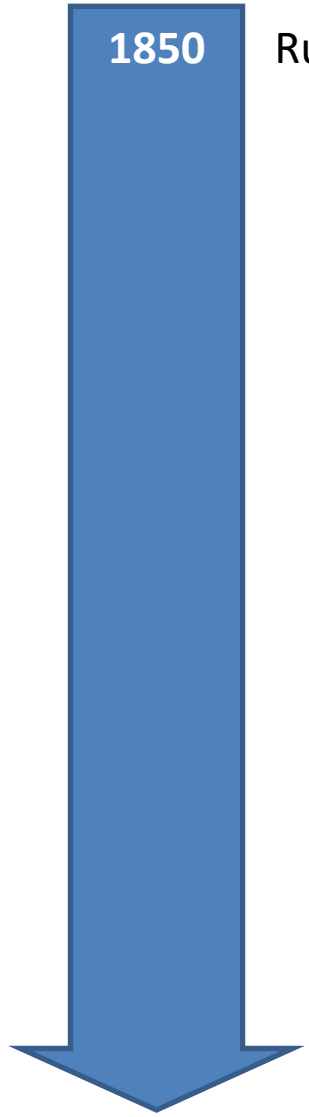
žádný pojem prostoru  
mimo fyzické tři rozměry

# 19. století

1850

Rudolf Clausius (Německo)

I. termodynamický zákon



1850

Rudolf Clausius (Německo)

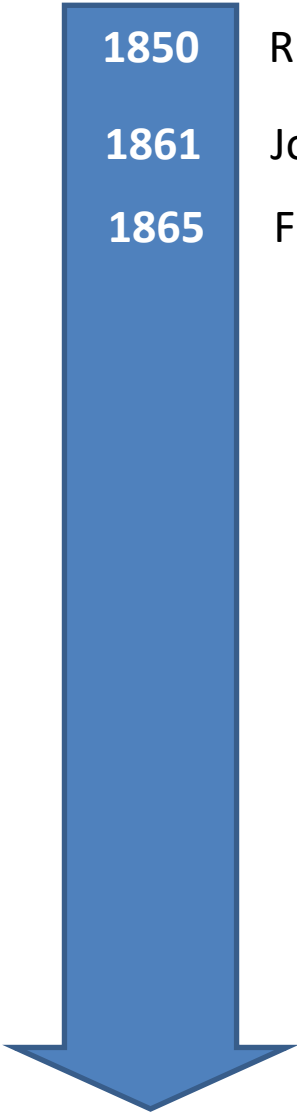
I. termodynamický zákon

Zákon zachování energie pro disipativní systémy.

Hlavním historickým významem zákona bylo zjištění, že **teplo** není samostatná substance, ale **druh energie**.

I. termodynamický zákon vyjadřuje, že zákon zachování energie platí i při tepelných a chemických jevech (tj. při změně složení látek tvořících soustavu).

# 19. století

- 
- 1850 Rudolf Clausius (Německo)
  - 1861 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
  - 1865 Friedrich August Kekulé (Německo)

I. termodynamický zákon

struktura benzenu

# 19. století

1850

Rudolf Clausius (Německo)

I. termodynamický zákon

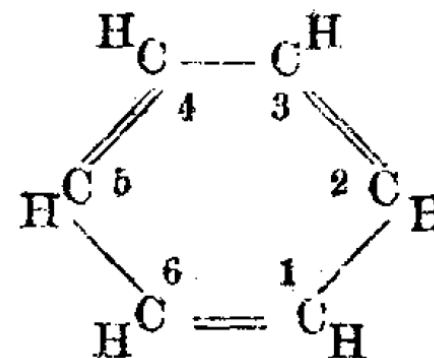
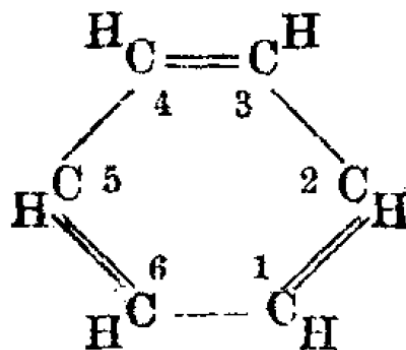
1861

Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

struktura benzenu

1865

Friedrich August Kekulé (Německo)





# 19. století

1850 Rudolf Clausius (Německo)

1861 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

1865 Friedrich August Kekulé (Německo)

1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

I. termodynamický zákon

struktura benzenu

Stanovení Avogadrovy konstanty

# 19. století

1850 Rudolf Clausius (Německo)

I. termodynamický zákon

1861 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

struktura benzenu

1865 Friedrich August Kekulé (Německo)

1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

Stanovení Avogadrovy konstanty

$$N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Avogadrova konstanta byla původně definovaná jako počet atomů ve dvanácti gramech nuklidu uhlíku  $^{12}_6\text{C}$ .

Po redefinici SI je však od roku **2019** její hodnota pevně stanovená:

$$N_A = 6,02214076 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \text{ (přesně)}$$

# 19. století

1850 Rudolf Clausius (Německo)

1861 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

1865 Friedrich August Kekulé (Německo)

1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

1865 Rudolf Clausius (Německo)

I. termodynamický zákon

struktura benzenu

Stanovení Avogadrovy konstanty

II. termodynamický zákon

# 19. století

1850 Rudolf Clausius (Německo)

I. termodynamický zákon

1861 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

struktura benzenu

1865 Friedrich August Kekulé (Německo)

1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

Stanovení Avogadrovy konstanty

1865 Rudolf Clausius (Německo)

II. termodynamický zákon

Entropie vesmíru směřuje k maximu.

Zjednodušená formulace.

Existuje více formulací druhého termodynamického zákona.

# 19. století

- 
- 1850 Rudolf Clausius (Německo)
  - 1861 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
  - 1865 Friedrich August Kekulé (Německo)
  - 1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
  - 1865 Rudolf Clausius (Německo)
  - 1869 Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)

**I. termodynamický zákon**

**struktura benzenu**

**Stanovení Avogadrovy konstanty**

**II. termodynamický zákon**

**Periodická tabulka**

# 19. století

1850

## ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

1861

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

1865

Ti = 50 Zr = 90 ? = 180.

1865

V = 51 Nb = 94 Ta = 182.

1865

Cr = 52 Mo = 96 W = 186.

Mn = 55 Rh = 104,4 Pt = 197,4.

Fe = 56 Ru = 104,4 Ir = 198.

1869

H = 1	Ni = Co = 59	Pi = 106,6	O = 199.		
	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.		
Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112		
B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116 Au = 197?		
C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118		
N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122 Bi = 210?		
O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?		
F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	I = 127		
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		?Er = 56	La = 94		
		?Yl = 60	Di = 95		
		?In = 75,6	Th = 118?		

Д. Менделѣевъ

I. termodynamický zákon

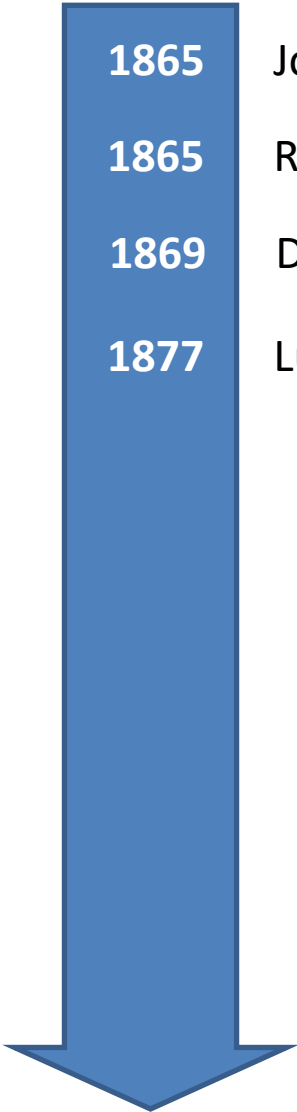
struktura benzenu

Stanovení Avogadrovy konstanty

II. termodynamický zákon

Periodická tabulka

# 19. století

- 
- 1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
  - 1865 Rudolf Clausius (Německo)
  - 1869 Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)
  - 1877 Ludwig Eduard Boltzmann (Rakousko)

**Stanovení Avogadrovy konstanty**

**II. termodynamický zákon**

**Periodická tabulka**

**Statistická definice entropie**

# 19. století

1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)

Stanovení Avogadrovy konstanty

1865 Rudolf Clausius (Německo)

II. termodynamický zákon

1869 Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)

Periodická tabulka

1877 Ludwig Eduard Boltzmann (Rakousko)

Statistická definice entropie

$$S = k_B \ln \Omega$$

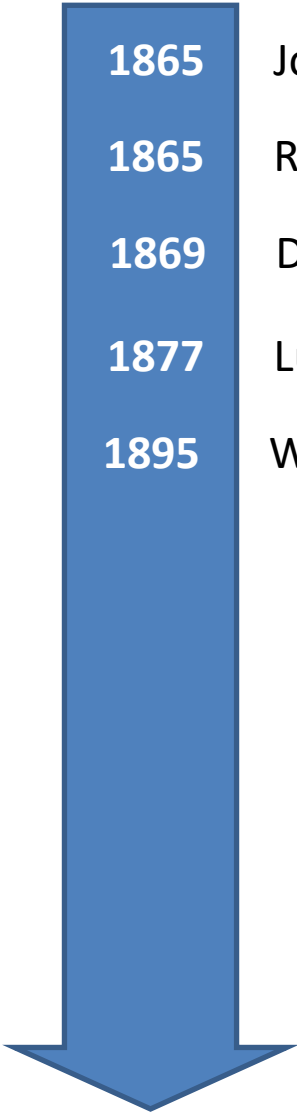
entropie

počet upořádání systému  
(souvisí s jeho neuspořádaností)

Boltzmannova konstanta - hodnota souvisí s definicí absolutní teploty  
(definoval a určil Max Planck až v roce **1900**)



# 19. století

- 
- 1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
  - 1865 Rudolf Clausius (Německo)
  - 1869 Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)
  - 1877 Ludwig Eduard Boltzmann (Rakousko)
  - 1895 Wilhelm Röntgen (Anglie)

**Stanovení Avogadrovy konstanty**

**II. termodynamický zákon**

**Periodická tabulka**

**Statistická definice entropie**

**Objev X-paprsků**

# 19. století

- 1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
- 1865 Rudolf Clausius (Německo)
- 1869 Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)
- 1877 Ludwig Eduard Boltzmann (Rakousko)
- 1895 Wilhelm Röntgen (Anglie)

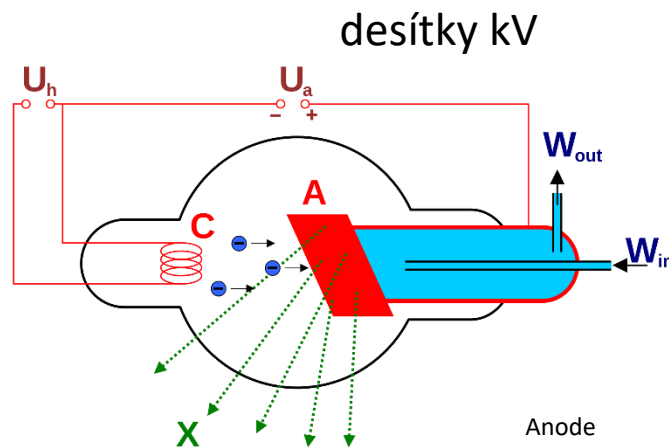
Stanovení Avogadrovy konstanty

II. termodynamický zákon

Periodická tabulka

Statistická definice entropie

Objev X-paprsků



vlnová délka  $\sim 10$  nm

Anode material	Atomic number	Photon energy [keV]		Wavelength [nm]	
		$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta 1}$
<u>W</u>	74	59.3	67.2	0.0209	0.0184

# 19. století

- 
- 1865 Johann Josef Loschmidt (Rakousko)
  - 1865 Rudolf Clausius (Německo)
  - 1869 Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)
  - 1877 Ludwig Eduard Boltzmann (Rakousko)
  - 1895 Wilhelm Röntgen (Anglie)
  - 1897 Sir Joseph John Thomson (Anglie)

**Stanovení Avogadrovy konstanty**

**II. termodynamický zákon**

**Periodická tabulka**

**Statistická definice entropie**

**Objev X-paprsků**

**Objev elektronu**

# 19. století

1865	Johann Josef Loschmidt (Rakousko)	<b>Stanovení Avogadrovy konstanty</b>
1865	Rudolf Clausius (Německo)	<b>II. termodynamický zákon</b>
1869	Dmitrij Ivanovič Mendělejev (Rusko)	<b>Periodická tabulka</b>
1877	Ludwig Eduard Boltzmann (Rakousko)	<b>Statistická definice entropie</b>
1895	Wilhelm Röntgen (Anglie)	<b>Objev X-paprsků</b>
1897	Sir Joseph John Thomson (Anglie)	<b>Objev elektronu</b>

J. J. Thomson prováděl pokus s katodovou trubicí, ve které částice emitované ze žhavicího vlákna procházely elektrickým a magnetickým polem a byly těmito poli vychylovány. Thomson z výchylky určil, že částice dopadající na stínítko mají hmotnost asi 1000krát menší než atom vodíku.

# 20. století

1900

Max Planck (Rakousko)

Planckova a Boltzmannova konstanta

1900

Max Planck (Rakousko)

**Planckova a Boltzmannova konstanta**

Navrhnul zákon, který správně předpovídá závislost intenzity záření absolutně černého tělesa na jeho frekvenci  $\nu$ .

Souladu s experimentem dosáhl uvažováním výměny energie mezi zářením a tělesem po malých kvantech.

# 20. století

1900

Max Planck (Rakousko)

Planckova a Boltzmannova konstanta

1905

Albert Einstein (Německo)

Vysvětlení fotoelektrického jevu

# 20. století

1900

Max Planck (Rakousko)

**Planckova a Boltzmannova konstanta**

1905

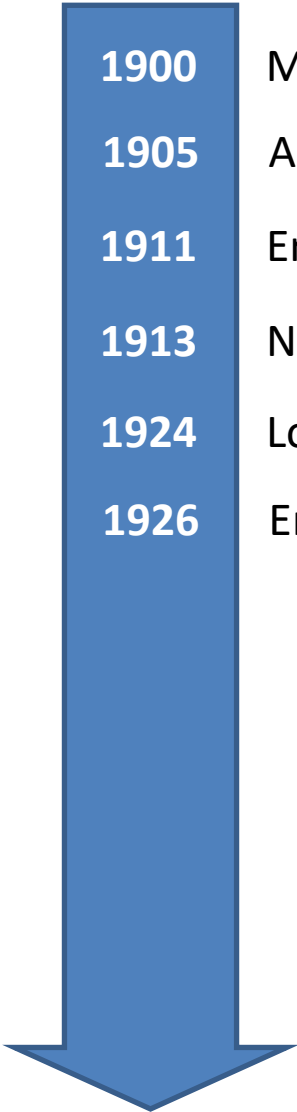
Albert Einstein (Německo)

**Vysvětlení fotoelektrického jevu**

Uvědomil si skutečný dosah myšlenky kvantování zavedený Planckem, postuloval kvantování energie elektromagnetického pole a touto teorií okamžitě vysvětlil fotoelektrický jev.



# 20. století



1900	Max Planck (Rakousko)	Planckova a Boltzmannova konstanta
1905	Albert Einstein (Německo)	Vysvětlení fotoelektrického jevu
1911	Ernest Rutherford (Anglie)	Objev jádra
1913	Niels Bohr (Dánsko)	Rutherfordův–Bohrův model atomu
1924	Louis de Broglie (Francie)	de Broglieho hypotéza (dualismus částice/vlna)
1926	Erwin Schrödinger (Rakousko)	Schrödingerova rovnice