Przedmiot: **Chemia teoretyczna, 2021/2022**

Wykłady i ćwiczenia:

Adam Liwo
pokój B325, adam@chem.univ.gda.pl

Artur Giełdoń
pokój B330, artur.gieldon@ug.edu.pl

Konsultacje: piątki 14:00-15:00

Forma prowadzenia: nauczanie zdalne (wykłady)
stacjonarnie (ćwiczenia)

Zasady

- Przed każdymi ćwiczeniami oprócz pierwszych kartkówka (ok. 15 min) z materiału poprzedniego ćwiczenia (rozwiązywanie zadań).
- 2 kolokwia.
- Warunek zaliczenia ćwiczeń: obecność i zaliczenie **2 kolokwiów** z oceną pozytywną oraz zaliczenie 50% kartkówek.
- Oceny z kartkówek będą wliczane do oceny średniej z wagą 1/3 (pozostałe 2/3 oba kolokwia). Ocena może być podwyższona, w zależności od aktywności na zajęciach.
- Przed każdym wykładem oprócz pierwszego kartkówka z teorii (ok. 15 min; pytania problemowe z materiału poprzedniego wykładu).
- Zaliczenie ćwiczeń na ocenę bdb oraz zaliczenie 80% kartkówek z wykładów zwalnia z egzaminu z oceną bdb.
- Warunek zaliczenia przedmiotu: zaliczenie ćwiczeń i **zdanie egzaminu** z wynikiem pozytywnym lub zwolnienie z egzaminu.

Tematyka wykładu z chemii teoretycznej II

Mechanika i dynamika molekularna

1. Geometria cząsteczki: współrzędne kartezjańskie i wewnętrzne.
2. Symetria cząsteczek: elementy teorii grup.
3. Opis hiperpowierzchni energii potencjalnej. Minima, maksima, punkty siodłowe.
4. Empiryczne pola siłowe i ich zastosowania.
5. Metody lokalnej minimalizacji energii.
6. Dynamika molekularna. Równania ruchu i metody ich numerycznego rozwiązywania.

Elementy termodynamiki statystycznej

1. Elementy rachunku prawdopodobieństwa, rozkłady zmiennych losowych, średnie, fluktuacje.
2. Prawo rozkładu Boltzmanna i jego proste uzasadnienia.
3. Zespół mikrokanoniczny, kanoniczny, wielki zespół kanoniczny i zespół izotermiczno-izobaryczny.
4. Wyprowadzenie rozkładu gęstości stanów w poszczególnych zespołach metodą komórek Boltzmanna. Sumy statystyczne i funkcje charakterystyczne oraz ich związek z funkcjami termodynamicznymi.
5. Entropia, praca i ciepło w ujęciu molekularnym. Związek entropii z teorią informacji.
6. Statystyka Bosego-Einsteina i Fermiego-Diraca.
7. Sumy statystyczne dla układów cząstek swobodnych, rotatorów sztywnych i oscylatorów harmonicznych. Obliczanie funkcji termodynamicznych układów nieoddziałujących cząsteczek.
8. Teoretyczne obliczanie stałych równowag reakcji chemicznych zachodzących w fazie gazowej.

Literatura

<u>Do części pierwszej</u>:

1. A. R. Leach: *Molecular Modeling: Principles and Applications*

<u>Do części drugiej</u>:

1. N. A. Smirnowa: *Metody termodynamiki statystycznej w chemii fizycznej*.
2. H. Buchowski, *Elementy termodynamiki statystycznej*
3. F. Reif, *Mechanika statystyczna* (część “Berkleyowskiego kursu fizyki”)
4. K. Huang, *Mechanika statystyczna*
5. D. McQuarrie: *Statistical Mechanics*.
6. R.P. Feynman, *Wykłady z mechaniki statystycznej*

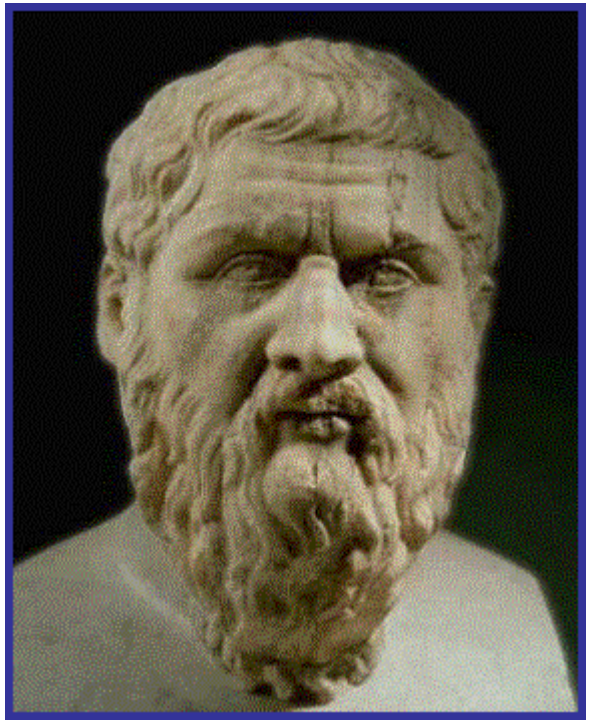
Wykład 1

Współrzędne kartezjańskie i wewnętrzne, czyli jak dokładnie opisujemy kształt cząsteczki

ΑΓΕΩΜΕΤΡΗΤΟΣ ΜΗΔΕΙΣ ΕΙΣΙΤΩ

NIECH NIE WCHODZI TU NIKT KTO NIE ZNA GEOMETRII

Napis nad wejściem do Akademii Platońskiej



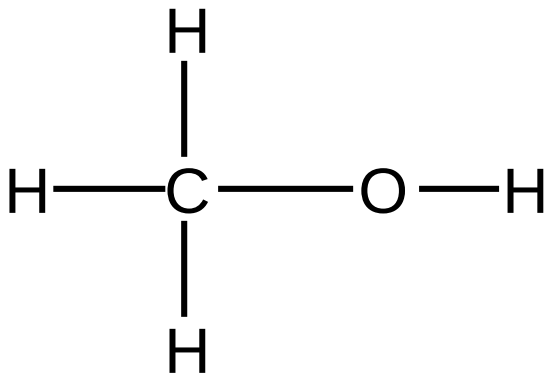
Przedstawienia cząsteczek związków chemicznych

CH_4O

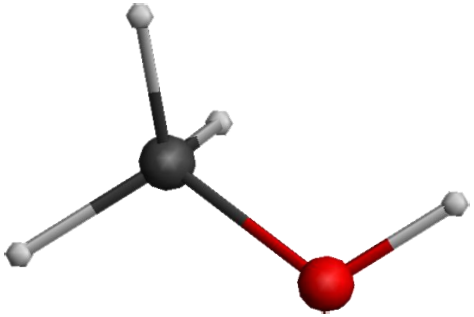
Wzór sumaryczny (tylko informacja o składzie pierwiastkowym)

CH_3OH

Wzór półstrukturalny (częściowa lub pełna informacja o identyczności chemicznej)



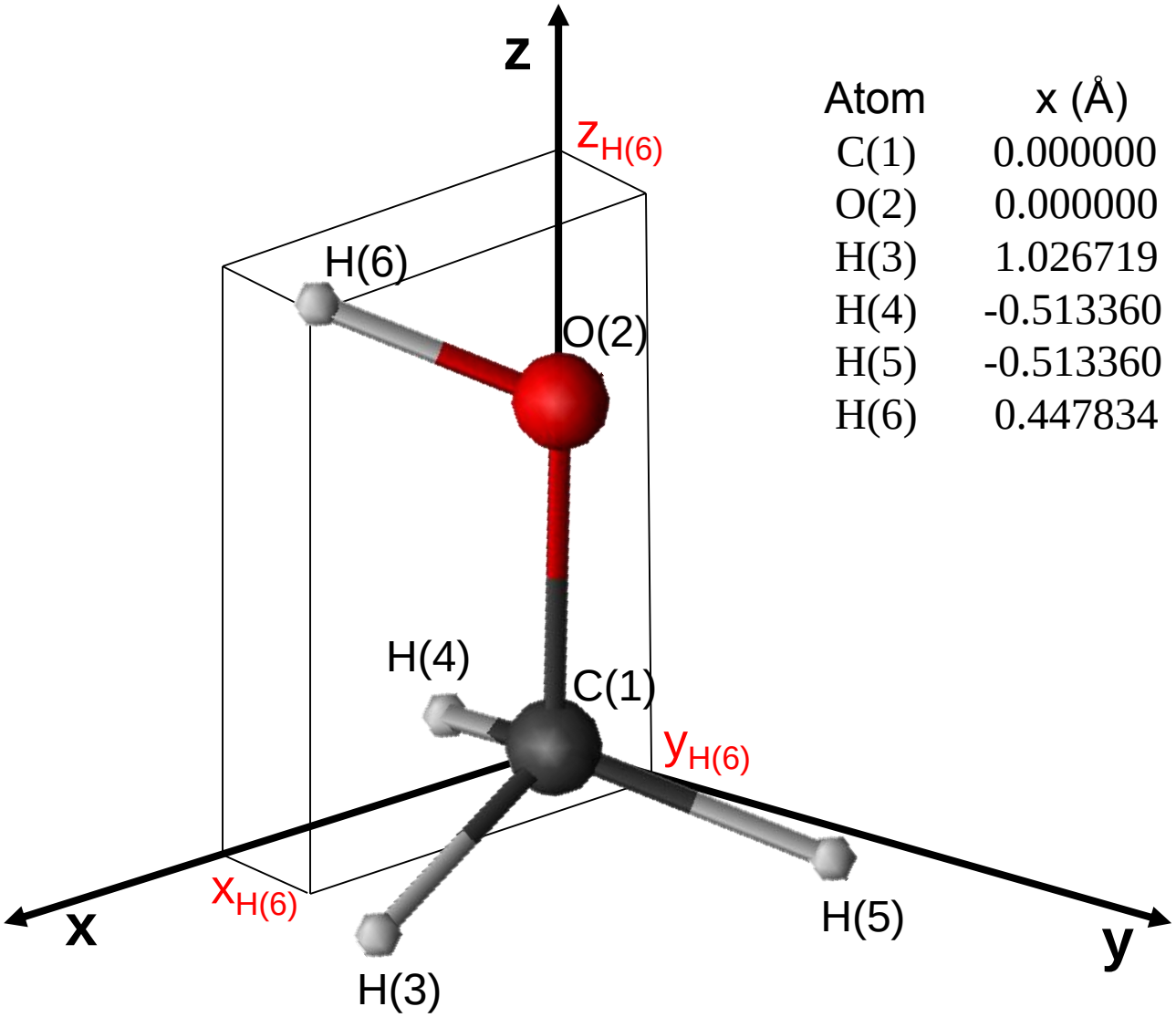
Wzór strukturalny (pełna informacja o sieci wiązań chemicznych; często częściowa jakościowa informacja o strukturze)



<u>Obraz struktury (pełna informacja o topologii i geometrii cząsteczki)</u>

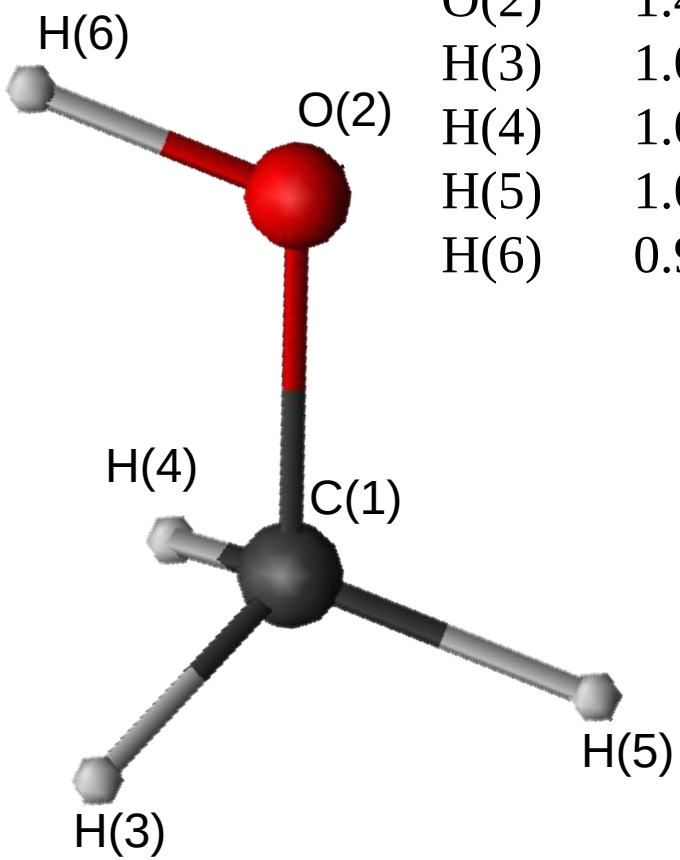
John F. Kennedy Blvd
Guttenberg
West New York
Weehawken
Union City
Lincoln Tunnel
Henry Hudson Pkwy
West End Av
Columbus Av
Central Park
UPPER WEST SIDE
CENTRAL PARK
Guggenheim Museum
Metropolitan Museum of Art
American Museum of Natural History
Hayden Planetarium
Lincoln Center
MANHATTAN
Central Park Zoo
Carnegie Hall
Park Av
UPPER EAST SIDE
3rd Av
1st Av
2nd Av
E 96th St
E 79th St
E 72nd St
Queensboro Bridge
W 57th St
E 57th St
St. Patrick's Cathedral
HELLS KITCHEN
12th Av
11th Av
9th Av
8th Av
Times Square
Port Authority Bus Terminal
Grand Central Station
United Nations Headquarters
W 42nd St
New York Public Library
Jacob K. Javits Convention Center
Empire State Building
W 34th St
E 34th St
10th Av
Pennsylvania Railroad Station
Av of the Americas
Park Av S
W 23rd St
E 23rd St
CHELSEA
GREENPOINT
W 14th St
E 14th St
Stevens Institute of Technology
7th Av
4th Av
GREENWICH VILLAGE
EAST VILLAGE
LOWER EAST SIDE
Av C
4th St

Cząsteczka metanolu w kartezjańskim układzie współrzędnych

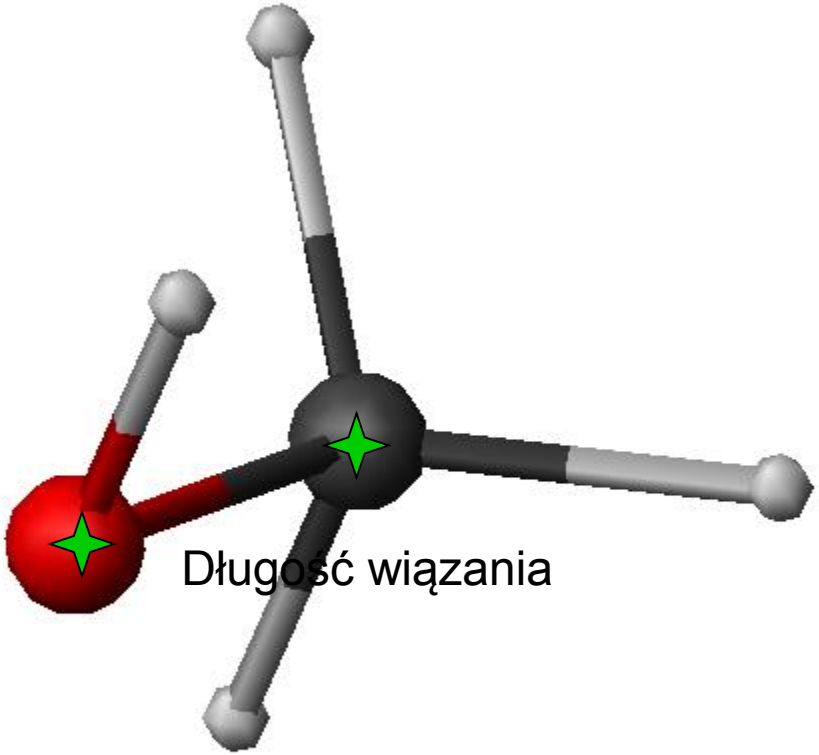


Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C(1)	0.000000	0.000000	0.000000
O(2)	0.000000	0.000000	1.400000
H(3)	1.026719	0.000000	-0.363000
H(4)	-0.513360	-0.889165	-0.363000
H(5)	-0.513360	0.889165	-0.363000
H(6)	0.447834	0.775672	1.716667

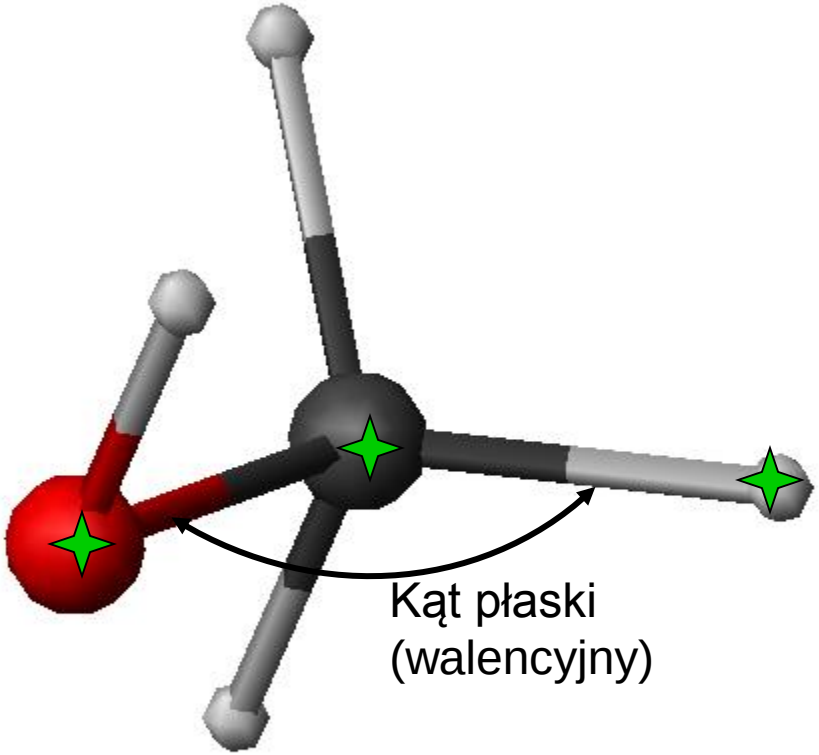
Współrzędne wewnętrzne cząsteczki metanolu



i	$d_{ij(}$(Å)	α_{ijk}(º)	β_{ijkl}(º)	j	k	l
C(1)						
O(2)	1.40000			1		
H(3)	1.08900	109.47100		1	2	
H(4)	1.08900	109.47100	120.00000	1	2	3
H(5)	1.08900	109.47100	-120.00000	1	2	3
H(6)	0.95000	109.47100	180.00000	2	1	5

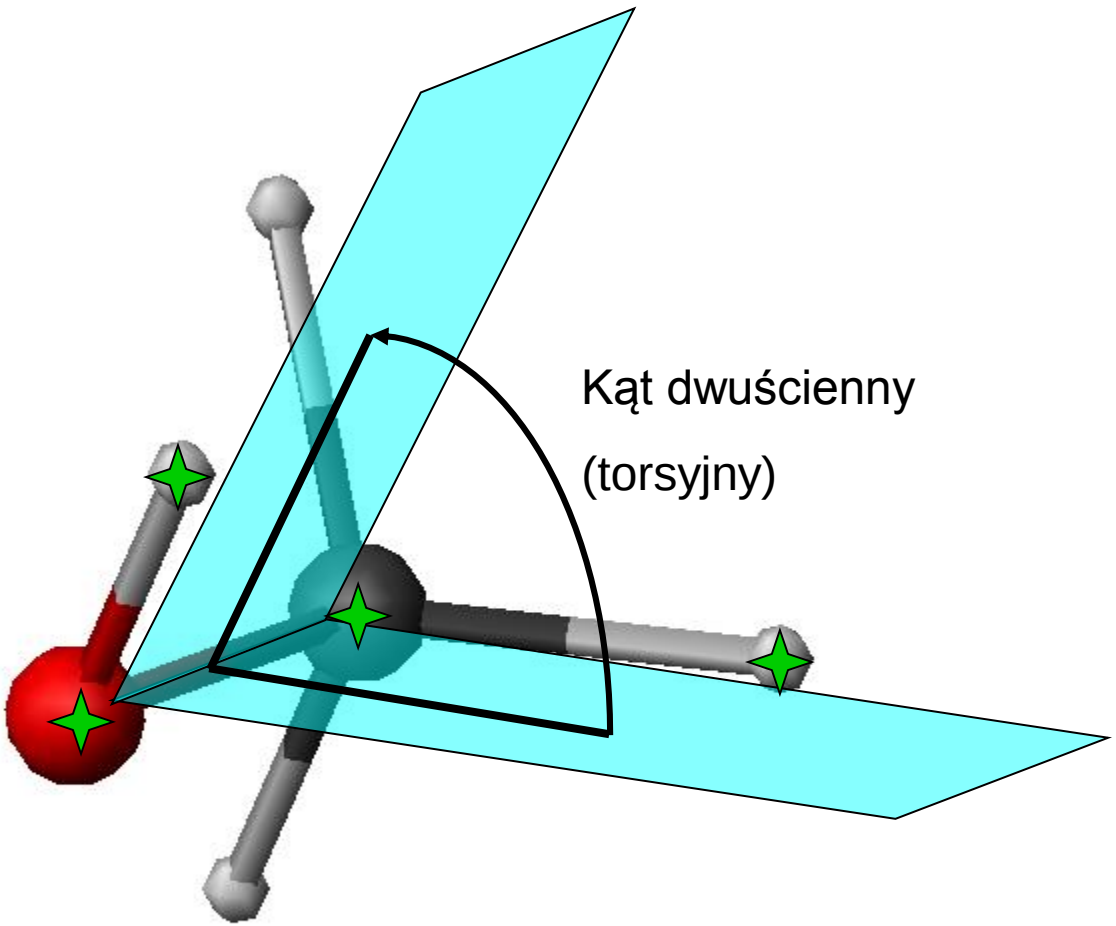


Długości wiązań są praktycznie stałe a ich wartości wynikają z typów atomów związanych i najbliższego otoczenia (hybrydyzacja).
Zmiana o ok. 0,05 A jest drastyczna (zrywanie wiązania)

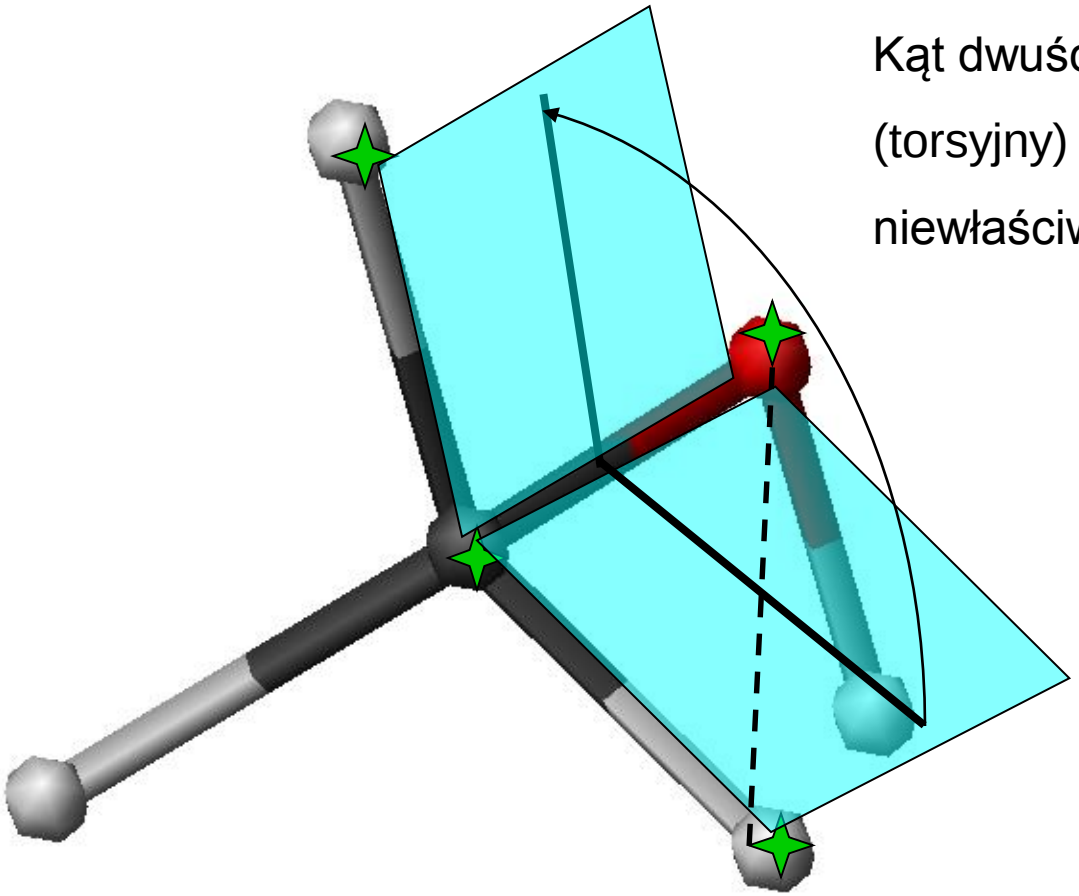


Zakres wartości kąta płaskiego: $0 <= \alpha <= 180^o$

Zmiana o ok. 10° jest drastyczna (zmiana hybrydyzacji)



Płaszczyznę C-O-H obracamy wokół wiązania C-O od płaszczyzny H-C-O w kierunku **<u>przeciwnym</u>** do ruchu wskazówek zegara



Kąt dwuścienny

(torsyjny)

niewłaściwy

Zakres wartości kątów torsyjnych: $-180^o <= \beta <= 180^o$

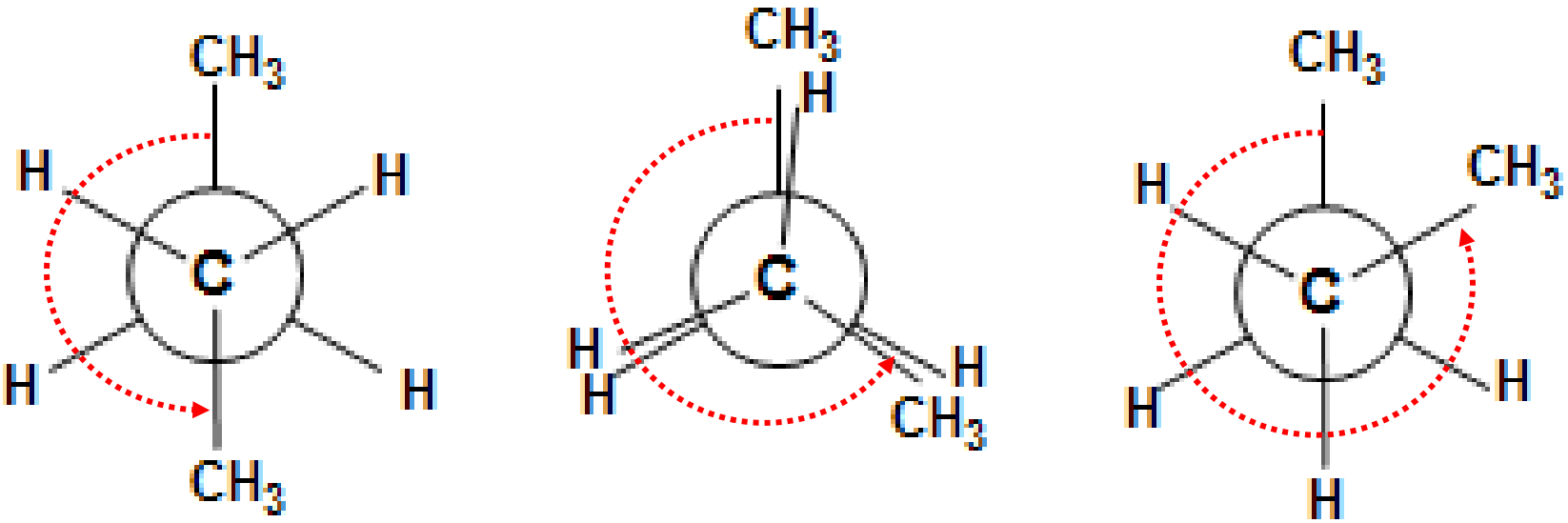
Właściwe kąty torsyjne, o ile odpowiadają obrotowi wokół wiązania pojedynczego, mogą zmieniać się w całym zakresie, określają konformację cząsteczki.

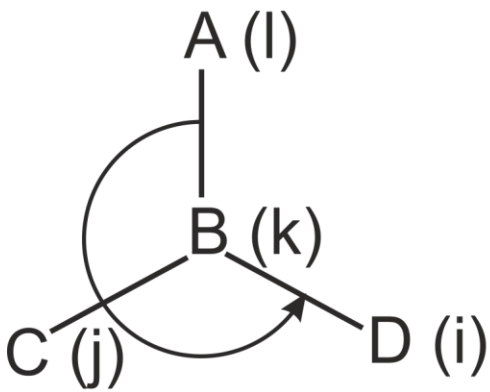
W przypadku obrotu wokół wiązania podwójnego wartości kątów torsyjnych są ok. 0° (cis) lub ok. 180° (trans).

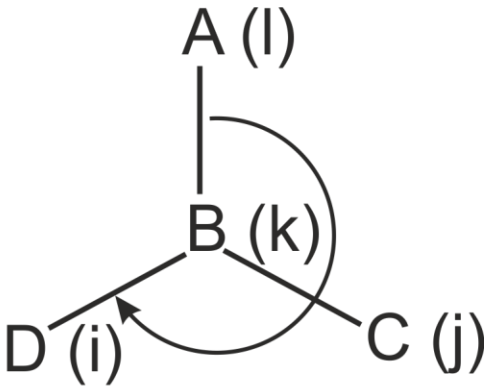
Niewłaściwe kąty torsyjne są określone przez hybrydyzację atomu centralnego. Dla atomów drugiego okresu wynoszą albo 180° (hybrydyzacja sp^2) albo $+/-120^o$ (hybrydyzacja sp^3). W tym drugim przypadku znak kąta określa chiralność atomu centralnego (jeżeli jest chiralny).

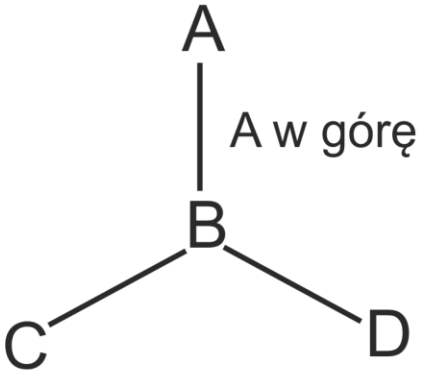
Kąt torsyjny jest nieokreślony jeżeli dany fragment cząsteczki jest liniowy

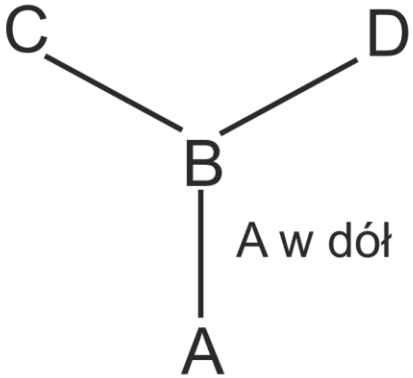
Projekcja Newmana jest wygodnym sposobem przedstawienia kątów obrotu wokół wiązania











$\beta_{ABCD}<0$
chiralność S
(A>C>D)

$\beta_{ABCD}>0$
chiralność R
(A>C>D)

$\beta=0^o$

$\beta=180^o$

$90^o>\beta>0^o$

$-90^o<\beta<0^o$

Współrzędne kartezjańskie:

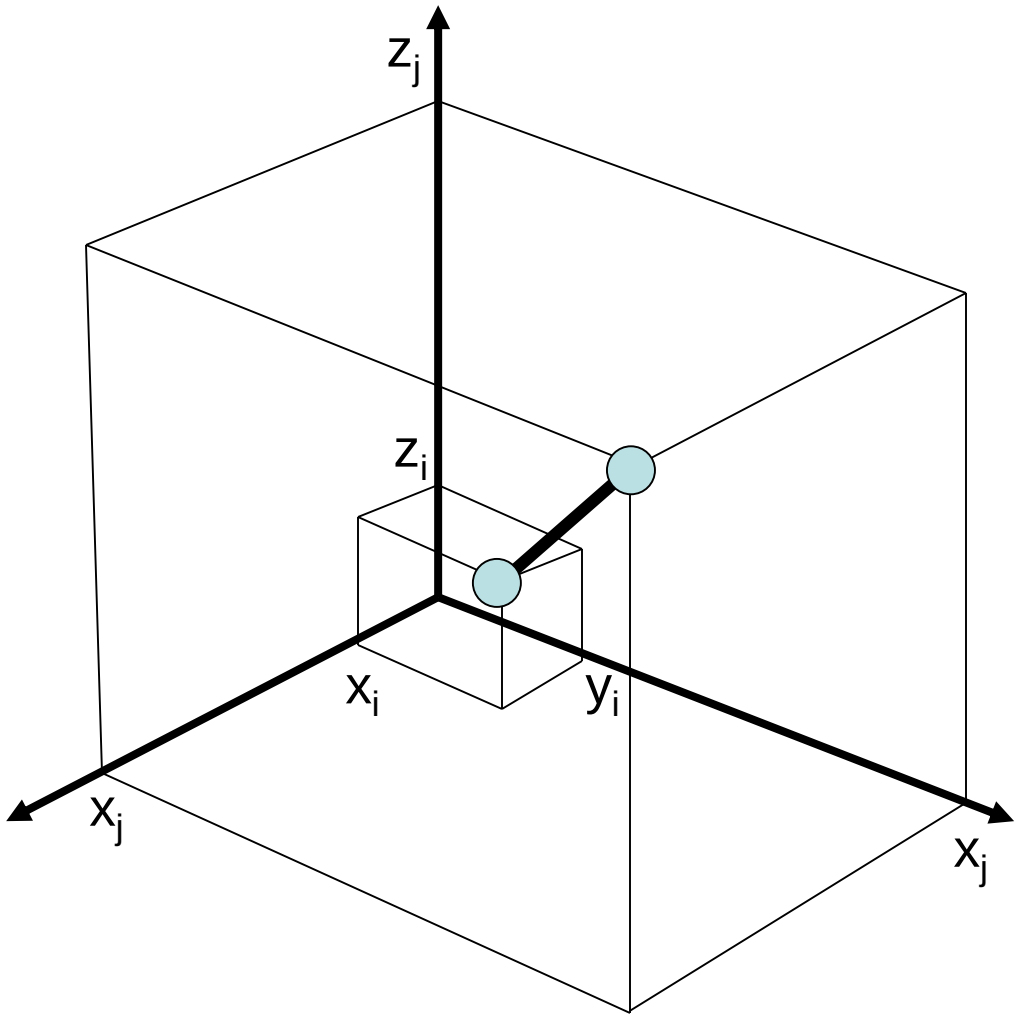
1. Określają bezwzględne położenie danego atomu w wybranym układzie współrzędnych.
2. Umożliwiają wyrażenie energii układu oraz równań ruchu w prosty sposób.
3. Nie są „naoczne”, tj. wyobrażenie sobie cząsteczki na ich podstawie wymaga użycia programu grafiki molekularnej.

Współrzędne wewnętrzne:

1. Są lokalne, czyli położenie każdego atomu jest określone względem wybranych punktów odniesienia (na ogół atomów, których położenia wcześniej już określono). Powoduje to arbitralność określenia położeń trzech pierwszych atomów.
2. Obliczenie energii wymaga przeliczenia współrzędnych wewnętrznych na kartezjańskie a równania ruchu we współrzędnych wewnętrznych są skomplikowane.
3. Są „naoczne”, tj. można sobie wyobrazić niezbyt skomplikowaną cząsteczkę na podstawie znajomości tylko tych współrzędnych.

Obliczanie długości wiązań ze współrzędnych kartezjańskich atomów

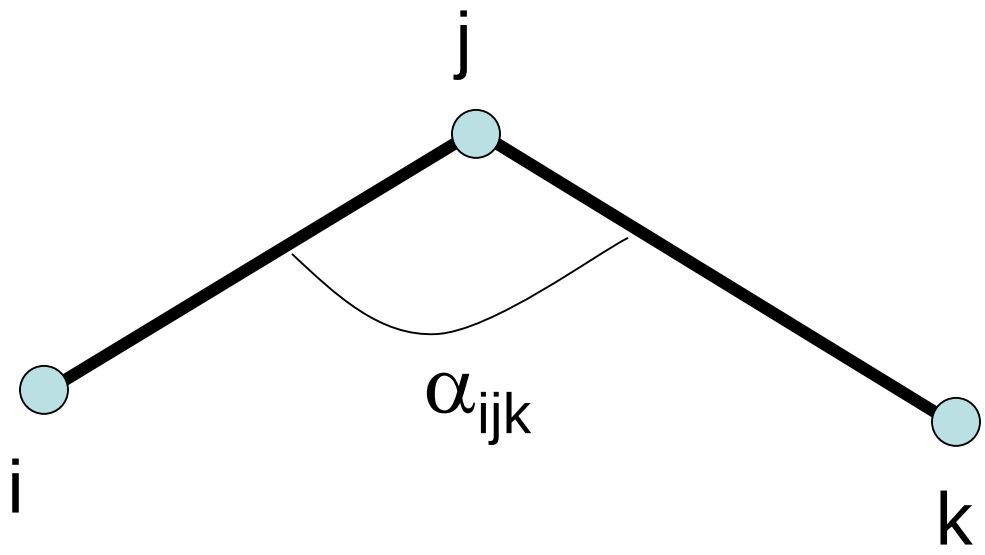
$$d_{ij} = \sqrt{\left(x_j - x_i\right)^2 + \left(y_j - y_i\right)^2 + \left(z_j - z_i\right)^2} = \left|\vec{ij}\right|$$



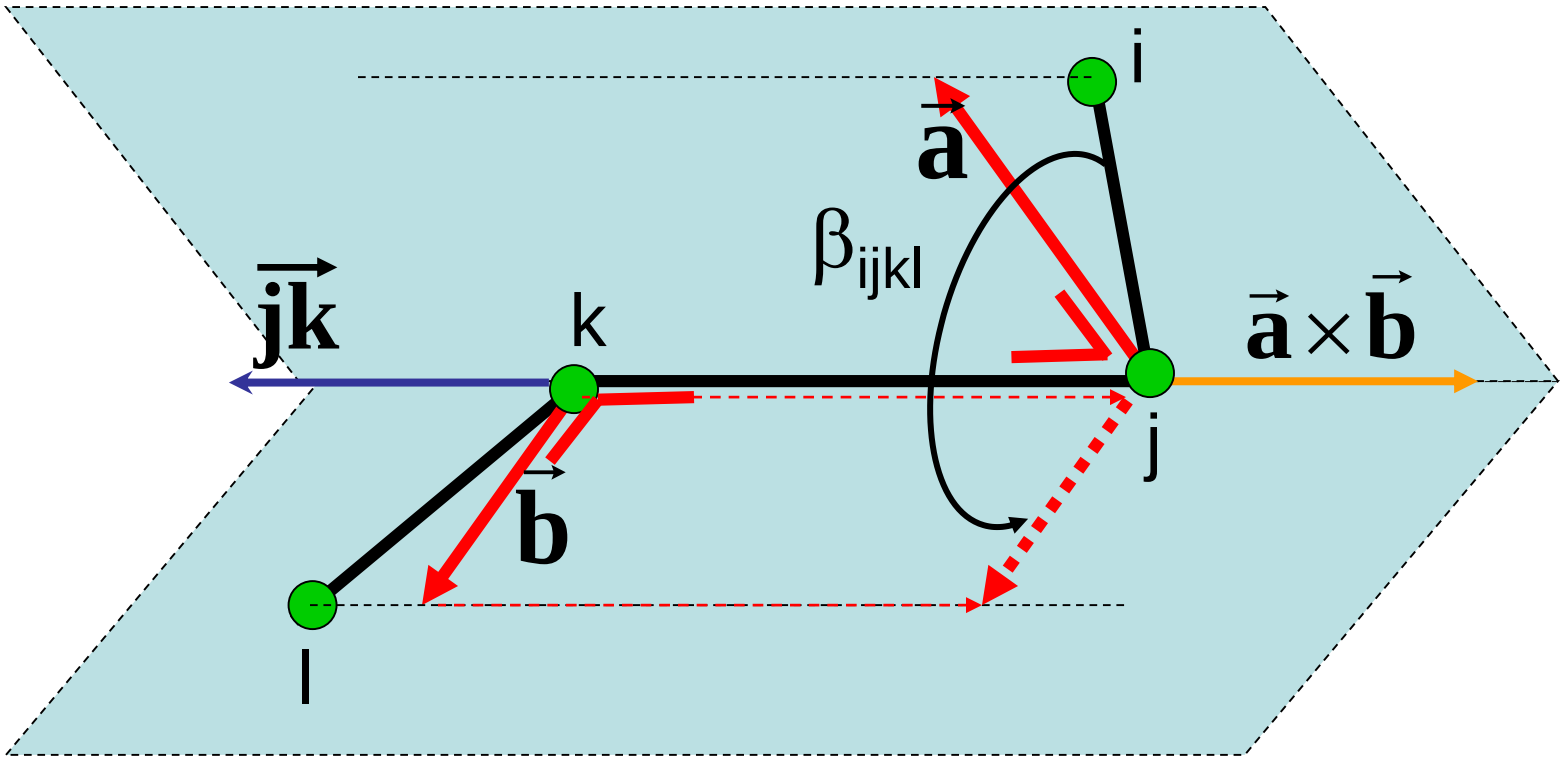
Obliczanie kątów płaskich ze wpółrzędnych kartezjańskich

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

$$= \frac{\overrightarrow{ji} \circ \overrightarrow{jk}}{\left|\overrightarrow{ji}\right|\left|\overrightarrow{jk}\right|} = \frac{\overrightarrow{ji}}{\left|\overrightarrow{ji}\right|} \circ \frac{\overrightarrow{jk}}{\left|\overrightarrow{jk}\right|} = \hat{\mathbf{u}}_{ji} \circ \hat{\mathbf{u}}_{jk}$$

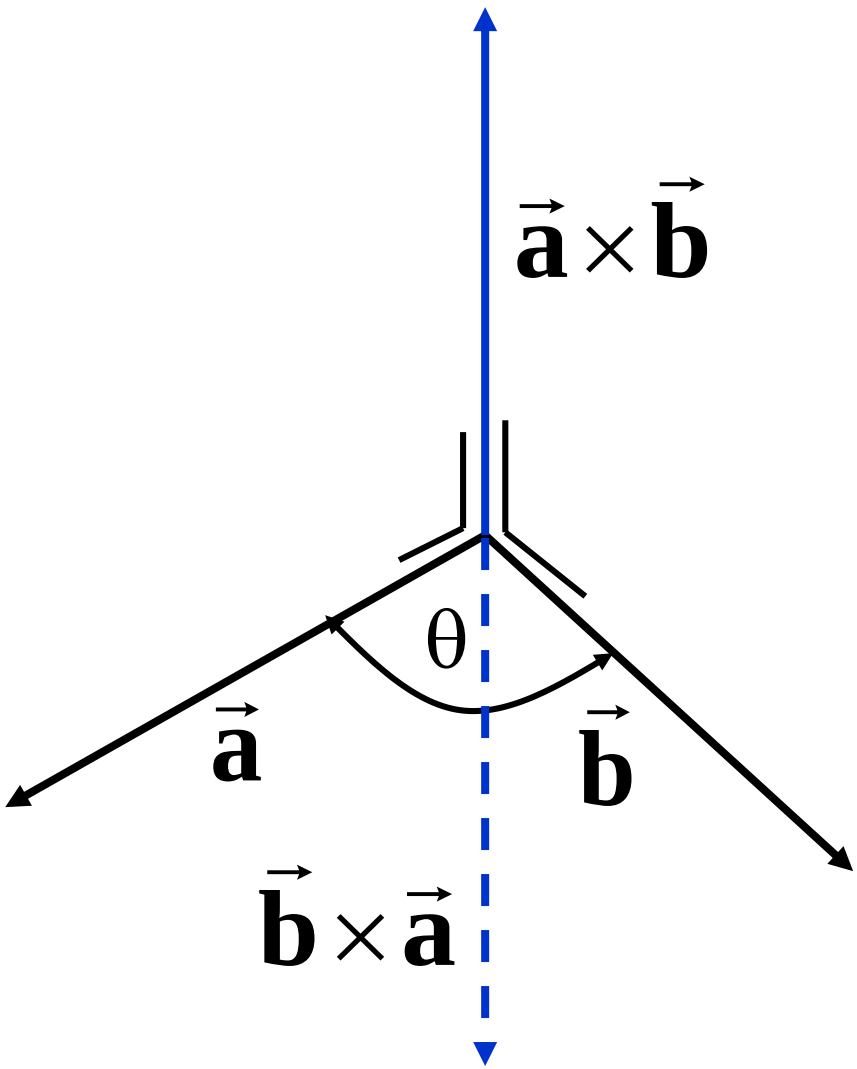


Obliczanie kątów torsyjnych: kąty właściwe



$$\cos \beta_{ijkl} = \frac{\vec{\mathbf{a}} \circ \vec{\mathbf{b}}}{|\vec{\mathbf{a}}||\vec{\mathbf{b}}|} \qquad \sin \beta_{ijkl} = \frac{\left(\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}}\right) \circ \overrightarrow{jk}}{|\vec{\mathbf{a}}||\vec{\mathbf{b}}||\overrightarrow{jk}|}$$

Dygresja: iloczyn wektorowy dwóch wektorów



$$\left\| \vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} \right\| = \left\| \vec{\mathbf{a}} \right\| \left\| \vec{\mathbf{b}} \right\| \sin\theta$$

$$\vec{\mathbf{b}} \times \vec{\mathbf{a}} = -\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}}$$

$$\left(\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} \right)_x = a_y b_z - a_z b_y$$

$$\left(\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} \right)_y = -a_x b_z + a_z b_x$$

$$\left(\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} \right)_z = a_x b_y - a_y b_x$$

$$\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} = \begin{vmatrix} \vec{\mathbf{i}} & \vec{\mathbf{j}} & \vec{\mathbf{k}} \\ a_x & a_y & a_z \\ b_x & b_y & b_z \end{vmatrix} =$$

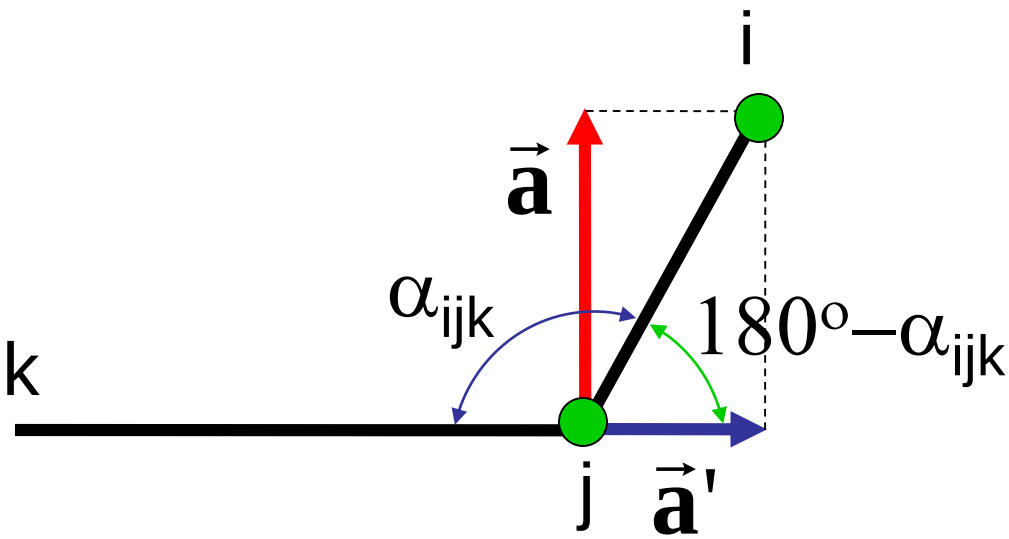
$$\vec{\mathbf{i}}\left(a_y b_z - a_z b_y\right) - \vec{\mathbf{j}}\left(a_x b_z - a_z b_x\right) + \vec{\mathbf{k}}\left(a_x b_y - a_y b_x\right)$$

Niektóre tożsamości wektorowe

$$\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}} = -\vec{\mathbf{b}} \times \vec{\mathbf{a}}$$

$$\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{a}} = \vec{\mathbf{0}}$$

$$\vec{\mathbf{a}} \times \left(\vec{\mathbf{b}} \times \vec{\mathbf{c}}\right) = \vec{\mathbf{b}}\left(\vec{\mathbf{a}} \circ \vec{\mathbf{c}}\right) - \vec{\mathbf{c}}\left(\vec{\mathbf{a}} \circ \vec{\mathbf{b}}\right) \neq \left(\vec{\mathbf{a}} \times \vec{\mathbf{b}}\right) \times \vec{\mathbf{c}}$$

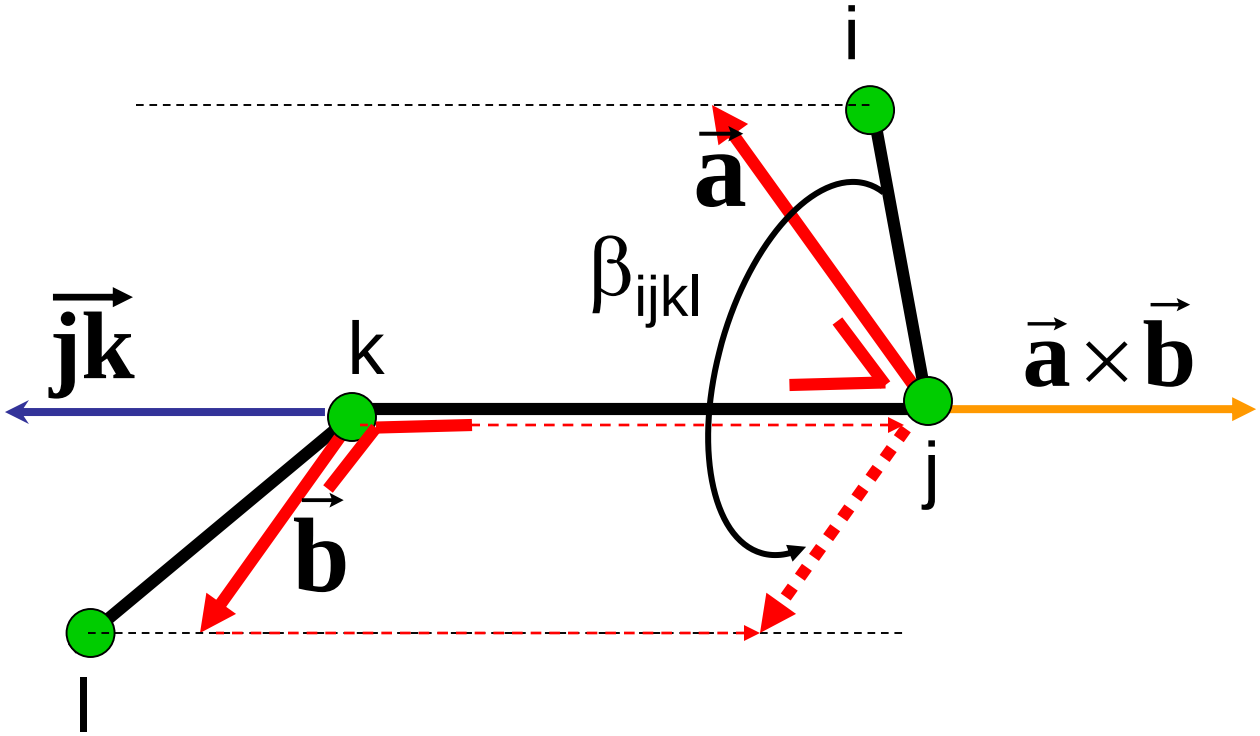


$$\vec{\mathbf{a}} + \vec{\mathbf{a}}' = \overrightarrow{ji}$$

$$\vec{\mathbf{a}}' = -\frac{\overrightarrow{jk}}{\left|\overrightarrow{jk}\right|}\left|\overrightarrow{ji}\right|\cos\left(180° - \alpha_{ijk}\right) = \frac{d_{ji}}{d_{jk}}\cos\alpha_{ijk}\,\overrightarrow{jk}$$

$$\vec{\mathbf{a}} = \overrightarrow{ji} - \frac{d_{ji}}{d_{jk}}\cos\alpha_{ijk}\,\overrightarrow{jk}$$

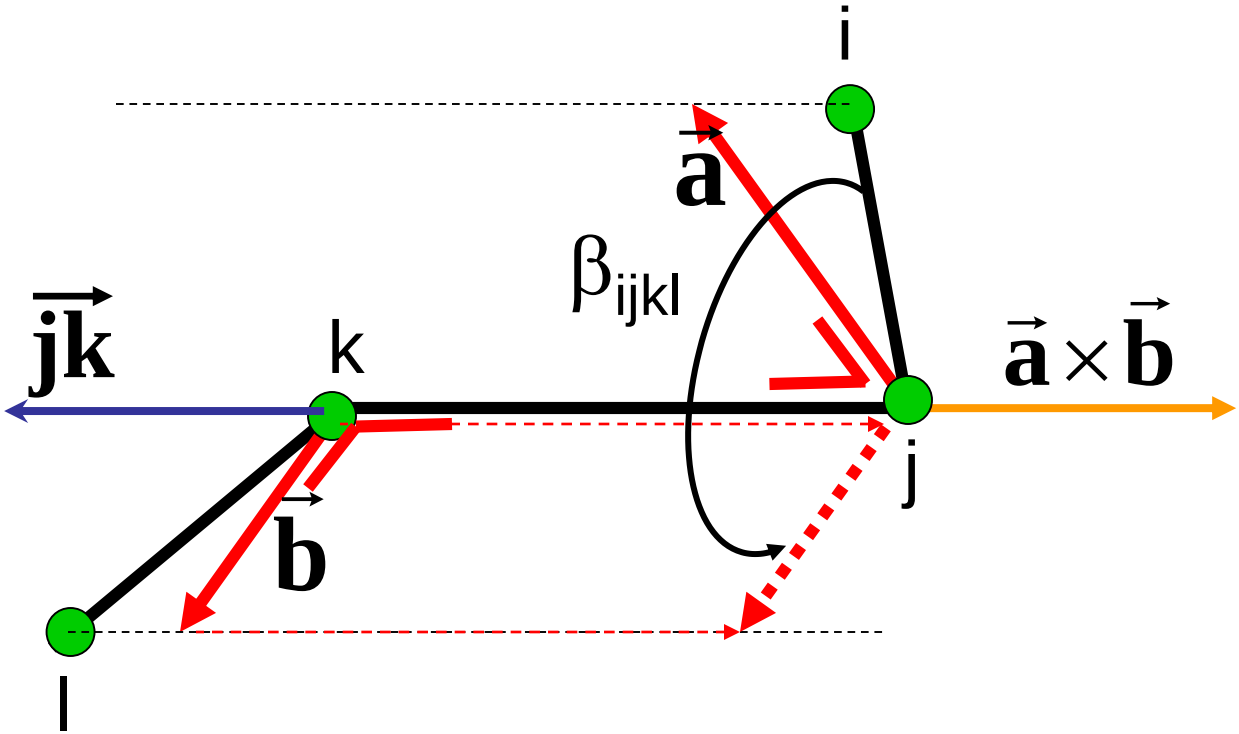
$$\left|\vec{\mathbf{a}}\right| = \sqrt{\vec{\mathbf{a}} \circ \vec{\mathbf{a}}} = \sqrt{d_{ji}^2\left(1 - \cos^2\alpha_{ijk}\right)} = d_{ji}\sin\alpha_{ijk}$$



$$\vec{\mathbf{a}} = \overrightarrow{ji} - \frac{d_{ji}}{d_{jk}} \cos\alpha_{ijk}\, \overrightarrow{jk} \qquad \left|\vec{\mathbf{a}}\right| = d_{ji} \sin\alpha_{ijk}$$

$$\vec{\mathbf{b}} = \overrightarrow{kl} - \frac{d_{kl}}{d_{jk}} \cos\alpha_{ijk}\, \overrightarrow{kj} \qquad \left|\vec{\mathbf{b}}\right| = d_{kl} \sin\alpha_{ijk}$$

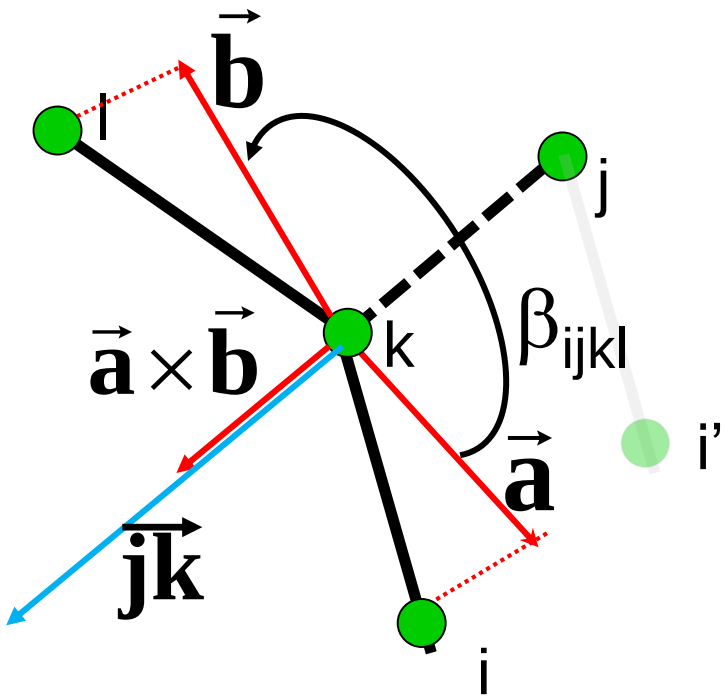
+



$$\cos\beta_{ijkl} = \frac{\vec{\mathbf{a}} \circ \vec{\mathbf{b}}}{|\vec{\mathbf{a}}||\vec{\mathbf{b}}|} = \frac{\dfrac{\overrightarrow{ji} \circ \overrightarrow{kl}}{d_{ij} d_{kl}} + \cos\alpha_{ijk} \cos\alpha_{jkl}}{\sin\alpha_{ijk} \sin\alpha_{jkl}}$$

$$\sin\beta_{ijkl} = \frac{\left(\overrightarrow{ji} \times \overrightarrow{kl}\right) \circ \overrightarrow{jk}}{d_{ij} d_{jk} d_{kl} \sin\alpha_{ijk} \sin\alpha_{jkl}}$$

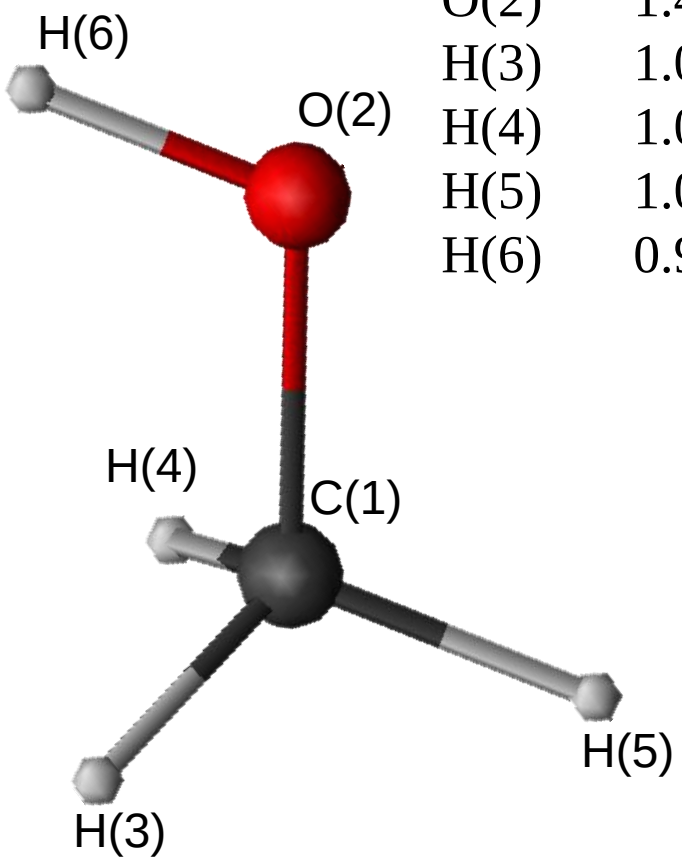
Obliczanie kątów torsyjnych: kąty niewłaściwe



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

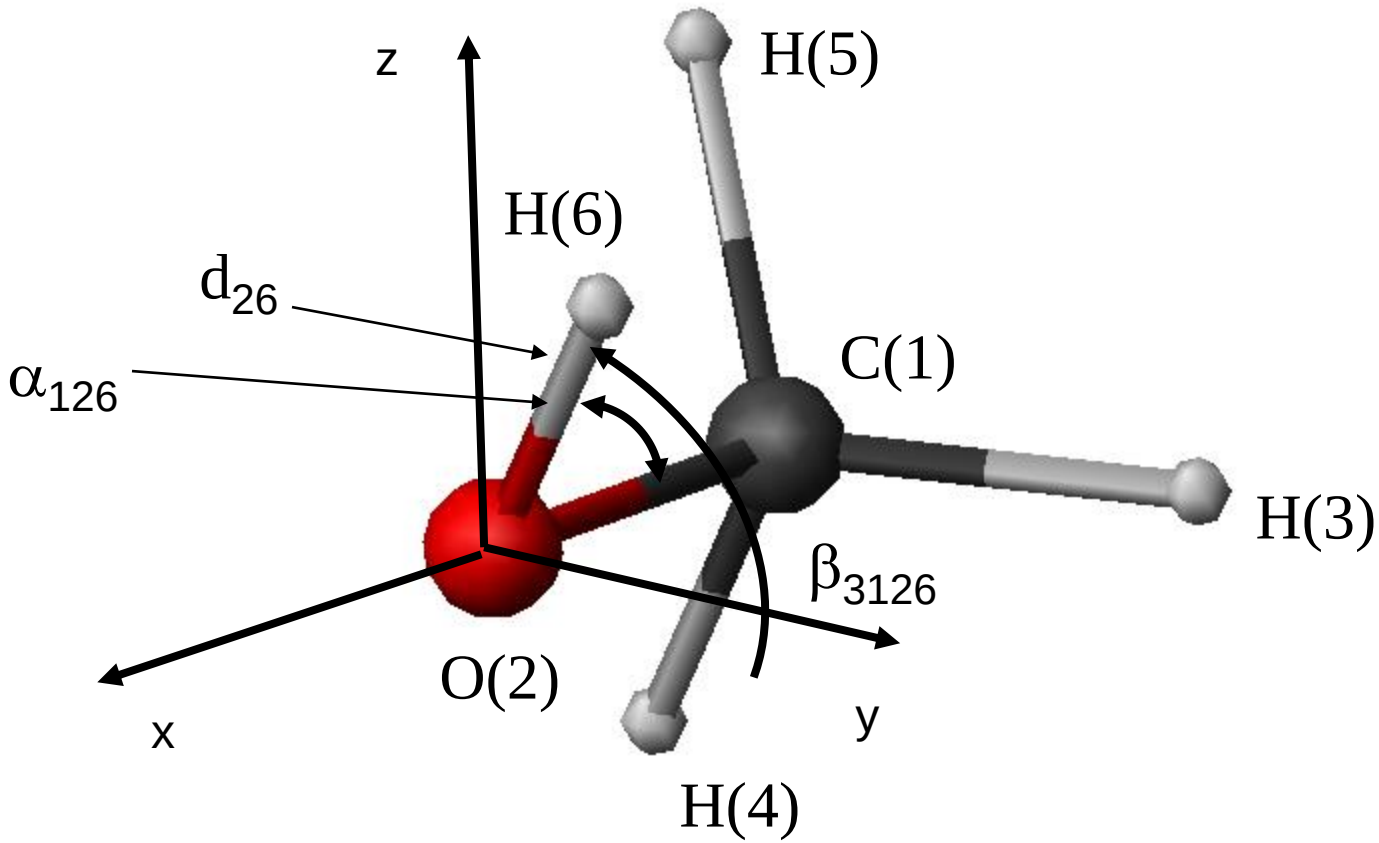
$$\sin\beta_{ijkl} = \frac{(\vec{ki} \times \vec{kl}) \circ \vec{jk}}{d_{ki} d_{kj} d_{kl} \sin\alpha_{ikj}\sin\alpha_{lkj}} = -\frac{(\vec{ki} \times \vec{kl}) \circ \vec{kj}}{d_{ki} d_{kj} d_{kl} \sin\alpha_{ikj}\sin\alpha_{lkj}}$$

Obliczanie współrzędnych kartezjańskich z wewnętrznych: tablica lokacji



i	$d_{ij(}$(Å)	α_{ijk}(º)	β_{ijkl}(º)	j	k	l
C(1)						
O(2)	1.40000			1		
H(3)	1.08900	109.47100		1	2	
H(4)	1.08900	109.47100	120.00000	1	2	3
H(5)	1.08900	109.47100	-120.00000	1	2	3
H(6)	0.95000	109.47100	180.00000	2	1	5

Przykład obliczania współrzędnych kolejnego atomu w układzie lokalnym



$$x_{\mathrm{H(6)}} = -d_{26}\cos\alpha_{416}$$

$$y_{\mathrm{H(6)}} = d_{26}\sin\alpha_{126}\cos\beta_{3126}$$

$$z_{\mathrm{H(6)}} = d_{26}\sin\alpha_{126}\sin\beta_{3126}$$