

FYSIKALISK KEMI

24/10

FÖRELÄSNING 1

Skriv ut sammanfattningar till föreläsningarna dagen innan föreläsningen!

ELEKTROKEMI

Atkins. 16.6, 17.6-10

Laboration 3 handlar om elektrokemi

Jonlösningar - fig 16.43

- * stark växelverkan
- * en jon omges av en jonatmosfär av motjoner, vilket sänker den fria energin
- * icke-ideala effekter även vid låga koncentrationer

Kemisk potential för jonslösningar

Molaritet (b) istället för molbråk (x)

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A / M_A} = M_A b_B$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

Henrys lag $P_B = K_B x_B = \underbrace{K_B M_A b^\ominus}_{K_B'} \frac{b_B}{b^\ominus}$

Kemiska potentialen $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln \frac{P_B}{P_B^*} = \mu_B^* + RT \ln \frac{K_B'}{P_B^*} + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus}$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{b_B}{b^\ominus}$$

Hypotetiskt standardtillstånd: $b = b^\ominus = 1 \text{ mol kg}^{-1}$,
som följer Henrys lag

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln a_B$$

$$a_B = \gamma_B \frac{b_B}{b^\ominus}, \quad \gamma_B \rightarrow 1 \quad \text{då} \quad b_B \rightarrow 0$$

Löser ett salt i vatten



Tittar på kemiska potentialen för positiva respektive negativa enheter

$$\begin{aligned} \mu_+ &= \mu_+^* + RT \ln \gamma_+ \frac{b_+}{b^\ominus} = \mu_+^* + RT \ln \frac{b_+}{b^\ominus} + RT \ln \gamma_+ = \\ &= \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \end{aligned}$$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_-$$

Vad är kemisk potential?

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

men, vi kan ej studera joner utan motjoner ($n_{j \neq i}$ funkar inte)

kan bestämma för hela saltet

$$\mu = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{ideal}} + \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = \mu^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

Definierar en medelaktivitetsfaktor som

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$$

Denna kan bestämmas, dvs vi kan skriva

$$\mu_+ = \mu_+^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Generellt för ett salt $M_p^{z+} X_q^{z-}$

$$\gamma_{\pm}^{p+q} = \gamma_+^p \gamma_-^q$$

$\mu = p\mu_+ + q\mu_-$ blir oberoende av om

(γ_+, γ_-) eller γ_{\pm} används i

ekvationerna för μ_+ och μ_-

se lab 3

Debye-Hückel teorin (D-H)

$${}^{10}\log \gamma_j = - \frac{0,509 z_j^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

där jönsstyrkan $I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 \left(\frac{b_i}{b^{\circ}} \right)$

D-H fungerar för $I < 0,1$

Kan beräkna γ_{\pm} direkt

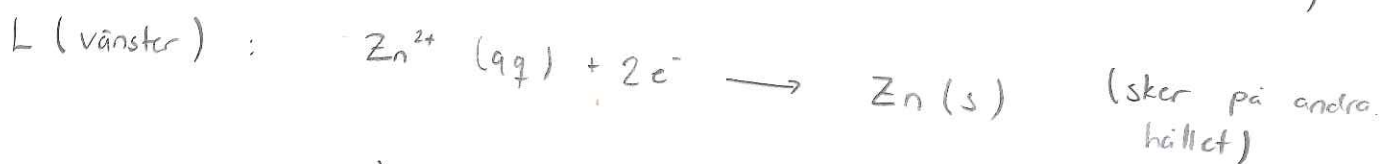
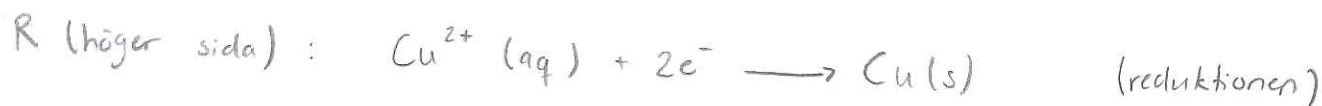
$${}^{10}\log \gamma_{\pm} = - \frac{0,509 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

Da $I \rightarrow 0 \Rightarrow$

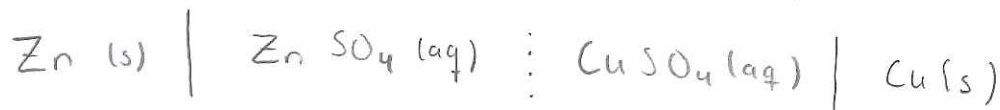
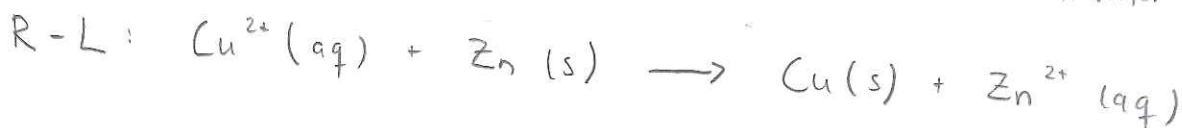
$${}^{10}\log \gamma_{\pm} = -0,509 \cdot |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \text{- Debye-Hückels gränslag}$$

CELLSCHEMA OCH CELLREAKTION

Ex. Daniells cell



$\nu = 2$ (stökiometriska koefficienten framför e^-)



fasgräns

vätskepotential

liquid junction

potential



↑

vätskepotentialen eliminerad, vanligen med saltbro

Reduktionen till höger

$E > 0$, spontan process

(E-cellpotential)

CELLPOTENTIAL

Elektriskt arbete

Från TD: $dG \leq dW_e$

Maximala övriga arbetet (W_e) fås under reversibla betingelser (TD-smf 1, s 42)

$$dW_e = dG$$

$$\Delta G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P}$$

$$dW_e = dG = \Delta G d\xi$$

Reaktionen framskrider $d\xi$ (enhet: mol)

\Rightarrow $\nu d\xi$ mol elektroner transporteras med

$$\text{laddningen} - e N_A \nu d\xi = -F \nu d\xi$$

$$\text{Faradays konstant } F = e N_A = 96\,485$$

Arbete = laddning \cdot potentialskillnad

$$dW_e = -F \nu d\xi E = \Delta G d\xi$$

$$\Delta G = -\nu F E$$

Nernsts ekvation (s. 574)

Från TD: $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$

Dela med $-VF \Rightarrow$

$$-\frac{\Delta G}{VF} = -\frac{\Delta G^\circ}{VF} - \frac{RT}{VF} \ln Q$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{VF} \ln Q$$

$$E^\circ = \frac{-\Delta G^\circ}{VF} \quad \text{standardcellpotentialen}$$

$$E = E^\circ \quad \text{d\u00e5} \quad a_i = 1 \quad \text{och} \quad \ln Q = 0$$

J\u00e4mvikt: $E = 0, Q = K$

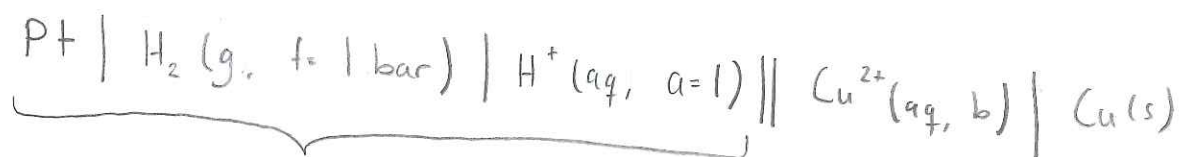
$$0 = E^\circ - \frac{RT}{VF} \ln K$$

$$\ln K = \frac{VF E^\circ}{RT}$$

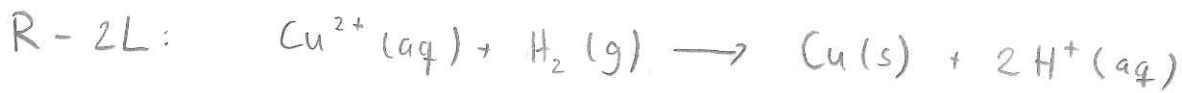
$$K = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Elektrodpotential (s. 576)

Ex



Standard hydrogen electrode (SHE)



använder Nernst ekvation

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu}(\text{s})) a^2(\text{H}^{+})}{a(\text{Cu}^{2+}) a(\text{H}_2)}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a(\text{Cu}^{2+})}$$

$$E = E_R - E_L = E_R - 0 = E_i$$

↑
enligt def (SHE)

E_i : elektrodpotentialen, halvcellpotential

För en redoxreaktion "i"



$$E_i = E_i^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{a_{\text{red}}}{a_{\text{ox}}}$$

↑
standardelektronpotentialen

För given cell: $E^{\circ} = E_R^{\circ} - E_L^{\circ}$

$E^{\circ} > 0$ framåtreaktionen spontan

$E^{\circ} < 0$ bakåtreaktionen spontan

Gäller kvalitativt

Elektrokemin i kursen

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{\nu F} \ln Q$$

$$Q = \prod a_i^{\nu_i}$$

$$a_i = \gamma_i \frac{b_i}{b^{\circ}}$$

• Mät E vid låga halter ($I < 0,1$)

γ_{\pm} från D-H, E° kan bestämmas

• E° känd: γ_{\pm} kan bestämmas för $I < 0,1$
via Nernsts ekvation

FÖRELÄSNING 2

Fotoelektrisk effekt

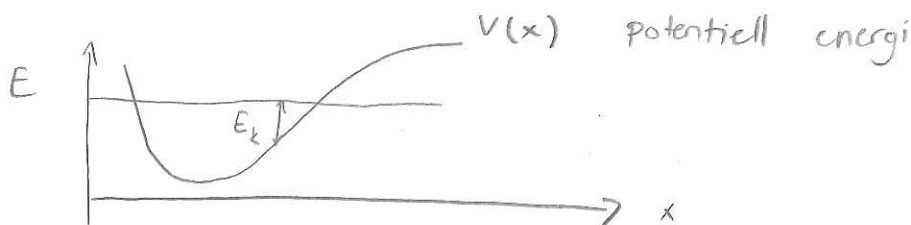
$$\frac{1}{2} m_e v^2 = hf - \phi$$

Elektronens maximala kinetiska energi:

fotonens energi minus utträdesarbetet

KLASSISK MEKANIK

Partikel (m) i 1-dimension



$$E_k = \frac{1}{2} m v_x^2 = \frac{(m v_x)^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m}$$

där $p_x = m v_x$

Hamilton funktionen

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + V(x) = E$$

TIDSBEROENDE SCHRÖDINGEREKVATIONEN (S.E)

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

Hamiltonoperatoren $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)$

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$, $\Psi(x)$: vågfunktionen

sätter in uttrycket för \hat{H}

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \Psi = E \Psi$$

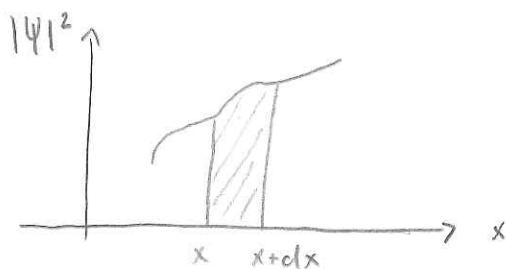
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi$$

Lösningar till S.E.: E_i , $\Psi_i(x)$

$\Psi(x)$: all dynamisk information om systemet

Tolkning av Ψ (Max Born, 1926):

$|\Psi|^2$ är en sannolikhetsdicht, dvs sannolikheten att finna partikeln mellan x och $x+dx$ ges av $|\Psi|^2 dx$



Ψ kan vara komplex.

$$\Psi = a + ib$$

$$|\Psi|^2 = \Psi^* \Psi = (a-ib)(a+ib) = a^2 + b^2$$

(därför absolutbelopp, vill ha bort i .)

NORMERING

$$\Psi = N \psi$$

Bestäm N så att

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\Psi|^2 dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} |N \psi(x)|^2 dx = N^2 \int_{-\infty}^{\infty} |\psi(x)|^2 dx = 1 \Rightarrow N$$

$\Psi = N \psi$ är normerad

Generellt: $\int \psi^* \psi d\tau = 1$

1D $d\tau = dx$

3D $d\tau = dx dy dz$

FYSIKALISK KEMI

FÖRELÄSNING 3

PARTIKEL I LÅDA

fig 2.1

$$V(x) = \begin{cases} +\infty & x < 0 \\ 0 & 0 \leq x \leq L \\ +\infty & x > L \end{cases}$$

(potentiell energi)

1 ladan:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2}$$

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad \text{som för fri partikel}$$

$$\psi(x) = A e^{ikx} + B e^{-ikx}$$

$$k^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}, \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

randvillkor

$$x=0 : \quad \psi(0) = A + B = 0 \Rightarrow B = -A$$

($\psi=0$ för $x < 0$; ψ måste vara kontinuerlig)

Skriver om lösningen

$$\psi(x) = A [e^{ikx} - e^{-ikx}] = A [\cancel{\cos kx} + i \sin kx - \cancel{\cos kx} + i \sin kx] =$$

$$A i 2 \sin kx = N \sin kx$$

$$x=L: \quad \Psi(L) = N \sin(kL) = 0$$

$$kL = n\pi, \quad n \text{ heltal}$$

$$k = \frac{n\pi}{L} \Rightarrow E_n$$

$$\Rightarrow \Psi(x) = N \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

Normering

$$\int_{-L}^L |\Psi(x)|^2 dx = N^2 \int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx = N^2 \frac{L}{2} = 1 \Rightarrow$$

$$N = \sqrt{\frac{2}{L}}$$

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

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad n = 1, 2, \dots$$

Energivärer för
partikel i 1D-låda

$E_1 > 0$: nollpunktsenergi

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{\hbar}{2}$$

Heisenbergs osäkerhetsrelation

$$\Delta q \neq 0 \Rightarrow \Delta p \neq 0$$

$$\Delta p = \left(\underbrace{\langle p^2 \rangle - \langle p \rangle^2}_0 \right)^{1/2} = \langle p^2 \rangle^{1/2} \neq 0$$

TUNNEL EFFEKTEN

1 barriären

$$\hat{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \begin{cases} \text{konstant} & V > E \\ V & \\ | & \text{potentiell energi} \end{cases}$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + V\psi = E\psi$$

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \underbrace{\left(\frac{2m(E-V)}{\hbar^2} \right)}_{k^2} \psi = 0$$

$$\psi(x) = A e^{ikx}$$

en lösning

Nu är $E - V < 0$

$$k = \frac{\sqrt{(-1)^2 2m(V-E)}}{\hbar} = iK$$

$$\psi(x) = A e^{iikx} = e^{-Kx}$$

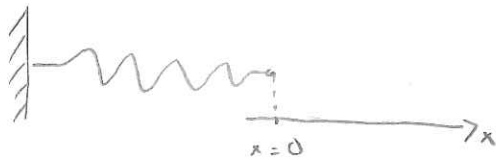
dvs exponentiellt avtagande funktion

liten massa \Rightarrow liten K

dvs långsamt avtagande

VIBRATIONSRÖRELSER

Harmoniska oscillatorn (se också s. 8)



$$F = -kx \quad \text{Hooks lag}$$

$$F = -\frac{dV}{dx}$$

gradienten
av potentiella
energin

$$dV = -F dx$$

$$= kx dx$$

$$\int_0^v dV = k \int_0^x x dx$$

$$V = k \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^x = \frac{1}{2} k x^2$$

klassiska vibrationsfrekvensen

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad \text{lab 2 !}$$

vinkelfrekvensen $\omega_e = 2\pi \nu_e$

Kvantmekanisk lösning

$$H = \frac{P_x^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} k x^2$$

$$\hat{H} \psi = E \psi$$

Lösning + randvillkor ger

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \nu_e = \left(v + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_e$$

$$\psi_v(x) = (\text{polynom}) e^{-ax^2}$$

$$v = 0, 1, 2, \dots$$

Energiegenvärden

$$E_0 = \frac{1}{2} \hbar \nu_e$$

nollpunktsenergi

$$E_1 = \frac{3}{2} \hbar \nu_e$$

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \hbar \nu_e$$

Varför är den harmoniska oscillatorn viktig?

Molekylvibrationer! (lab 2)

Taglorutveckla $V(r)$ kring $r = r_e$

$$V(r) = V(r_e) + \underbrace{\frac{dV}{dr} \Big|_{r_e}}_{=0} (r-r_e) + \frac{1}{2} \underbrace{\frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r_e}}_k (r-r_e)^2 \dots$$

↑
sätt till
0

$$k = \frac{d^2V}{dr^2} \Big|_{r=r_e}$$

$$V(r) = \frac{1}{2} k (r-r_e)^2$$

gäller bra kring jämviktsläget



m ersätts med

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

reducerad massa

PARTIKEL I 2D-LÅDA

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial y^2}$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

Ansats: $\Psi(x,y) = X(x)Y(y)$

Variabelseparation

$$\hat{H}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) X(x) Y(y)$$

S.E.

$$-\frac{\hbar^2}{2m} Y \frac{d^2 X}{dx^2} - \frac{\hbar^2}{2m} X \frac{d^2 Y}{dy^2} = E X Y$$

Delat med XY

$$\underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2}}_{E_x} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2}}_{E_y} = E$$

$$\left\{ \begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y \end{array} \right.$$

Två 1D-problem

$$E_{n_1, n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m}$$

Om $L_1 = L_2 = L$

$$E_{n_1, n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{\hbar^2}{8mL^2}$$

$$E_{1,2} = E_{2,1}$$

degeneration!

ROTATIONSRÖRELSE

Rörelsemängdsmoment (L, J)

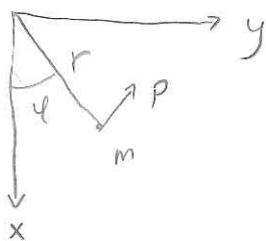
$$L = r \times p = \begin{vmatrix} i & j & k \\ x & y & z \\ p_x & p_y & p_z \end{vmatrix}$$

L är en fundamental storhet

L bevaras (liksom E) för ett isolerat system

Rotation i xy -planet

$$L_z = x p_y - y p_x$$



smidigare med polära koordinater istället

$$L_z = \pm r p$$

Rotationsenergin klassiskt

$$E = \frac{L_z^2}{2I}$$

$$I = m r^2$$

tröghetsmomentet

de Broglie: $\lambda = \frac{h}{p}$

$$L_z = \pm p r = \pm \frac{h r}{\lambda}$$

krav: entydig vågfunktion, våglängden måste passa omkretsen

$$2\pi r = \lambda m_l \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$\frac{r}{\lambda} = \frac{m_l}{2\pi}$$

$$L_z = \pm \frac{h}{2\pi} m_l = \pm \hbar m_l$$

tar de Broglie till det klassiska

$$E = \frac{\hbar^2 m_l^2}{2I} \quad m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

$$m_l = 0 \Rightarrow E = 0$$

Ingen nollpunktsenergi

En "riktig" lösning

Lös S.E.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}_z^2}{2I}$$

$$\hat{L}_z = (\hat{x}\hat{p}_y - \hat{y}\hat{p}_x) = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Enklare i polära koordinater

$$\hat{L}_z = -i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}$$

(uppgift FK 3.2)

FYSIKALISK KEMI

31/10

FÖRELÄSNING 4

ROTATION I 3D

två cykliska randvillkor (för θ och ϕ) ger
två kvanttal

koordinater (r, θ, ϕ)

vill hitta egenfunktioner, löser schrödingern

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I} \quad I = mr^2, \quad r = \text{konstant} \quad (I = \text{tröghetsmoment})$$

Sök egenfunktioner till \hat{L}^2 (rörelsemängdsmomentsoperation)

Ansats (variabelseparation): $\Psi = \Theta(\theta) \Phi(\phi)$

$\Rightarrow \Psi = Y_{l, m_l}(\theta, \phi)$ klotytefunktioner

$$l = 0, 1, 2$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$L^2 = \hbar^2 l(l+1), \quad L = \hbar \sqrt{l(l+1)}$$

$$L_z = m_l \hbar$$

$$E = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2I}$$

stel rotor

$l=0: E=0$ (ingen nollpunktsenergi)

$g_l = 2l + 1$ olika m_l -värden (generation
samma energi)

Beloppet av L och en komponent (L_z) kan bestämmas samtidigt

\hat{L}^2 och \hat{L}_z kommuterar, dvs

$$[\hat{L}^2, \hat{L}_z] = \hat{L}^2 \hat{L}_z - \hat{L}_z \hat{L}^2 = 0$$

$[\hat{L}_x, \hat{L}_y] \neq 0$ man kan inte känna båda samtidigt

s. 90-91, vektormodeller

Att två operatörer kommuterar innebär att vi kan känna båda samtidigt

Vad roterar?

- Elektroner i atomer
- Molekyler

SPINN (också rörelsemängdsmoment)

Relativistisk effekt (Dirac 1928)

En egenskap hos partiklar, liksom massa och laddning

Grov klassisk bild:

rotation kring en axel genom partikeln

elektronen: $s = \frac{1}{2}$ (fermion, med halvtaliga spinn)

fotonen: $s = 1$ (boson)

beloppet av spinn: $\hbar \sqrt{s(s+1)}$

z-komponenten: $m_s \hbar$, $m_s = s, s-1, \dots, -s$

elektronen: $s = \frac{1}{2}$

$$m_s = \frac{1}{2} \quad (\alpha, \text{spinn upp})$$

$$m_s = -\frac{1}{2} \quad (\beta, \text{spinn ned})$$

$$\text{belopp: } \hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{\frac{3}{4}} = \frac{\hbar \sqrt{3}}{2}$$

Radialdelen (H-liknande atomer)

$$R_{n,l}(r) = (\text{polynom}) e^{-ar}$$

1/ $R_{n,l}(r) \rightarrow 0$ då $r \rightarrow \infty$ pga
expfunktioner

2/ $R_{n,l}(r) \rightarrow 0$ då $r \rightarrow 0$ för $r > 0$

$$V_{\text{eff}}(r) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2}$$

$$l > 0 \Rightarrow V_{\text{eff}}(l) \rightarrow +\infty \text{ då } r \rightarrow 0$$

3/ Noder, dvs $R_{n,l}(r) = 0$, pga nollställen
till polynomet

$$\text{antalet: } n - l - 1$$

$$\text{Ex } n=3, \quad l=1: \quad n-l-1=1$$

Atomära enheter

smf. s 11 (tab 4.1)

$$f = \frac{Zz}{n^2} r$$

$$a = \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{m_e e^2} \approx \frac{(4\pi\epsilon_0)\hbar^2}{m_e e^2} = a_0$$

$$a_0 = 0.529177 \text{ \AA} \quad \text{Bohrradien}$$

$$f \approx \frac{Zz}{n} \frac{r}{a_0} \rightarrow \frac{Zz}{n} r \quad \text{i a.u.}$$

E_x

Is för H: $Z=1, n=1$

$$f = 2r$$

$$R_{1,0} = 2e^{-r}$$

Atomorbitaler

en-elektronvägfunktioner

$$\Psi_{n,\ell,m_\ell}(r, \theta, \phi) = R_{n,\ell}(r) Y_{\ell,m_\ell}(\theta, \phi)$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$E_n = -hc R_\infty \frac{Z^2}{n^2}$$

$$R_\infty = 109\,737 \text{ cm}^{-1}$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$L = \hbar \sqrt{\ell(\ell+1)}$$

$$m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$$

$$L_z = \hbar m_l$$

Antal tillstånd för givet n : n^2 (visa!)

Dessutom: elektronen har spin ($s = \frac{1}{2}$)

$$m_s = +\frac{1}{2} \quad m_s = -\frac{1}{2}$$

4 kvanttal, degenereration $2n^2$

S-orbitaler

H, dvs $Z = 1$

$$1s \quad n=1, \quad l=0, \quad m_l=0$$

$$\Psi_{1s} = R_{1,0}(r) Y_{0,0}(\theta, \phi)$$

tab. 3.2. $Y_{0,0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$

tab 4.1.

$$R_{1,0} = 2e^{-r} \quad (\text{i a.u.})$$

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \quad \text{beror ej av } \theta, \phi$$

sföriskt symmetrisk

fig 4.10 $2s$: $n-l-1 = 2-0-1 = 1$

Är Ψ_{1s} normerad

$$\int |\Psi_{1s}|^2 d\tau \quad \Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

$$d\tau = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\underbrace{\int_0^\pi \sin \theta d\theta}_{\left[-\cos \theta\right]_0^\pi = 2} \underbrace{\int_0^{2\pi} d\phi}_{2\pi} \int_0^\infty r^2 \frac{1}{\pi} e^{-2r} dr$$

vinkeldelen
4π

$$\int |\psi_{1s}|^2 d\tau = 4\pi \cdot \frac{1}{\pi} \cdot \int_0^\infty r^2 e^{-2r} dr =$$

$$4 \cdot \frac{2!}{2^3} = 4 \cdot \frac{1}{4} = 1$$

svår: Ja, den är normerad

Beräkning av $\langle r \rangle$ för ψ_{1s} (förväntansvärde)

$$\langle r \rangle = \frac{\int \psi^* \hat{r} \psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} = \int \psi^* \hat{r} \psi d\tau$$

= 1 ty normerad

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^\infty r^3 e^{-2r} dr =$$

$$= \frac{1}{\pi} \cdot \underbrace{2 \cdot 2\pi}_{4\pi} \cdot \frac{3!}{2^4} = \frac{4 \cdot 6}{16} = 1,5 a_0 \approx 0,79 \text{ \AA}$$

Mest sannolikt r (r_{mp})

Sannolikheten att finna e^- vid (r, θ, ϕ) :

$$|\psi|^2 r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$$

$$\psi = R(r) Y(\theta, \phi)$$

Integrera över $(\theta, \phi) \Rightarrow$

sannolikheten att finna e^- mellan r och $r+dr$

$$= \underbrace{\int_0^\pi d\theta \sin\theta \int_0^{2\pi} d\phi}_{=1} |\psi|^2 R^2 r^2 dr = \underbrace{r^2 R_{n,l}^2(r)}_{P(r)} dr =$$

$= 1$, $Y(\theta, \phi)$ är
normerad på (θ, ϕ)

/
radiella fördelningsfunktioner

$$= P(r) dr$$

För s -orbitaler (specialfall):

$$P(r) = 4\pi r^2 |\psi|^2$$

$$P(r) dr = |\psi|^2 \cdot \underbrace{4\pi r^2 dr}_{\text{volymen av ett sfäriskt skal}}$$

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}$$

$$P(r) = \frac{1}{\pi} e^{-2r} 4\pi r^2 = 4r^2 e^{-2r}$$

$$\text{Max: } \frac{dP}{dr} = 0$$

$$\frac{dP}{dr} = 4(2r e^{-2r} + r^2 e^{-2r} (-2)) = 8r e^{-2r} (1-r) = 0$$

$$r_{mp} = 1 a_0$$

FYSIKALISK KEMI

2/11

FÖRELÄSNING 5

Spektraskopi (väteliknande atomer)

$$\boxed{\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\tilde{\nu}}$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

$$E_n = - \frac{hc R_{\infty} Z^2}{n^2}$$

R - Rydbergs konstant

Z - antal protoner

$n = 1, 2, 3, \dots$ kvanttal

sätter in i ΔE , ger

$$-hc R_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = hc\tilde{\nu}$$

$$\tilde{\nu} = R_{\infty} Z^2 \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

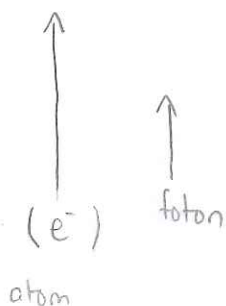
$$\uparrow 109\,737 \text{ cm}^{-1}$$

approximation: $\mu \approx m_e$

urvalsregel: $\Delta l = \pm 1$

orsak: fotonerna har spinn

L och S är vektorer, dvs



P_x och P_y från $m_\ell = \pm 1$

$$\psi_+ = c e^{i\phi}$$

$$\psi_- = c e^{-i\phi}$$

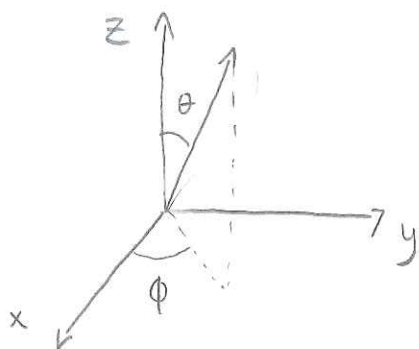
sannolikhetsstätheten

$$|\psi_+|^2 + |\psi_-|^2 = c^2 + c^2 = 2c^2$$

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}} (\psi_+ + \psi_-) \quad \text{linjärkombination}$$

$$P_x = \frac{1}{\sqrt{2}} c (\cos\phi + i\sin\phi + \cos\phi - i\sin\phi) =$$

$$\frac{1}{\sqrt{2}} c 2 \cos\phi = \sqrt{2} c \cos\phi$$



stor då $\phi \approx 0$

längs x-axeln

$$P_y = \frac{1}{\sqrt{2}} i (\psi_+ - \psi_-) = \frac{1}{\sqrt{2}} c (-i) (\cos\phi + i\sin\phi - \cos\phi + i\sin\phi) =$$

$$= c \sqrt{2} \sin\phi$$

stor då $\phi \approx 90^\circ$ längs y-axeln

$$P_x^2 + P_y^2 = c^2 2 (\cos^2\phi + \sin^2\phi) = 2c^2$$

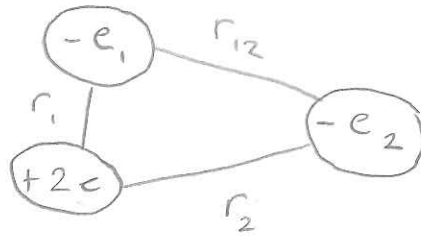
sannolikhetsstätheten
är bevarad

En linjärkombination av två degenererade egenfunktioner
kommer fortfarande vara en egenfunktion, se s 110

Flerelektronatomer

Ex

He



problem: elektron-elektronrepulsion

vi kan inte separera Schrödingerekvationen

approximation: antag att varje elektron rör sig i en sfäriskt symmetrisk medelpotential från kärnan och övriga elektroner

\Rightarrow väteliknande problem, men med olika Z_{effektiv} för elektronerna

orbitalapproximationen:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots$$

Energien beror nu av n och l

vanligen $E_s < E_p < E_d$ (för givet n)

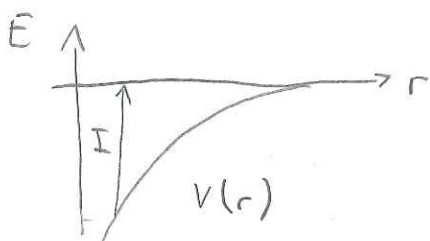
Beror på skärmning

Aufbauprincipen

Fyll orbitalerna med elektroner med hänsyn till uteslutningsprincipen och Hunds regel

(Atkins 119, smf s. 15)

Joniseringsenergi s. 121



I: den positiva energi som behövs tillföras för att e^- ska upp till nollnivån

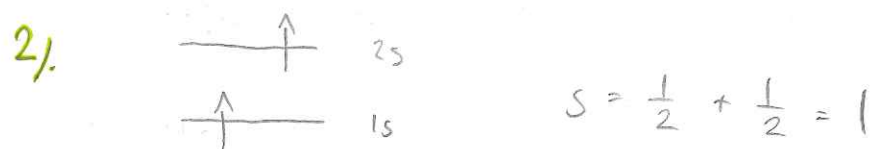
H	$1s^1$	
He	$1s^2 = [\text{He}]$	större Z , krävs mer energi
Li	$[\text{He}] 2s^1$	väl skärmd
Be	$[\text{He}] 2s^2$	större Z
B	$[\text{He}] 2s^2 2p_x^1$	$E_s < E_p$, samma n
C	$[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$	Hunds regel (större Z)
N	$[\text{He}] 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$	större Z
O	$[\text{He}] 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$	parade e^- (lite lägre än N)
F	$[\text{He}] 2s^2 2p_x^2 2p_y^2 2p_z^1$	större Z
Ne	$[\text{He}] 2s^2 2p^6 = [\text{Ne}]$	större Z
Na	$[\text{Ne}] 3s^1$	väl skärmd

Multiplicitet

s. 123

He $1s^2$ grundtillstånd } elektron konfigurationer
 $1s'2s'$ exciterat }

$1s'2s'$: två möjligheter



multipliciteten i de två fallen

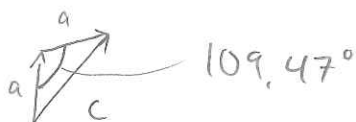
1). $S=0$ $2S+1=1$ ($M_S=0$)
singlett

2). $S=1$ $M_S = -1, 0, +1$
 $2S+1=3$ triplett

Tripletten fig 4.25

komponenter ($s = \frac{1}{2}$): $\hbar \sqrt{s(s+1)} = \frac{\hbar \sqrt{3}}{2} = a$

resultant ($S=1$): $\hbar \sqrt{s(s+1)} = \hbar \sqrt{2} = c$



Tripletten ligger ca 0,8 eV lägre än singletten

Spinnfunktioner

s. 116 - 117

Vågfunktionen inkl. spinn Ψ

koordinatfunktionen (från S.E)

ψ

spinnfunktion σ

$$\Psi = \psi \sigma$$

↑ måste vara antisymmetrisk

$$\text{dvs } \Psi(1,2) = -\Psi(2,1)$$

enligt Pauliprincipen

En konsekvens: uteslutningsprincipen

Ex

He ($1s^2$) singlett

He ($1s'2s'$) singlett, triplett

(smf s. 16)

Magnetiska moment

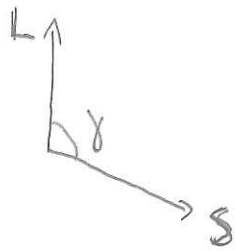
Rörliga laddningar skapar magnetfält

Elektronens banrörelse och spinn skapar magnetiska moment, som växelverkar:

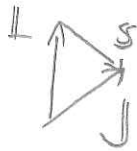
spinn-bankoppling

fig 4.26

$$\Delta E \propto \mathbf{S} \cdot \mathbf{L} = SL \cos \gamma$$



ΔE negativ (sänkning av energin)
om L och S motriktade



$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad \uparrow$$

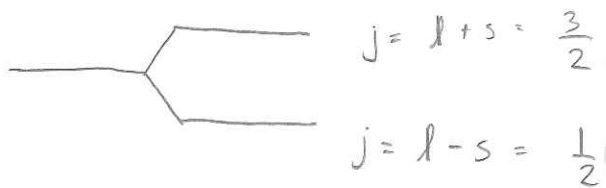
Detta motsvarar en liten
resultant (J)

$\therefore L$ och S motriktade (liten J)
ger låg energi

Finstruktur i spektrum

Na $[Ne] 3s'$ exciteras till $[Ne] 3p'$

$$l = 1, \quad s = \frac{1}{2}$$



splittring på grund av spinn-bankoppling
fig 4.28

Termsymboler för atomer

Klassificering av elektroniska tillstånd

Tag fram totala L - och S -kvanttalerna

För två elektroner med l_1 och l_2

$$L = l_1 + l_2, l_1 + l_2 - 1, \dots, |l_1 - l_2|$$

$$S = s_1 + s_2, s_1 - s_2 = 1, 0 \quad (e^- \text{ har alltid } s = \frac{1}{2})$$

Totala J-quanttalet

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

Beteckning

$^{2S+1}X_J$ termsymbol

L : 0 1 2 3

X : S P D F

Betrakta endast ofyllda skal

Ex

Na [Ne] 3s'

$$l = 0 \quad s = \frac{1}{2}$$

$$L = 0 \quad S = \frac{1}{2} \quad 2S + 1 = 2$$

$$J = \frac{1}{2}$$

[Ne] 3p'

$$l = 1 \quad s = \frac{1}{2}$$

$$L = 1 \quad S = \frac{1}{2} \quad 2S + 1 = 2$$

$$J = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

ger termsymbol

$$^2P_{\frac{3}{2}, \frac{1}{2}}$$

FYSIKALISK KEMI

3/11

FÖRELÄSNING 6

Spektroskopiska urvalsregler

(de viktigaste, smf. s 17, Atkins s. 126)

- * $\Delta S = 0$ spinnet ska inte ändras
- * $\Delta L = 0, \pm 1$ ($\Delta l = \pm 1$, fotonen har spinn)
- * $\Delta J = 0, \pm 1$

Skrivs med övre termen till vänster

Natriumexemplet

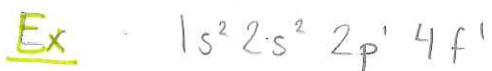


$$\lambda = \frac{1}{\nu}$$

$$\lambda = \frac{1}{1697300} = 589 \text{ nm (gul-orange)}$$

$$1 \text{ cm}^{-1} = (0,01 \text{ m})^{-1} = 100 \text{ m}^{-1} \quad \text{- viktigt samband}$$

Termsymboler



$$l = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4$$
$$s \quad p \quad d \quad f \quad g$$

$$l_1 = 1 \quad l_2 = 3$$

$$L = 4, 3, 2 \quad \Rightarrow \quad G, F, D$$

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

$$S = 1, 0 \Rightarrow 2S + 1 = \begin{cases} 1 \\ 3 \end{cases}$$

tittar på fallet då

$$L = 4, \quad S = 0, \quad J = 4 \quad {}^1G_4$$

$$S = 1 \quad J = 5, 4, 3 \quad {}^3G_5, {}^3G_4, {}^3G_3$$

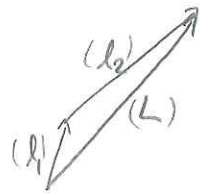
tänk trianglar, håller på med

addition av L -vektorer

$$l_1 = 1 \quad \text{belopp} \quad \hbar \sqrt{l_1(l_1+1)} = \hbar \sqrt{2}$$

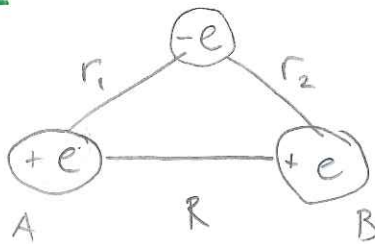
$$l_2 = 3 \quad \text{--- " ---} \quad \hbar \sqrt{l_2(l_2+1)} = \hbar \sqrt{12}$$

$$L = 4 \quad \text{--- " ---} \quad \hbar \sqrt{L(L+1)} = \hbar \sqrt{20}$$



Molekyler

H_2^+



\hat{H} i atomära enheter (a.u)

$$\hat{H} = \underbrace{\frac{1}{2m_p} \nabla_A^2 + \frac{1}{2m_p} \nabla_B^2}_{\text{kinetiska energioperatorn } \hat{E}_k(A, B)} - \underbrace{\frac{1}{2} \nabla^2}_{\hat{E}_k(e)} - \underbrace{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{R} \right)}_{\text{igen massa ty a.u.}}$$

$$m_p = 1836 m_e = 1836 a.u.$$

kärnorna rör sig mycket långsammare än elektronen

Born-Oppenheimerapproximationen

Lös det elektroniska problemet
för en fix kärngeometri

$$\Rightarrow \hat{H} = \hat{H}_{el} + \frac{1}{R}$$

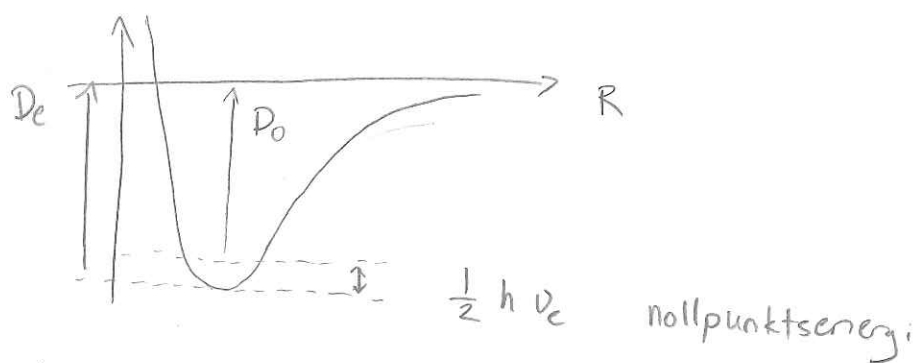
$$V_{rep} = \frac{1}{R}$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}$$

1/ Lös $\hat{H}_{el} \psi = E_{el} \psi \Rightarrow E_{el}, \psi$ (egenvärden)

2/ $V = E_{el} + V_{rep}$

3/ Nytt $R \Rightarrow$ potentialkurva



ψ molekylorbitaler (en-elektronvåg funktioner)

LCAO-MO-metoden

Linjärkombinera atomorbitaler till molekylorbitaler

↑
lösningar till väteatomen

⊕
A

⊕
B

$$\psi = N(A \pm B), \quad N \text{ normeringskonstant}$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r_A} \quad \leftarrow \begin{array}{l} \text{reell funktion} \\ (1s) \end{array}$$

MO med cylinder symmetri: σ -orbitaler

Betrakta $\psi = N(A+B)$ bindande MO

Sannolikhetsstätheten:

$$|\psi|^2 = N^2 (A^2 + B^2 + 2AB) = \{ (A, B - \text{reella}) \}$$

$$= N^2 \frac{1}{\pi} \left[e^{-2r_A} + e^{-2r_B} + 2e^{-(r_A+r_B)} \right]$$

↑
stor nära
A

↑
stor nära
B

↑
stor mellan
A och B

"konstruktiv
interferens"

Bindning är komplicerat:

- AO "krymper" mer elektrontäthet nära kärnan
⇒ lägre V
- "krympningen" ökar E_k nära kärnan (bli spetsigare topp)
- elektronen delokaliseras - E_k minskar i "ytterområdena"

Betrakta $\psi = N(A-B)$ antibindande MO

$$|\psi|^2 = N^2(A^2 + B^2 - 2AB)$$

$|\psi|^2$ noll mellan kärnorna - nodplan
↑ destruktiv interferens

Normering

$$\int |\psi|^2 d\tau = N^2 \left[\underbrace{\int A d\tau}_1 + \underbrace{\int B d\tau}_1 \pm 2 \underbrace{\int AB d\tau}_S \right] = 1$$
$$= N^2 (1 + 1 \pm 2S) = 1 \Rightarrow$$

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1 \pm 2S)}}, \quad S = \int AB d\tau \quad \text{övertappsintegral}$$

MO-energier (smf s. 19, Atkins s. 144)

$$E = \int \psi^* \hat{H} \psi d\tau$$



$$\psi = N(A+B)$$

Upprepa för olika $R \Rightarrow$

två potentialkurvor ($1\sigma_g, 1\sigma_u$)

fig 5.14

Paritet

Om ψ ändrar tecken vid inversion: u (udda)

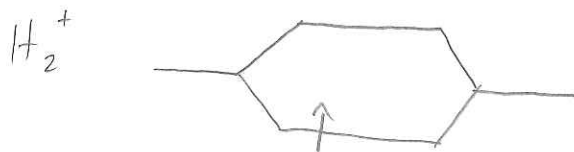
ingen teckenändring: g (gerade, jämn?) fig 5.20

Endast för symmetriska molekyler (typ A_e)

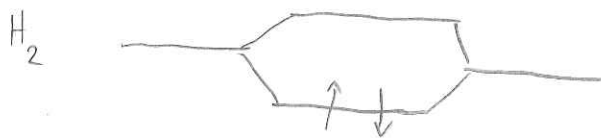
Bindningsordning

$$b = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

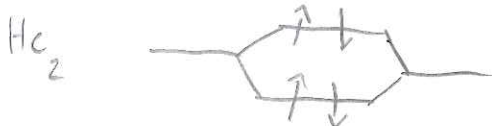
antalet bindande/antibindande elektroner



$$b = \frac{1}{2} (1 - 0) = \frac{1}{2}$$



$$b = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$$



$$b = \frac{1}{2} (2 - 2) = 0$$

Vi förväntar oss att stor b leder till stor D_0 och liten R_0

H_2^+ $R_e = 1,05 \text{ \AA}$ $D_0 = 2,65 \text{ eV}$

H_2 $R_e = 0,74 \text{ \AA}$ $D_0 = 4,48 \text{ eV}$

A_2 -molekyler från 2:a perioden

Skapa MO från AO

Fyll MO med e^- med hänsyn till uteslutningsprincipen och Hund's regel

Vilka AO kan kombineras?

- * Alla med samma symmetri med avseende på bindningsaxeln (z)
- * Bör ha ungefär samma energi

Betrakta valensorbitalerna

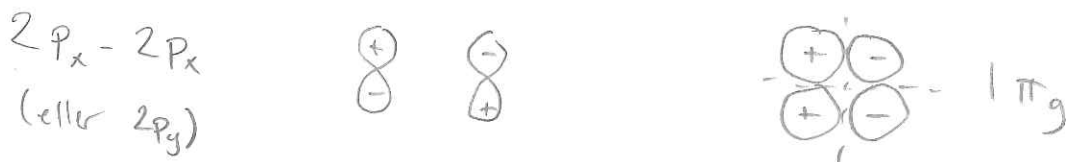
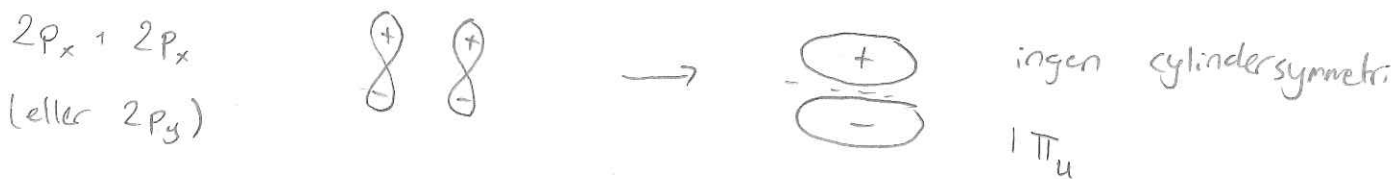
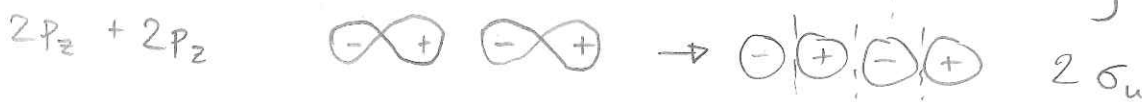
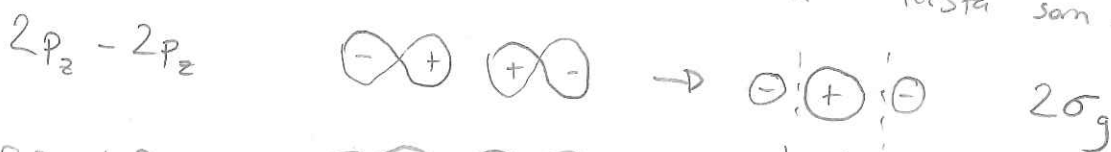


cylindrisk symmetri



$1\sigma_g$ första σ -orbitalen som är jämn

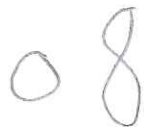
$1\sigma_u$ första som är udda



Desutom: $2s \pm 2p_z \rightarrow \text{O} \text{ } \infty \quad \sigma\text{-bidrag}$

men
 $2s \pm 2p_x$

bidrar ej



fel symmetri

FYSIKALISK KEMI

7/11

FÖRELÄSNING 7

Termsymboler för linjära molekyler

typ samma som för atomer, fast på grekiska

$$(s = \sigma, p = \pi, d = \delta)$$

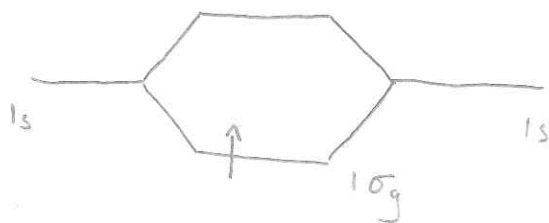
$$(S = \Sigma, P = \Pi, D = \Delta)$$

$$\Lambda = |M_L| \quad \text{varför } z\text{-komponenten?}$$

$$[\hat{H}, \hat{L}^2] \neq 0$$

$$[\hat{H}, \hat{L}_z] = 0, \quad \text{dvs både } E \text{ och } L_z \text{ kan bestämmas samtidigt}$$

Exempel



orbitalbeteckning:

σ : från s-orbitaler ($l=0$, dvs $m_l=0$)

$$\lambda = 0$$

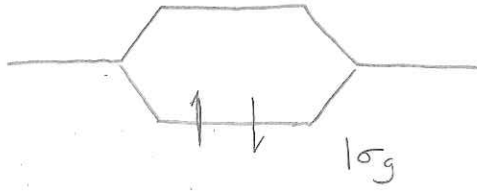
$$\Lambda = 0 \Rightarrow \Sigma$$

$$s = \frac{1}{2} \Rightarrow S = \frac{1}{2}, \quad 2S + 1 = 2$$

$$\Rightarrow {}^2\Sigma_g$$

Ex

H₂



$$g \cdot g = g, \quad s = 0$$

$${}^1\Sigma_g$$

fyllda nivåer ger ${}^1\Sigma_g$

Ex

O₂



π: från p_x och p_y (l=1, m_l = ±1)

$$M_L = \sum m_l = -2, 0, +2$$

$$\Lambda = |M_L| = 0, 2$$

eller se det så här

$$\left\{ \begin{array}{l} \pi: \lambda_1 = \lambda_2 = 1 \\ \Lambda = |\lambda_1 - \lambda_2|, \lambda_1 + \lambda_2 = 0, 2 \end{array} \right.$$

$$\Lambda = 0, 2 \Rightarrow \Sigma, \Delta$$

$$s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2}, \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 0, 1, \quad 2S+1 = 1, 3$$

$$g \cdot g = g$$

${}^3\Sigma_g$ grundtillstånd enligt Hund

$${}^1\Sigma_g$$

$${}^1\Delta_g$$

~~${}^3\Delta_g$~~ Bryter mot uteslutningsprincipen

$\Lambda = 2$ motsvarar att båda e har $m_l = +1$ eller

$m_l = -1$. Då måste de ha olika spin ($\uparrow\downarrow$)

Heteronukleära diatomära molekyler

$$\Psi = C_A A + C_B B$$

A_2 -molekyler: $|C_A|^2 = |C_B|^2$ opolar

AB-molekyler: $|C_A|^2 \neq |C_B|^2$ polar bindning

A^+B^- : $|C_A|^2 = 0$, $|C_B|^2 = 1$ jonbindning

Exempel HF

H: $1s$

F: $1s^2 2s^2 2p^5$

H(1s)

I (eV)

13,6

F(2s)

40,2

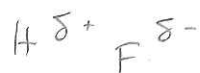
F(2p)

17,4

$$1s \pm 2p_z \Rightarrow \sigma, \sigma^*$$

(g och u bara när det är symmetri i systemet)

$$\Psi = 0,24 \Psi_H + 0,97 \Psi_F$$



Atomerna har partialladdningar

Molekylen har dipolmoment

Variationsmetoden

s. 153 smf s 22

$$\Psi = C_A A + C_B B$$

Hur bestämma C_A , C_B ?

Utnyttja att

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

$\geq E_0$ grundtillståndets energi

enligt variationsprincipen

Täljaren:
$$\int (C_A A + C_B B) \hat{H} (C_A A + C_B B) d\tau =$$

$$= C_A^2 \int A \hat{H} A d\tau + C_A C_B \int A \hat{H} B d\tau + C_B C_A \int B \hat{H} A d\tau +$$

$$+ C_B^2 \int B \hat{H} B d\tau =$$

$$= C_A^2 \alpha_A + C_B^2 \alpha_B + 2 C_A C_B \beta$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_A &= \int A \hat{H} A d\tau \\ \alpha_B &= \int B \hat{H} B d\tau \end{aligned} \right\} \text{Coulombintegraler} \\ (\alpha < 0)$$

$$\beta = \int A \hat{H} B d\tau = \int B \hat{H} A d\tau \quad \text{Resonansintegral} \quad (\beta < 0)$$

(\hat{H} är hermitisk, A, B, \hat{H} reella)

Nämnenaren:
$$\int (C_A A + C_B B)^2 d\tau =$$

$$= C_A^2 \int A^2 d\tau + C_B^2 \int B^2 d\tau + 2 C_A C_B \int AB d\tau =$$

$$= C_A^2 + C_B^2 + 2 C_A C_B S$$

$S = \int AB d\tau$ Överlappsintegral

$$E = \frac{C_A^2 \alpha_A + C_B^2 \alpha_B + 2 C_A C_B \beta}{C_A^2 + C_B^2 + 2 C_A C_B S}$$

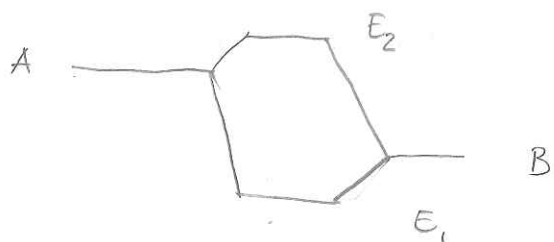
Minimera E:
$$\frac{\partial E}{\partial C_A} = 0 \quad \frac{\partial E}{\partial C_B} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_A \\ C_B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

hittar lösningar när koefficientdeterminanten är noll

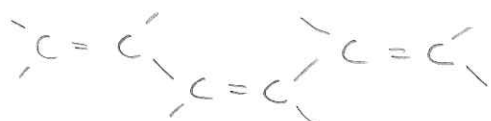
$$\begin{vmatrix} \alpha_A - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_B - E \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow E_i$$

Sätt in E_i i ekvationssystemet $\Rightarrow C_A, C_B$



Hückelapproximationen

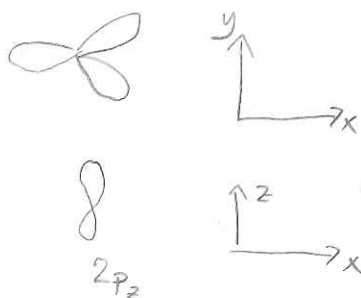
Fungerar för konjugerad molekyler



sp^2 - hybridiserade kolatomer



fig 5.8



Hückel: betrakta endast π -systemet

sp^2 -orbitalerna bildar ett fixt " σ -skelett"

Eten



"VB" ideala elektronparbindningar



MO-beskrivning
orbitalen över hela molekylen

π -systemet



① Eten

$$\psi = C_A A + C_B B$$

A, B : C(2p_z) variationsmetoden \Rightarrow

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

i detta fall är

$$\alpha_A = \alpha_B = \alpha$$

Approximationerna:

1). $S_{ij} = 0$ (bortser från överlappsintegralerna)

2). $\alpha_i = \alpha$ (även då det inte är uppenbart)

3). $\beta_{ij} = \beta$ om i och j är bundna
 $\beta_{ij} = 0$ om i och j ej är bundna

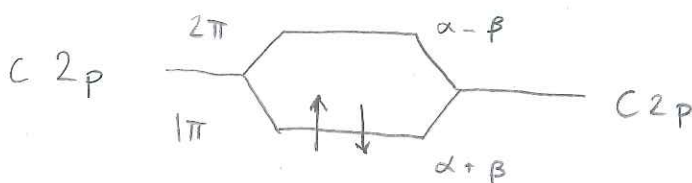
$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$(\alpha - E)^2 = \beta^2$$

$$\alpha - E = \pm \beta$$

$$E_- = \alpha - \beta > \alpha \quad \text{antibindande}$$

$$E_+ = \alpha + \beta < \alpha \quad \text{bindande}$$



Varje kol bidrar med en elektron till π -systemet

2π : LUMO
 1π : HOMO
 } kemiskt intressanta

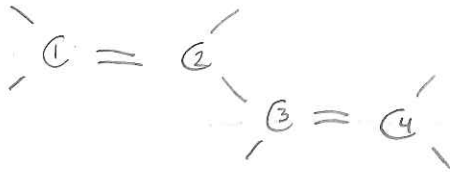
spektroskopi $\pi^* \leftarrow \pi$ excitation

$$h\nu = \Delta E = E_{2\pi} - E_{\pi} = \alpha - \beta - (\alpha + \beta) = -2\beta$$

②

Butadien

(S 159)



Hückel

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

⇒ Rötter

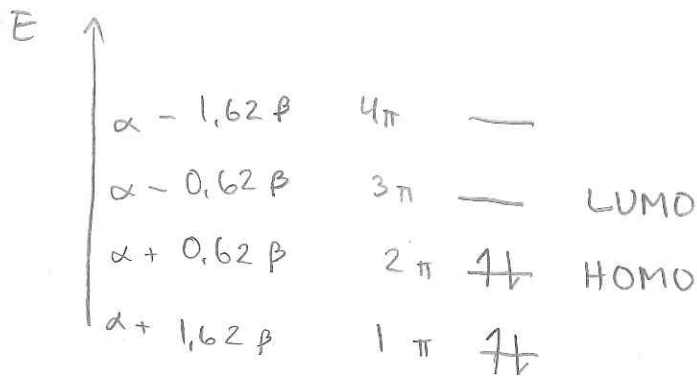


fig 5.36

Grundtillståndet

$$1\pi^2 2\pi^2$$

π -elektronenergin

$$E_{\pi} = 2(\alpha + 1,62\beta) + 2(\alpha + 0,62\beta) = 4\alpha + 4,48\beta$$

Jämför eten

$$E_{\pi} = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

$$E_{\pi}(\text{C}_4\text{H}_6) - 2E_{\pi}(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,48 \beta < 0$$

delokaliseringenergi:

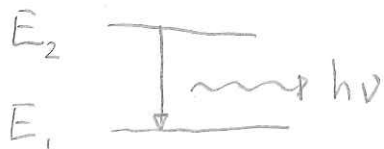
FYSIKALISK KEMI

9/11

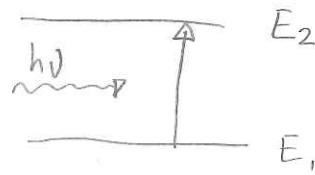
FÖRELÄSNING 8

SPEKTROSKOPI

Växelverkan elektromagnetisk strålning - atomer/molekyler



emission

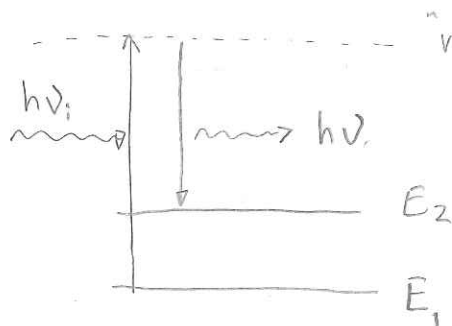


absorption

Bohrs frekvensvillkor

$$\Delta E = h\nu$$

Inelastisk spridning av fotoner: Ramanprocessen



$$h\nu = h\nu_i - \Delta E$$

"virtuellt tillstånd"

Ramanprocessen är osannolik ($1:10 \cdot 10^6$)

excitation: Stokes

de-excitation: anti-Stokes

Rotationsspektroskopi

Tröghetsmoment

Diatomära molekyler AB

$$E = \frac{\hbar J(J+1)}{2I}$$

$$J = 0, 1, 2, \dots$$

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_A r_A^2 + m_B r_B^2$$



(som en gungbräda)

Stel rotor: $r_A + r_B = r_e$ (jämviktsavståndet)

$$m_A r_A = m_B r_B$$

$$r_B = \frac{m_A}{m_B} r_A$$

$$r_A + \frac{m_A}{m_B} r_A = r_e$$

$$r_A \left(\frac{m_A + m_B}{m_B} \right) = r_e$$

$$r_A = \frac{m_B}{m} r_e \quad m = m_A + m_B$$

$$r_A = \frac{m_A}{m} r_e$$

$$I = m_A \frac{m_B^2}{m^2} r_e^2 + m_B \frac{m_A^2}{m^2} r_e^2 = \frac{m_A m_B}{m^2} r_e^2 (m_A + m_B) =$$

$$\boxed{\frac{m_A m_B}{m_A + m_B} r_e^2 = \mu r_e^2} \quad (\mu \text{ - reducerade massan})$$

Rotationsövergångar (i MW)

stel rotor:
$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1), \quad J = 0, 1, \dots$$

Energin som vägtal:
$$F_J = \frac{E_J}{hc} = B \cdot J(J+1)$$

$$\boxed{B = \frac{\hbar^2}{2Ihc} = \frac{h}{8\pi^2 I c}} \quad \text{rotationskonstanten}$$

Energiniiväerna = är degenererade

$$M_J = -J, -J+1, \dots, J$$

Degenerationsfaktor

$$g_J = 2J + 1$$

Urvalsregler

Krav: permanent dipolmoment

HCl, CO, H₂O har MW-spektrum (mikrovåg)

H₂, O₂, CO₂ saknar MW-spektrum

$\Delta J = \pm 1$ (linjära molekyler) fotonen har spin!

Bohr: $\Delta E = E_{J+1} - E_J = h\nu = hc\tilde{\nu}$

$$\tilde{\nu} = \frac{E_{J+1} - E_J}{hc} = B \left[(J+1)(J+2) - J(J+1) \right] = 2B(J+1)$$
$$J^2 + 3J + 2 - J^2 - J$$

J	övergång	$\tilde{\nu}$
0	1 ← 0	2B
1	2 ← 1	4B
2	3 ← 2	6B

∴ 2B mellan linjerna

Intensiteten beror approximativt på antalet molekyler

i initialtillståndet

Boltzmann: $N \propto e^{-E/k_B T}$

OBS. Energienivåerna är degenererade $g_J = 2J + 1$

- $J=0$ $M_J = 0$
- $J=1$ $M_J = -1, 0, 1$
- $J=2$ $M_J = -2, -1, 0, 1, 2$

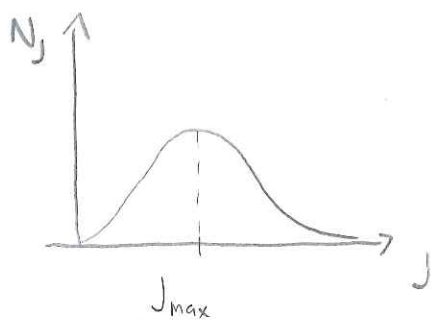
$$N_J = \underbrace{C(2J+1)}_{g_J} e^{-E_J/k_B T} = C \left\{ E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \right\} =$$

$$= C(2J+1) \exp(-hc B J(J+1) / k_B T) =$$

$$= C(2J+1) e^{-aJ(J+1)}$$

$$a = \frac{hc B}{k_B T}$$

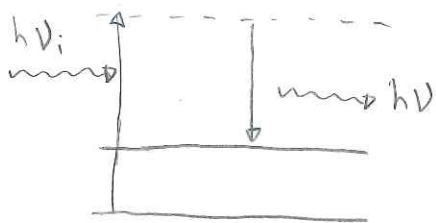
$$\frac{dN_J}{dJ} = 0 \quad (\text{sökt})$$



$$J_{\max} \approx \left(\frac{k_B T}{2hc B} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

Eq 10.19

Rotations-Ramanspektroskopi



$$h\nu = h\nu_i - \Delta E_J$$

Delta med hc

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu} - \Delta F_J$$

$$F_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1)$$

Urvalsregler

Molekylen måste ha anisotrop polariserbarhet
(gäller alla linjära)

$$\Delta J = 0, \pm 2$$

(linjära molekyler)

Tvåfotonprocess!

$\Delta J = +2$ (Stokes, frekvensen ut lägre än frekvensen in)

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \Delta F_J = \left\{ \Delta F_J = F_{J+2} - F_J = B [(J+2)(J+3) - J(J+1)] \right\} =$$

$$= \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3)$$

$\Delta J = -2$ (anti-stokes)

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \Delta F_J$$

$$\Delta F_J = F_{J-2} - F_J = B [(J-2)(J-1) - J(J+1)]$$

$$\Delta J = +2 \quad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - 2B(2J+3) \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

$$\Delta J = -2 \quad \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i + 2B(2J-1) \quad J = 2, 3, \dots$$

Betrakta $\Delta J = +2$ (Stokes, excitation)

J	övergång	$\tilde{\nu}$	
0	2 ← 0	$\tilde{\nu}_i - 6B$	} separation mellan topparna : 4B Gäller även anti-Stokes
1	3 ← 1	$\tilde{\nu}_i - 10B$	
2	4 ← 2	$\tilde{\nu}_i - 14B$	

Vibrationspektroskopi

Harmonisk oscillator AB-molekyl

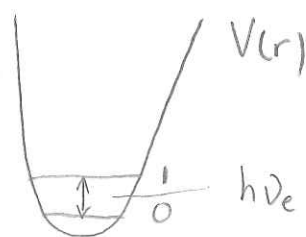
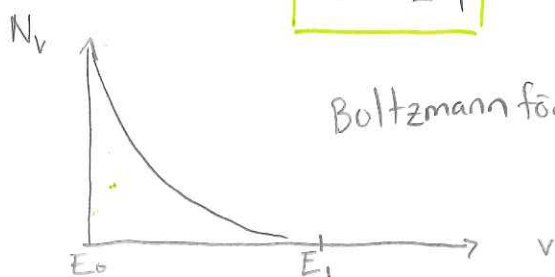
$$V = \frac{1}{2} k (r - r_e)^2, \quad k = \left. \frac{d^2 V}{dr^2} \right|_{r=r_e}$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_e$$

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Urvalsregel: molekylen måste ha oscillerande dipolmoment

$$\Delta v = \pm 1 \quad (\text{vibrationskvanttalet})$$



ofta: $h\nu_e \gg k_B T$

Nästan alla molekyler i $v=0$

Fundamenta/övergången $1 \leftarrow 0$ dominerar vid rumstemperatur

Dissociation ($AB \rightarrow A+B$) kräver en anharmonisk modell - Morsepotentialen

$$V(r) = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2$$

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h x_e \nu_e$$

$$x_e = \frac{h\nu_e}{4D_e}$$

anharmonicitetskonstanten

övertoner

möjliga

$$2 \leftarrow 0, 3 \leftarrow 0$$

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v$$

minskar med v ,

$$v \rightarrow v_{\max} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \Delta E_v \rightarrow 0$$

dissociation

Lab 2

FYSIKALISK KEMI

14/11

FÖRELÄSNING 9

Vib-rot-spektroskopi (IR)

Modell: stel rotor - harmonisk oscillator

Krav oscillerande dipolmoment.

Absorptionsspektroskopi $(v', J') \leftarrow (v'', J'')$

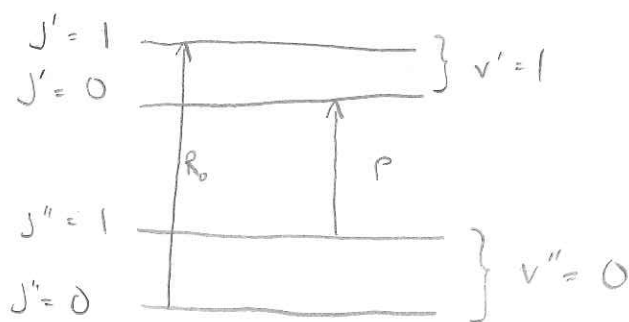
Rumstemperatur, $v'' = 0$, $v' = 1$ fundamentalövergången

$$\Delta E_{vj} = \Delta E_v + \Delta E_J$$

Bohrs frekvensvillkor $\Delta E_{v,J} = h\nu = hc\tilde{\nu}$

$$\Delta E_v = h\tilde{\nu}_e \quad \Delta v = (\pm) 1$$

$$\Delta E_J = E_{J+1} - E_J \quad \Delta J = \pm 1$$



R - ökar J med 1

P - minskar J med 1

$$\Delta J = -1 : \text{P-grener} \quad J'' = J, \quad J' = J - 1$$

$$\Delta J = +1 : \text{R-grener} \quad J'' = J, \quad J' = J + 1$$

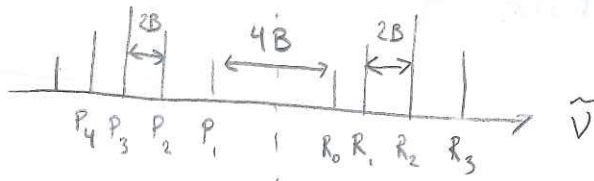
$$hc\tilde{\nu} = h\tilde{\nu}_e + \Delta E_J, \quad E_J = hcBJ(J+1)$$

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + \Delta F_J, \quad F_J = \frac{E_J}{hc} = BJ(J+1)$$

$$\text{P: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e - 2BJ, \quad J = 1, 2, \dots$$

$$\text{R: } \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_e + 2B(J+1), \quad J = 0, 1, \dots$$

Q-grenen ($\Delta J = 0$) saknas vanligen

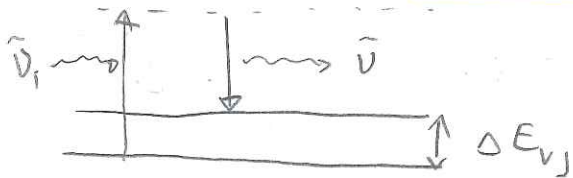


Q saknas vanligen

Vib-rot-spektroskopi Raman

krav: oscillerande polariserbarhet

$\Delta v = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 2$



$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \frac{\Delta E_{vj}}{hc}$$

$$\Delta E_{vj} = \Delta E_v + \Delta E_j$$

$$\frac{\Delta E_{vj}}{hc} = \tilde{\nu}_e + \Delta F_j \quad (\Delta E_v = h\tilde{\nu}_e, \Delta v = +1)$$

excitation, Stokes

$$\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e - \Delta F_j, \quad F_j = BJ(J+1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O: \Delta J = -2 \quad \Delta F_j = F_{j-2} - F_j = -2B(2j-1) \\ Q: \Delta J = 0 \quad \Delta F_j = 0 \\ S: \Delta J = +2 \quad \Delta F_j = F_{j+2} - F_j = 2B(2j+3) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e + 2B(2j-1), \quad j = 2, 3, \dots \\ Q: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e \\ S: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e - 2B(2j+3) \quad j = 0, 1, \dots \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e + 2B(2j-1), \quad j = 2, 3, \dots \\ Q: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e \\ S: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e - 2B(2j+3) \quad j = 0, 1, \dots \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e + 2B(2j-1), \quad j = 2, 3, \dots \\ Q: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e \\ S: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e - 2B(2j+3) \quad j = 0, 1, \dots \end{array} \right.$$

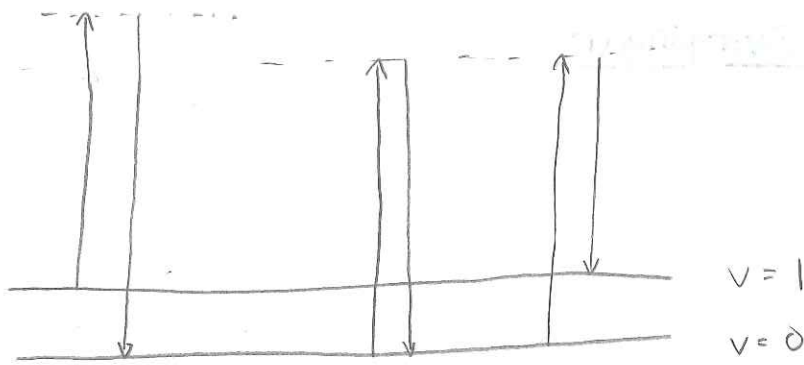
$$\left\{ \begin{array}{l} O: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e + 2B(2j-1), \quad j = 2, 3, \dots \\ Q: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e \\ S: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e - 2B(2j+3) \quad j = 0, 1, \dots \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} O: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e + 2B(2j-1), \quad j = 2, 3, \dots \\ Q: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e \\ S: \tilde{\nu} = \tilde{\nu}_i - \tilde{\nu}_e - 2B(2j+3) \quad j = 0, 1, \dots \end{array} \right.$$

Notera

ΔJ	-2	-1	0	1	2
	O	P	Q	R	S

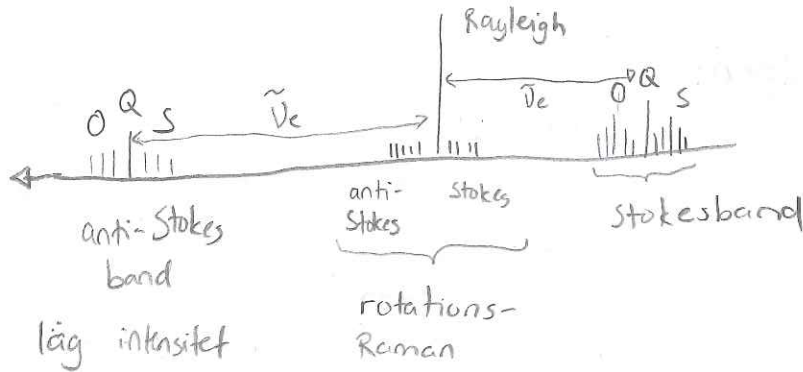
4B mellan topparna; O- och S-grenarna. Första O- och S-linjen 6B från Q



$v = 1$

$v = 0$

$\tilde{\nu}$



anti-Stokes band
låg intensitet
få molekyler
 $v = 1$

rotations-Raman

Normalmodsvibrationer

En molekyl med N atomer beskrivs med $3N$ koordinater

Translation : $3 (x, y, z)$

Rotation : $2 (\theta, \phi)$ om linjär

$3 (\theta, \phi, \psi)$ om olinjär

Antal oberoende vibrationer

$3N - 5$ om linjär

$3N - 6$ om icke-linjär

Normalmodsvibrationer är meningsfulla vid låg energi

Ex. CO_2 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

$3 \cdot 3 - 5 = 4$ oberoende vibrationer

Ex H_2O $\text{H}-\text{O}-\text{H}$

$3 \cdot 3 - 6 = 3$

Elektroniska övergångar

UV/VIS

VIS : 700 - 400 nm (synligt)
1,8 - 3,1 eV

mellan potentialer

Franck-Condonprincipen:

pga kärnornas stora massa sker elektronövergångarna "vertikalt", dvs med fixt kärnaavstånd
stor övergångssannolikhet kräver stort överlapp hos vibrationsvägfunktionerna. Olika v' populeras olika övergångsmomentet

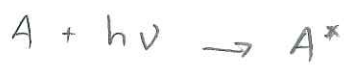
$$\mu_{fi} = M_{E_f E_i} \underbrace{\int (v_{fi} v_i)}_{\text{överlapp}}$$

Urvalsregler (diatomära molekyler)

$$\Delta S = 0, \quad \Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

$g \leftrightarrow u$

Elektroniskt exciterade tillstånd (Lab 5)



Deaktivering via strålning: $A^* \rightarrow A + h\nu'$

Strålningslös deaktivering: $A^* \rightarrow A + \text{värme}$

via strålning:

1/ Fluorescens (snabb) $S_1 \rightarrow S_0$ (singlett)

2/ Fosforescens (långsam) $T_1 \rightarrow S_0$ (T-triplett)

1/ $S_0 + h\nu \rightarrow S_1^* \leftarrow \text{vib. exciterad}$

$S_1^* \rightarrow S_1 + \text{värme}$

$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$



spinnbarkoppling tillåter dessa förbjudna processer

FYSIKALISK KEMI

16/11

FÖRELÄSNING 10

STATISTISK TERMODYNAMIK (13.1-4)

Boltzmannfördelningen

N oberoende molekyler, vilka kan utbyta energi

Hur många molekyler, N_i , befinner sig i ett

tillstånd med energi ϵ_i ?

Bivillkor: $N = \sum_i N_i$ (antalet partiklar bevaras)

$$E = \sum_i N_i \epsilon_i \quad \epsilon_0 = 0 \quad (\text{energin bevaras})$$

Alla mikrotilstånd med samma energi antas lika sannolika

Ex

1. $\{N, 0, 0, 0, \dots\}$

$$W = 1$$

(vikten = W , antal sätt detta kan uppnås på)

2. $\{N-2, 2, 0, 0, \dots\}$

$$W = \frac{1}{2} N(N-1)$$

(dela med 2 - spelar ingen roll vilken av dem plockas upp först)

Generellt

Vikten av en konfiguration

$$W = \frac{N!}{N_0! N_1! N_2! \dots}$$

för Ex 2.

$$W = \frac{N!}{(N-2)! 2!} = \frac{N(N-1)}{2}$$

Maximera W med hänsyn till bivillkoren

$$\Rightarrow N_i = N_0 e^{-\beta \epsilon_i}$$

$$N = \sum_i N_i = N_0 \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = N_0 q$$

sannolikheten $P_i = \frac{N_i}{N} = \frac{N_0 e^{-\beta \epsilon_i}}{N_0 q} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{q}$

$$\beta = \frac{1}{k_B T}$$

q : molekylära tillståndssumman (partitionsfunktionen)

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{tillstånd})$$

$$q = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{energiniivåer, } g\text{-degenerationsfaktorn})$$

Om $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$) $q \rightarrow g_0$

$T \rightarrow \infty$ ($\beta \rightarrow 0$) $q \rightarrow \infty$

q : ett mått på antalet termiskt tillgängliga tillstånd

Beräkning av q

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (i \text{ tillstånd})$$

Antag att ϵ kan skrivas

$$\epsilon_i = \epsilon_i^T + \epsilon_i^R + \epsilon_i^V + \epsilon_i^E \quad \text{då fås}$$

$$q = \sum e^{-\beta \epsilon_i^T} \sum e^{-\beta \epsilon_i^R} \sum e^{-\beta \epsilon_i^V} \sum e^{-\beta \epsilon_i^E}$$

(vib., rot,
transl., elekt)

dvs

$$q = q_T q_R q_V q_E$$

q för translation

Partikeln i lådan i 1D i x-led

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mX^2}$$

$$E_n = E_n - E_1 = (n^2 - 1)E, \quad E = \frac{h^2}{8mX^2}$$

$$q_x = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E_n} \approx \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\beta E n^2} \approx$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta E n^2} dn =$$

$$t^2 = \beta E n^2$$

$$2t dt = 2\beta E n dn$$

$$dn = \frac{t dt}{\beta E n} = \frac{n \sqrt{\beta E} dt}{\beta E n} = \frac{dt}{\sqrt{\beta E}}$$

$$\begin{aligned} q_x &= \frac{1}{\sqrt{\beta E}} \int_0^{\infty} e^{-t^2} dt = \frac{1}{\sqrt{\beta E}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{\pi}{\sqrt{4\beta E}} = \\ &= \left(\frac{\pi k_B T 8mX^2}{4h^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h} \right)^{1/2} X = \frac{X}{\Lambda} \end{aligned}$$

$$\Lambda = \frac{h}{(h\pi m k_B T)^{1/2}}$$

Termiska våglängden Λ

Translation i rummet

$$E_{n_1 n_2 n_3} = E_{n_1}^x + E_{n_2}^y + E_{n_3}^z$$

Generellt gäller: $E = \sum \epsilon_i \Rightarrow q = \prod q_i$

$$\text{dvs } q_T = q_x^x q_T^y q_T^z = \frac{xyz}{\Lambda^3} = \frac{V}{\Lambda^3}$$

q för rotation

Linjära molekyler

$$q = \sum_J g_J e^{-E_J/k_B T}$$

$$g_J = 2J + 1$$

$$E_J = hcB J(J+1)$$

$$q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-aJ(J+1)} \quad \text{där} \quad a = \frac{hcB}{k_B T}$$

B liten, nivåerna ligger tätt

$$q \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-aJ(J+1)} dJ = \left. \begin{array}{l} x = J^2 + 1 \\ dx = (2J+1)dJ \end{array} \right\}$$

$$= \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \left[-\frac{1}{a} e^{-ax} \right]_0^{\infty} = \frac{1}{a} =$$

$$= \frac{k_B T}{hcB} = \frac{T}{\Theta_R}, \quad \Theta_R = \frac{hcB}{k_B}$$

• karakteristiska rotations-
temperaturen

$$q_R = \frac{T}{\sigma \Theta_R}, \quad T \gg \Theta_R \quad (\text{vanligen ok})$$

σ : symmetritalet

för CO: $\sigma = 1$

O₂: $\sigma = 2$

(Pauliprincipen, s. 421)

0 linjära molekyler

$$q_R = \frac{1}{\sigma} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^{3/2} \left(\frac{\pi}{ABC} \right)^{1/2} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{T_3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2}$$

A, B, C: rotationskonstanter, $\Theta_A = \frac{hcA}{k_B}$ etc.

$$\text{H}_2\text{O} : \sigma = 2$$

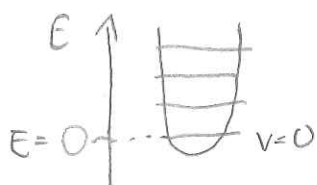
$$\text{NH}_3 : \sigma = 3$$

$$\text{CH}_4 : \sigma = 4 \cdot 3 = 12 \quad (4 \text{ rotationsaxlar})$$

q för vibration

(harmonisk oscillator)

$$E_v = v h \nu_e, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$



$$q = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v h \nu_e / k_B T} =$$

$$= \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v a}$$

$$a = \frac{h \nu_e}{k_B T}$$

$$e^{-a} = x, \quad e^{-av} = x^v$$

$$q = \sum_{v=0}^{\infty} x^v = 1 + x + x^2 + \dots$$

$$xq = x + x^2 + \dots$$

$$q - xq = 1 \quad (x < 1)$$

$$q_v = \frac{1}{1-x} = \frac{1}{1-e^{-a}} = \left(1 - e^{-\theta_v/T}\right)^{-1}$$

$$\theta_v = \frac{h \nu_e}{k_B}$$

$$\text{Om } T \gg \theta_v : e^{-\theta_v/T} \approx 1 - \frac{\theta_v}{T}$$

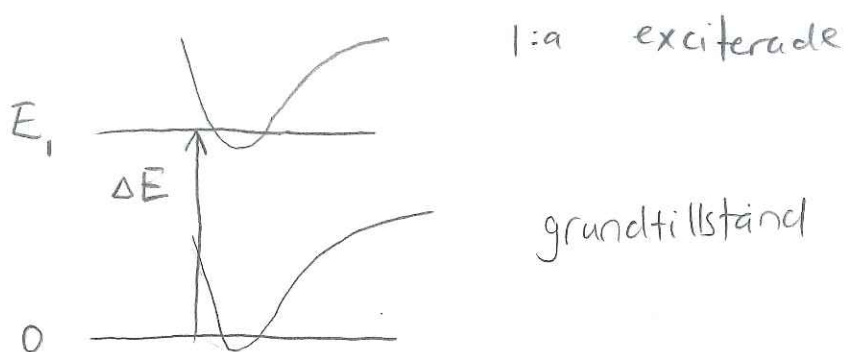
$$q \approx \left[1 - \left(1 - \frac{\theta_v}{T}\right)\right]^{-1} = \frac{T}{\theta_v} = \frac{k_B T}{h \nu_e}$$

$$\text{CO: } \tilde{\nu}_e = 2170 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Theta_v = \frac{hc\tilde{\nu}_e}{k_B} = 3122 \text{ K} \gg 298 \text{ K}$$

Vibrationer kan vanligen inte behandlas klassiskt

q för elektroniska frihetsgrader



$$\Delta E \gg k_B T$$

$$q_E = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \approx g_0 + g_1 e^{-E_1/k_B T} \approx g_0$$

vid låg T

Inre energi (U)

$$E = \sum_i N_i E_i = U$$

OBS! Nikolas val! Han läter $U(T=0) = 0$, dvs han inkluderar ej nollpunktsenergi

Boltzmann

$$N_i = N_0 e^{-\beta E_i}$$

$$N = N_0 q$$

$$N_i = \frac{N}{q} e^{-\beta E_i}$$

$$U = \frac{N}{q} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Notera: $\frac{d}{d\beta} e^{-\beta \epsilon_i} = -\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$

dvs

$$U = -\frac{N}{q} \sum_i \frac{d}{d\beta} e^{-\beta \epsilon_i} =$$

$$= -\frac{N}{q} \frac{d}{d\beta} \underbrace{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}_q = -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta}$$

$$\therefore U = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V =$$

$$= \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \ln q}{\partial \beta} = \frac{\partial \ln q}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial \beta} = \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial \beta} \\ \beta = \frac{1}{k_B T} \end{array} \right\} =$$

$$= N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = -\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V$$

FYSIKALISK KEMI

21/11

FÖRELÄSNING II

Statistisk termodynamik, kap 13-15, 17
(bara vissa delar)

INRE ENERGI

$$U = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V =$$
$$= N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

Molekylär medelenergi

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = -\frac{1}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V$$

U för translation

$$q = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi m k_B T)^{1/2}} = \frac{h \beta^{1/2}}{(2\pi m)^{1/2}}$$

$$q = \beta^{-3/2} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} V$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -\frac{3}{2} \beta^{-5/2} \frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3} V = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta} q$$

$$U = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right) = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{3}{2} k_B T$$

Om $N = N_A$: $U_m = \frac{3}{2} N_A k_B T = \frac{3}{2} RT$ (käms igen från klassisk termo, gaser)

U för rotation

2D

$$q = \frac{T}{\sigma \theta_r}$$

$$\theta_r = \frac{hcB}{k_B}$$

karaktäristisk T

σ = symmetri-talet

$$U = N k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

$$\frac{\partial \ln q}{\partial T} = \frac{\partial \ln q}{\partial q} \frac{\partial q}{\partial T} = \frac{1}{q} \frac{\partial q}{\partial T}$$

$$U = N k_B T^2 \frac{\sigma \theta_r}{T} \frac{1}{\sigma \theta_r} = N k_B T$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = k_B T$$

$$U_m = RT$$

3D

$$q = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left(\frac{1}{\theta_a \theta_b \theta_c} \right)^{1/2} T^{3/2} = a T^{3/2}$$

$$U = N k_B T^2 \frac{1}{a T^{3/2}} \frac{3}{2} a T^{1/2} = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$U_m = \frac{3}{2} RT$$

U för vibration

$$q = (1 - e^{-\theta_v/T})^{-1}$$

$$\theta_v = \frac{h \nu_e}{k_B}$$

karaktäristisk
vibrationstemperatur

$$\frac{\theta_v}{T} = \frac{h \nu_e}{k_B T} = h \nu_e \beta, \quad q = (1 - e^{-h \nu_e \beta})^{-1}$$

$$U = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = - (1 - e^{-h \nu_e \beta})^{-2} (-e^{-h \nu_e \beta}) (-h \nu_e)$$

$$U = N \frac{h \nu_e e^{-h \nu_e \beta}}{1 - e^{-h \nu_e \beta}} = N \frac{h \nu_e}{e^{h \nu_e \beta} - 1}$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = \frac{h \nu_e}{e^{h \nu_e \beta} - 1} = \frac{k_B \theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}$$

$$U_m = R \frac{\theta_v}{e^{\theta_v/T} - 1}$$

Vid hög T ($T \gg \theta_v$)

da $e^{\theta_v/T} \approx 1 + \frac{\theta_v}{T}$

$$U_m = R \frac{\theta_v}{1 + \frac{\theta_v}{T} - 1} = RT$$

$$\langle \epsilon \rangle = k_B T$$

Ekvipartitionsprincipen (s 426, fs. 58)

Varje molekylär frihetsgrad som ger ett kvadratisk bidrag till molekylens energi bidrar med $\frac{1}{2} k_B T$ till den inre energin per molekyl

$$\langle \epsilon \rangle \text{ för vibration} = k_B T$$

Detta stämmer med ekvipartitionsprincipen:

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 \quad 2 \cdot \frac{1}{2} k_B T = k_B T$$

KANONISKA TILLSTÄNDSSUMMAN

$$Q = \sum_i \exp(-E_i / k_B T)$$

Kanoniska ensemblen

Begränsning hos q: tar inte hänsyn till molekylväxelverkan (svår att applicera på t.ex. vätskor)

"Replikera" systemen (N, V, T) , låt energin flöda, men låt T vara konstant

fig. 13.20 (där $\tilde{N} = 20$)

Analys analog med "molekylfallet"

$$\frac{\tilde{N}_i}{\tilde{N}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}$$

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad \text{kanoniska tillståndssumman}$$

Tar hänsyn till molekylväxelverkan

Termodynamiska gränsen $N \rightarrow \infty$

en dominerande konfiguration

mycket små fluktuationer fig 13.22

Inre energin

$$U = \frac{\tilde{E}}{\tilde{N}} \quad \text{då } \tilde{N} \rightarrow \infty$$

$$U = \frac{1}{\tilde{N}} \sum_i \tilde{N}_i E_i = \frac{1}{Q} \sum_i E_i e^{-\beta E_i} =$$

$$= -\frac{1}{Q} \sum_i \frac{d}{d\beta} e^{-\beta E_i} = -\frac{1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_V =$$

$$= - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

Beräkning av Q

Oberoende icke särskiljbara molekyler

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

Motivering $N!$

1 2 3	}	6=3!
1 3 2		
2 1 3		
2 3 1		

Om $\epsilon = \epsilon_T + \epsilon_R + \epsilon_V + \epsilon_E$

gäller så gäller $q = q_T q_R q_V q_E$

$$Q = Q_{\text{trans}} Q_{\text{int}} \quad \text{formelsamling s. 7}$$

$$Q_{\text{trans}} = q_T^N / N! \quad Q_{\text{int}} = (q_R q_V q_E)^N$$

VÄRMEKAPACITET C_V

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

$$[\text{Ideal gas: } C_P = C_V + R]$$

$$T: U_m = \frac{3}{2} RT \Rightarrow C_{V,m} = \frac{3}{2} R$$

$$R^{2D}: U_m = RT \Rightarrow C_{V,m} = R$$

$$V: U_m = R \frac{\Theta_V}{e^{\Theta_V/T} - 1} \Rightarrow C_{V,m} = R \left(\frac{\Theta_V}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_V/T}}{(e^{\Theta_V/T} - 1)^2} = R f$$

Visa själv!

f: Einsteinfunktionen $C_{V,m} \rightarrow R$

då $T \rightarrow \infty$

fig. 14.11 s. 452, fs. s. 8

ENTROPI

$$S = k_B \ln W$$

$$\ln W = \ln \frac{N!}{N_0! N_1! \dots} = \left\{ \left(\text{s. 412, } N \text{ särskiljbara} \right) \right\} \\ \text{partiklar}$$

$$= \ln N! - \ln N_0! N_1! \dots = \ln N! - \sum_i \ln N_i!$$

Stirlings formel (för stora x): $\ln x! \approx x \ln x - x$

$$\ln W = N \ln N - N - \sum (N_i \ln N_i - N_i) =$$

$$= N \ln N - \sum N_i \ln N_i + \sum N_i =$$

$$= \sum_i N_i (\ln N - \ln N_i) = - \sum_i N_i \ln \frac{N_i}{N} =$$

$$= N \sum_i \frac{N_i}{N} \ln \frac{N_i}{N} = \left\{ \begin{array}{l} \text{sannolikheter} \\ \text{s. 415} \end{array} \right. p_i = \frac{N_i}{N} = \frac{1}{q} e^{-\beta \epsilon_i} \left. \right\} =$$

$$= -N \sum_i p_i (-\beta \epsilon_i - \ln q) = N \beta \underbrace{\sum_i p_i \epsilon_i}_{\langle \epsilon \rangle} + N \ln q \underbrace{\sum_i p_i}_1 =$$

$$= \left\{ N \langle \epsilon \rangle = U \right\} =$$

$$\ln W = \beta U + N \ln q, \quad \beta = \frac{1}{k_B T}$$

$$S = k_B \ln W = \frac{U}{T} + N k_B \ln q$$

1 term av $Q = q^N$

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

OBS! Icke-särskiljbara molekyler (typiskt gas)

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

Translationsentropi smf. s 36

TERMODYNAMISKA FUNKTIONER

s. 499-500

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V$$

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

$$A = U - TS = U - U - k_B T \ln Q = -k_B T \ln Q$$

$$dA = dU - Tds - SdT =$$

$$= \left\{ dU = Tds - pdv \quad (1 \text{ HS, } 2 \text{ HS, rev EC}) \right\} =$$

$$= -SdT - pdv$$

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

$$H = U + pV$$

$$G = H - TS = U + pV - TS = A + pV$$

$$G = -k_B T \ln Q + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T$$

obs! värmemängd = 2

Jämför $S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$ med $dS = \frac{dq_{\text{rev}}}{T}$:

1:a, 2:a HS + rev EC-arbete:

$$dU = Tds - pdv$$

$$Tds = dU + pdv = dU + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T dv =$$

$$= dU + k_B T d \ln Q$$

$$ds = \frac{dU}{T} + k_B d \ln Q$$

Jämför med $S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$

differentiera vid konstant T

$$dS = \frac{dU}{T} + k_B d \ln Q \quad \text{samma som klassiskt}$$

mer seriöst Atkins s. 488

Mer om G (s. 500)

specialfall: ideal gas $pV = nRT$

$$G = A + nRT = -k_B T \ln Q + nRT$$

$$Q = \frac{1}{N!} q^N$$

$$\ln Q = \ln q^N - \ln N! \approx \overset{\text{stirling}}{N \ln q - N \ln N + N}$$

$$G = -k_B T (N \ln q - N \ln N + N) + nRT =$$

$$= \left\{ N = n N_A, k_B N_A = R \right\} =$$

$$= G = -nRT \ln q + nRT \ln N - \cancel{nRT} + \cancel{nRT} =$$

$$G = -nRT (\ln q - \ln N) = -nRT \ln \frac{q}{N}$$

$$G_m^\ominus = -RT \ln \frac{q_m^\ominus}{N_A}$$

$$n = 1 \text{ mol}$$

$$P = P^\ominus = 1 \text{ bar} \quad \text{dvs}$$

$$q_T \quad \text{vid} \quad V = V_m^\ominus = \frac{RT}{P^\ominus}$$

FYSIKALISK KEMI

23/11

FÖRELÄSNING 12

Gibbs funktion (ideal gas)

$$G = -nRT \ln \frac{q}{N}$$

$$\frac{q}{N} = \frac{q}{n N_A} = \frac{q_m}{N_A}$$

q_m = molära tillståndssumman
 q/n

$$G_m = \frac{G}{n} = -RT \ln \frac{q_m}{N_A}$$

$$q_m = \underbrace{\frac{q_T}{n}}_{\left\{ \frac{V}{n \Lambda^3} \right\}} \underbrace{q_R q_V q_E}_{q_{int}} =$$

(q_{int} för interna frihetsgrader)

(Λ termiska våglängden)

V_m molvolym

$$= \frac{V_m}{\Lambda^3}, \quad V_m = \frac{RT}{P}$$

$$G_m^\ominus = -RT \ln \frac{q_m^\ominus}{N_A}$$

$$q_m^\ominus = q_{T,m}^\ominus q_{int}$$

$$q_{T,m}^\ominus = \frac{RT}{p^\ominus \Lambda^3}$$

Kemisk jämvikt (17.3)

(Vid ett specifikt fall, dissociation)

Ex

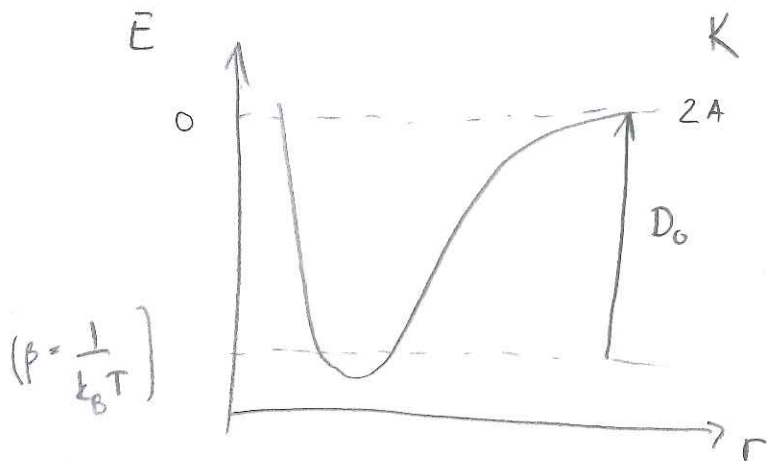


$$\Delta_r G^\circ = 2G_m^\circ(A) - G_m^\circ(A_2) = -RT \ln K$$

$$G_m^\circ = -RT \ln \frac{q_m^\circ}{N_A}$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \left(2 \ln \frac{q_m^\circ(A)}{N_A} - \ln \frac{q_m^\circ(A_2)}{N_A} \right) =$$

$$= -RT \ln \left(\frac{(q_m^\circ(A)/N_A)^2}{(q_m^\circ(A_2)/N_A)} \right)$$



vi behöver en gemensam energireferens för A_2 och A

välj separerade atomer

Lägg till $-D_0$ vid beräkning av vibrationsbidraget till q

$$q'_v = \sum_v e^{-\beta(E_v - D_0)} = e^{\beta D_0} \sum_v e^{-\beta E_v} = e^{\beta D_0} q_v = q_v e^{D_0/k_B T}$$

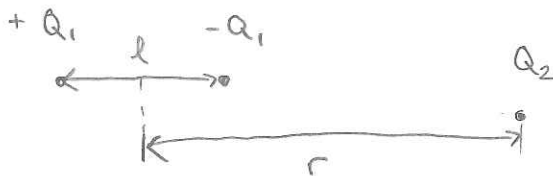
$$K = \frac{(q_m^\circ(A)/N_A)^2}{(q_m^\circ(A_2)/N_A)} e^{-D_0/k_B T}$$

där $q_m^\circ = q_{T,m}^\circ q_{int}^\circ$

INTERMOLEKYLÄRA KRAFTER (KAP 8)

Dipol-dipol-växelverkan s. 223

steg. 1. Betrakta jon-dipol



Coulombs lag, potentiell energi: blir

$$V = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r + \frac{l}{2}} - \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{r - \frac{l}{2}}$$
$$= \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(\frac{1}{1+x} - \frac{1}{1-x} \right) \quad \left\{ \text{där } x = \frac{l}{2r} \right\}$$

Taylorutveckling $f(x) \approx f(0) + f'(0)x + \dots$

$$f = (1+x)^{-1} \quad f(0) = 1$$

$$f' = -(1+x)^{-2} \quad f'(0) = -1$$

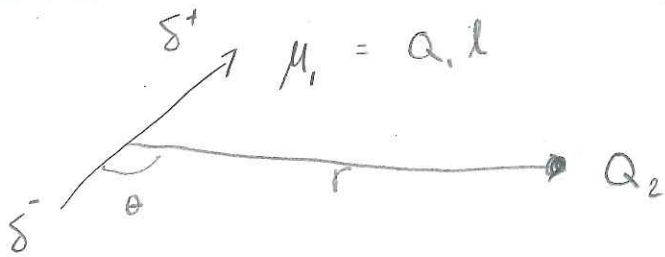
$$\frac{1}{1+x} \approx 1 - x$$

OK om $x \ll 1$ dvs $l \ll r$ "punktdipol"

$$V \approx \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(1 - x - (1 + x) \right) = - \frac{2x Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} =$$

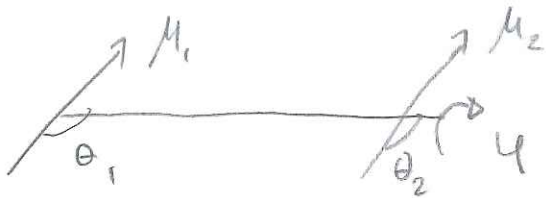
$$= - \frac{(l Q_1) Q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = - \frac{\mu_1 Q_2}{(4\pi\epsilon_0) r^2}$$

Generellt jon-dipol



$$V(r, \theta) = - \frac{M_1 Q_2}{(4\pi \epsilon_0) r^2} \cos \theta$$

Steg 2: Dipol - dipol (analogt) s. 224



$$V(r, \theta_1, \theta_2, \varphi) = - \frac{M_1 M_2}{(4\pi \epsilon_0) r^3} f(\theta_1, \theta_2, \varphi)$$

Steg 3: Termiskt medelvärde

Integrera över $\theta_1, \theta_2, \varphi$

Vikta med $e^{-V/k_B T}$

$$\langle V \rangle = - \frac{2 M_1^2 M_2^2}{3(4\pi \epsilon_0)^2 k_B T r^6} \propto - \frac{C}{r^6}$$

Kemisk reaktionshastighet (kap 19)

fig 19.3



$$\frac{d[D]}{dt} = \frac{1}{3} \frac{d[C]}{dt} = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2} \frac{d[B]}{dt}$$

$$0 = \sum_j \nu_j J$$

Reaktionshastigheten

$$v = \frac{1}{\nu_j} \frac{d[J]}{dt}$$

Hastighetsekvationen $v = f([A], [B], \dots)$

Ex

$$v = k [A]^a [B]^b$$

k hastighetskonstant, a: ordning m.p. A

a+b: total ordning

Enhet på k:

Ex $v: M s^{-1}$

$$v = k [A]$$

$$k: \frac{M s^{-1}}{M} = s^{-1}$$

$$v = k [A] [B]$$

$$k: \frac{M s^{-1}}{M^2} = M^{-1} s^{-1}$$

Att bestämma ordning

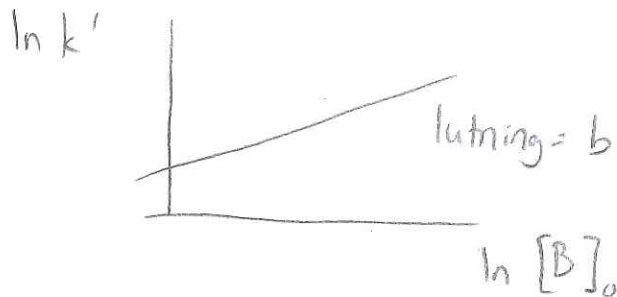
$$v = k [A]^a [B]^b$$

överskott av B: $[B] = [B]_0$

$$v = k' [A]^a, \quad k' = k [B]_0^b$$

Mät k' för olika val av $[B]_0$

$$\ln k' = \ln k + b \ln [B]_0$$



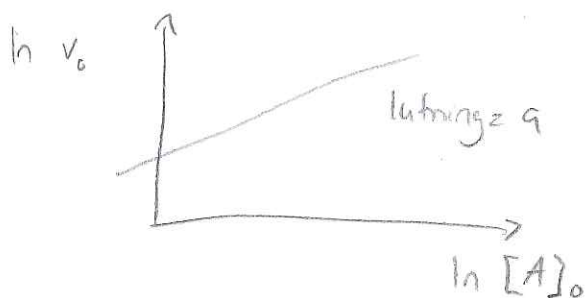
$$\ln v = \ln k + a \ln [A] + b \ln [B]$$

Mät v_0 (v vid $t \approx 0$) för olika $[A]_0, [B]_0$

$$\ln v_0 = \ln k + a \ln [A]_0 + b \ln [B]_0$$

låt $[B]_0$ vara konstant

$$\ln v_0 = C + a \ln [A]_0$$



(s. 627-628 bra exempel)

1:a ordningens kinetik



Antag att reaktionen är av första ordningen

$$v = - \frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

Separera variabler (t , $[A]$)

$$\frac{d[A]}{[A]} = -k dt$$

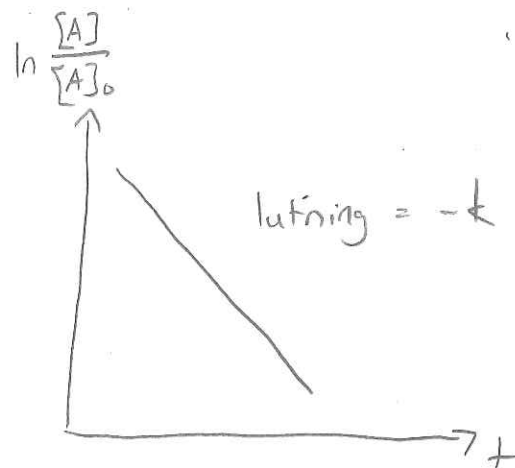
$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\left[\ln [A] \right]_{[A]_0}^{[A]} = -kt$$

$$\ln [A] - \ln [A]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$



Efter $t_{1/2}$ är $[A] = \frac{1}{2} [A]_0$

$$\ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

oberoende av $[A]_0$
för 1:a ordningen

Tidskonstant: $t = \tau$ då

$$\frac{[A]}{[A]_0} = \frac{1}{e} : \quad \ln \frac{1}{e} = -k\tau$$

$$\ln 1 - \ln e = -k\tau$$

$$\tau = \frac{1}{k}$$

FYSIKALISK KEMI

FÖRELÄSNING

FÖRSTA ORDNINGENS KINETIK

Ex Vill visa/ testa att det är första ordningen

Antag första ordningen, dvs

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT} \quad (\text{antag ideal gas})$$

$$\frac{dP_A}{dt} = -k P_A$$

$$\int_{P_0}^{P_A} \frac{dP_A}{P_A} = -k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{P_A}{P_0} = -kt$$

kan skrivas, då partialtrycket hänger ihop med P_{tot}

$$\ln \frac{2P_0 - P_{\text{tot}}}{P_0} = -kt$$

kontrollera linjen! om rät, den är första ordningen

ANDRA ORDNINGENS KINETIK



$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2$$

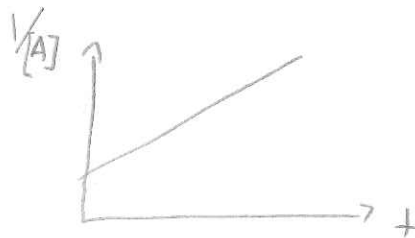
$$\frac{d[A]}{[A]^2} = - \underbrace{2k}_{k \text{ i Atkins}} dt$$

integrering \Rightarrow

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -2k \int_0^t dt$$

$$\left[-\frac{1}{[A]} \right]_{[A]_0}^{[A]} = -2kt$$

$$\boxed{\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = 2kt}$$



$$[A] = \frac{1}{2} [A]_0 \quad \Rightarrow$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = 2k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k [A]_0}$$

halveringstiden beror av initialhalten! (till skillnad från första ordningens)

Andra ordningens reaktion går långsammare än första

Jämvikt



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

$$t=0: \quad [A] = [A]_0, \quad [B] = 0$$

$$[A] + [B] = [A]_0$$

$$\text{vid jämvikt:} \quad v_r = v_f \quad \left(\frac{d[A]}{dt} = 0 \right)$$

$$k[A] = k'[B]$$

$$\boxed{\frac{k}{k'} = \frac{[B]}{[A]} = K_c}$$

Relaxation till jämvikt

(fig: 19.9) (utsätter jämvikt för plötslig T-ändring, ser hur det ändras mot ny jämvikt)

Nya jämviktsvärden, $[A]_{eq}$, $[B]_{eq}$

$$[A] = [A]_{eq} - x \quad t=0: \quad x = x_0$$

$$[B] = [B]_{eq} + x \quad t \rightarrow \infty: \quad x \rightarrow 0$$



$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B]$$

k, k' efter T-ändring

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k([A]_{eq} - x) + k'([B]_{eq} + x) = \\ &= \underbrace{-k[A]_{eq} + k'[B]_{eq}}_{= 0 \text{ vid jämvikt}} + (k + k')x \end{aligned}$$

$$\frac{d[A]}{dt} = \frac{d([A]_{eq} - x)}{dt} = -\frac{dx}{dt} = (k + k')x$$

$$\frac{dx}{x} = -(k + k')dt \Rightarrow x = x_0 e^{-t/\tau} \quad \text{där } \tau^{-1} = k + k'$$

Reaktionsmekanismer

mekanism: en serie elementära reaktionssteg

Molekylaritet: antalet inblandade molekyler i steget

Ex



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_a[A] \quad (1)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a[A] - k_b[I] \quad (2)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b[I] \quad (3)$$

$$(1): [A] = [A]_0 e^{-k_a t} \quad (4)$$

$$(2): \frac{dI}{dt} + k_b[I] = k_a[A]_0 e^{-k_a t} \quad (5)$$

jmfr $g' + f(x)y = g(x)$
BETA 9.1

$$[I] = \frac{k_a}{k_b - k_a} (e^{-k_a t} - e^{-k_b t}) \quad (6)$$

$$[A] + [I] + [P] = [A]_0 \quad (7)$$

(4), (6), (7) \Rightarrow

$$[P] = \left(1 + \frac{k_a e^{-k_b t} - k_b e^{-k_a t}}{k_b - k_a} \right) [A]_0 \quad (8)$$

sid 636

Steady-state approximationen



antag $k_a \ll k_b$ (fig 19.11)

$$\frac{d[I]}{dt} = k_a [A] - k_b [I] \approx 0$$

$$\Rightarrow k_b [I] = k_a [A]$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_b [I] = k_a [A] = k_a [A]_0 e^{-k_a t}$$

integrering

$$[P] = k_a [A]_0 \int_0^t e^{-k_a t} dt = k_a [A]_0 \left[-\frac{1}{k_a} e^{-k_a t} \right]_0^t =$$

$$[A]_0 (1 - e^{-k_a t})$$

beror ej av k_b

a-stegget är hastighetsbegränsande

Lindemannmekanismen



$$\frac{d[A^*]}{dt} \approx 0 \Rightarrow \frac{d[P]}{dt} = k [A] \quad \text{där} \quad k = \frac{k_a k_b [M]}{k_b + k_a' [M]}$$

Högt tryck (gasfas) ($[M]$ stor) :

$$k = \frac{k_a k_b}{k_a'}$$

Lågt tryck: $k = k_a [M]$

dvs $\frac{d[P]}{dt} = k_a [M] [A]$

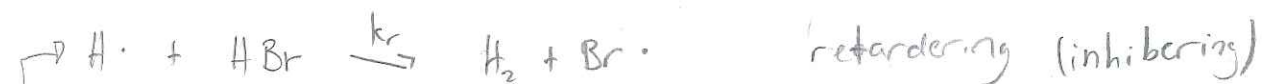
2:a ordningen!

Kedjereaktioner

Kedjebärare: radikaler ($X\cdot$)

Raka och grenade kedjereaktioner

↑ ökning av antalet radikaler
ex. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$



g viktig initialt $[HBr] = 0$

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_p [Br\cdot] [H_2] + k_p' [H\cdot] [Br_2] \quad (1)$$

$$\frac{d[H\cdot]}{dt} = k_p [Br\cdot] [H_2] - k_p' [H\cdot] [Br_2] \stackrel{s \approx 0}{\approx} 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{Br}\cdot]}{dt} = 2k_i [\text{Br}_2][\text{M}] - k_p [\text{Br}\cdot][\text{H}_2] + k_p' [\text{H}\cdot][\text{Br}_2] - 2k_t [\text{Br}\cdot]^2 [\text{M}] \approx 0 \quad (3)$$

$$(2) + (3) : k_i [\text{Br}_2] = k_t [\text{Br}\cdot]^2$$

$$[\text{Br}\cdot] = \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} \quad (4)$$

(2) och (4)

$$k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] = k_p' [\text{H}\cdot][\text{Br}_2]$$

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_p}{k_p'} \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} \frac{[\text{H}_2]}{[\text{Br}_2]^{1/2}} \quad (5)$$

(1), (4), (5)

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBr}]}{dt} &= k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{Br}_2]^{1/2} [\text{H}_2] + k_p' \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \\ &= 2k_p \left(\frac{k_i}{k_t}\right)^{1/2} [\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \end{aligned}$$

FYSIKALISK KEMI

FÖRELÄSNING 14

FOTOKEMI

Koppla till kap 11 och lab 5

Kvantutbytet ϕ för en process

$$\phi = \frac{\text{antalet "händelser"}}{\text{antalet absorberade fotoner}} = \frac{v}{I_{\text{abs}}}$$

Alla exciterade molekyler deexciteras, dvs

$$I_{\text{abs}} = \sum_i v_i$$

$$\phi_i = \frac{v_i}{\sum_i v_i} \quad \text{Alltså gäller} \quad \sum_i \phi_i = 1$$

(Kom ihåg: S: singlett (1 ν) triplett (1 $\bar{1}$))



$$v_{\text{abs}} = I_{\text{abs}}$$



$$v_f = k_f [S^*]$$



$$v_{\text{ic}} = k_{\text{ic}} [S^*]$$



$$v_{\text{isc}} = k_{\text{isc}} [S^*]$$

1/ Kontinuerlig belysning

$$\frac{d[S^*]}{dt} = I_{abs} - k_f [S^*] - k_{ic} [S^*] - k_{isc} [S^*] \stackrel{ss}{=} 0$$

$$I_{abs} = (k_f + k_{ic} + k_{isc}) [S^*]$$

$$\phi_f = \frac{V_f}{I_{abs}} = \frac{k_f [S^*]}{(k_f + k_{ic} + k_{isc}) [S^*]}$$

$$\phi_{f,0} = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc}}$$

2/ "Släck lampan" (efter laserpuls)

$$\frac{d[S^*]}{dt} = - (k_f + k_{ic} + k_{isc}) [S^*]$$

$$[S^*]_t = [S^*]_0 e^{-t/\tau_0}$$

$$\tau_0 = \frac{1}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} \quad \text{livslängden lab 5}$$

$$\phi_{f,0} = k_f \tau_0$$

Quenchning (utsläckning)



$$V_q = k_q [S^*] [Q]$$

$$\phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_q [Q]} = k_f \tau$$

$$\frac{\phi_{f,0}}{\phi_f} = \frac{k_f + k_{ic} + k_{isc} + k_a [Q]}{k_f + k_{ic} + k_{isc}} = 1 + \tau_0 k_a [Q] =$$

$$= \frac{\tilde{\tau}_0}{\tau}$$

Stern-volmer plot fig 19.20

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_a [Q]$$

T-beroende hos hastighetskonstanten

Man finner ofta experimentellt att

$$k = A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad \text{fig 20.1}$$

A: pre-exponentiell faktor

E_a : aktiveringsenergin

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad \underline{\text{Def}} \quad E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT}$$

E_a nära relaterad, men inte identisk med barriärhöjden E_c



$$E_c \approx E_a$$

Tolkning A:

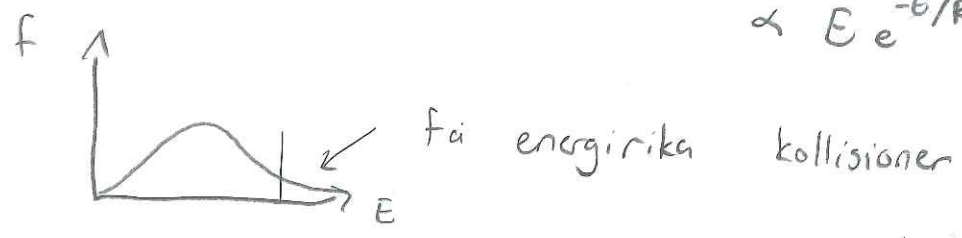
Ett mått på kollisionsfrekvensen

$$e^{-E_a/RT}$$

Andelen kollisioner med tillräcklig energi för reaktion

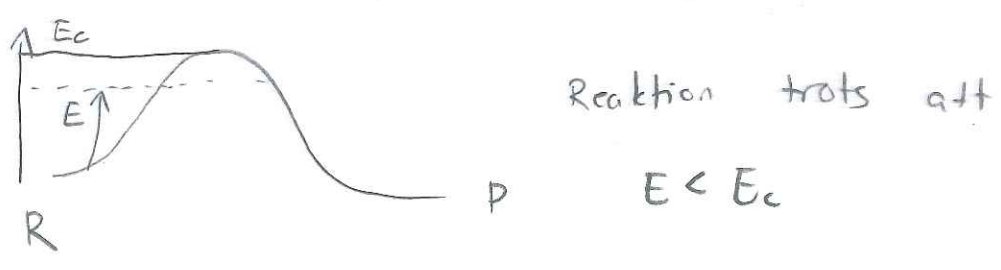
Kom ihåg Maxwell Boltzmann: $f(v) \propto v^2 e^{-mv^2/2k_B T} \propto$

$$\propto E e^{-E/RT}$$



Tunneeffekten! fig 2.6

Reaktioner med väk vid låg T



FYSIKALISK KEMI

5/12

FÖRELÄSNING 15

REAKTIONER I LÖSNING



$$\frac{d[AB]}{dt} = k_d [A][B] - k_d' [AB] - k_a [AB] \stackrel{ss}{\approx} 0$$

$$[AB] = \frac{k_d [A][B]}{k_a + k_d'}$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_a [AB] = \underbrace{\frac{k_a k_d}{k_a + k_d'}}_{k_2} [A][B]$$

olika fall

i/. Diffusionskontrollerad reaktion, $k_d' \ll k_a$

$$k_2 \approx \frac{k_a k_d}{k_a} = k_d$$

ii/. Aktiveringskontrollerad reaktion, $k_d' \gg k_a$

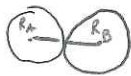
$$k_2 = \frac{k_a k_d}{k_d'} = k_a K, \quad K = \frac{[AB]}{[A][B]} = \frac{k_d}{k_d'}$$

Diffusions kontroll

$$k_d = 4\pi R^* D N_A$$

s. 667

$$R^* = R_A + R_B$$



$$D = D_A + D_B$$

om approximerar partiklarna som sfärer

$$D_i = \frac{k_B T}{6\pi \eta R_i}$$

η - viskositet hos lösningssmedlet

$$D = \frac{k_B T}{6\pi \eta} \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right)$$

$$k_d = 4\pi \frac{k_B T}{6\pi \eta} N_A (R_A + R_B) \left(\frac{1}{R_A} + \frac{1}{R_B} \right) =$$

$$= \frac{2 (k_B N_A) T}{3\eta} \left(1 + \frac{R_A}{R_B} + \frac{R_B}{R_A} + 1 \right) =$$

$$= \frac{2 RT}{3\eta} \left(2 + \frac{R_A}{R_B} + \frac{R_B}{R_A} \right) \approx \frac{8 RT}{3\eta} \quad (\text{om } R_A \approx R_B)$$

TRANSITION STATE THEORY (EYRING)

En statistisk teori för $k(T)$



"aktiverat komplex"

Reaktion eller ej avgörs här



$$K^\ddagger = \frac{(P_C^\ddagger / P^\circ)}{(P_A / P^\circ)(P_B / P^\circ)} = \frac{P_C^\ddagger P^\circ}{P_A P_B} = \left\{ \text{ideal gas } P_j = RT [j] \right\} =$$

$$= \frac{p^\ddagger}{RT} \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]}$$

$$[C^\ddagger] = \underbrace{\frac{RT}{p^\ddagger} K^\ddagger}_{K_c^\ddagger} [A][B]$$

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k^\ddagger [C^\ddagger] = \underbrace{K_c^\ddagger k^\ddagger}_{k_2(T)} [A][B]$$

$$K_c^\ddagger = \frac{RT}{p^\ddagger} K^\ddagger : K^\ddagger \text{ kan beräknas via tillståndssummor (kap 17)}$$

k^\ddagger : analysera rörelsen längs reaktionskoordinaten vid transition state

$$\Rightarrow k_2 = K \frac{k_B T}{h} \bar{K}_c^\ddagger$$

K : transmissionskoefficienten ($K=1$, vet ofta inget om den)
rörelsen längs reaktionskoordinaten saknas i \bar{K}_c^\ddagger

Termodynamisk formulering

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln \bar{K}^\ddagger \quad (\Delta G^\ddagger! \text{ alla för lata för att skriva})$$

$$\bar{K}^\ddagger = e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\bar{K}_c^\ddagger = \frac{RT}{p^\ddagger} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

$$\Delta G^\ddagger = \underbrace{\Delta H^\ddagger}_{\text{aktiveringsentalpi}} - T \underbrace{\Delta S^\ddagger}_{\text{aktiveringsentropi}}$$

$$k_2 = K \frac{k_B T}{h} \frac{RT}{P^\ddagger} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} e^{\Delta S^\ddagger/R}$$

$$k_2 = B(T) e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \propto T^2 e^{-\Delta H^\ddagger/RT}$$

$$\ln k_2 = C + 2 \ln T - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}$$

$$E_a = RT^2 \frac{d \ln k_2}{dT} = RT^2 \left(\frac{2}{T} + \frac{\Delta H^\ddagger}{RT^2} \right)$$

$$E_a = 2RT + \Delta H^\ddagger, \quad \Delta H^\ddagger = E_a - 2RT$$

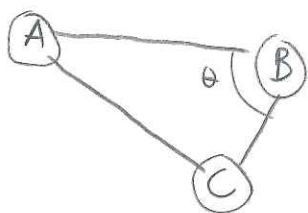
$$k_2 = \underbrace{e^2 B}_{A} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-E_a/RT} \quad \text{Arrheniusform}$$



Ovanligt stor entropiminskning motsvarar liten sterisk faktor, dvs stora steriska hinder

POTENTIALENERGI YTOR

ls. 681



$$V = V(R_{AB}, R_{BC}, R_{AC})$$

För att kunna plotta: fixera t.ex. $\theta = 180^\circ$



$$V = V(R_{AB}, R_{BC})$$

meningsfullt om $\theta = 180^\circ$ motsvarar en gynnsam reaktionsväg

MOLEKYL DYNAMIK

Lös Newtons ekvationer för atomerna!

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = m \frac{d^2 x}{dt^2}$$

$$F = - \frac{dV}{dx}$$

$V(x)$: potentiell energi

$$\frac{d^2 x_i}{dt^2} = - \frac{1}{m_i} \frac{\partial V}{\partial x_i}$$

Ger detaljerad information

Kan simulera experiment

⊖ $V(x)$ ofta osäker

Inga kvanteffekter

Relativt korta tidsförlopp

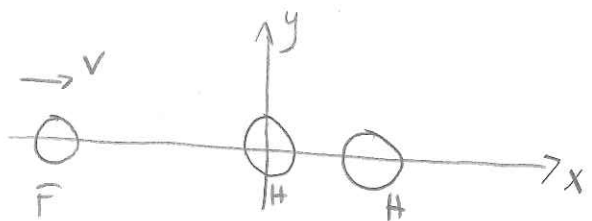
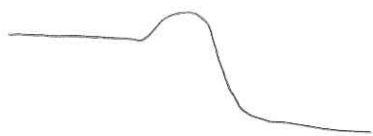
⊕ Enkelt! Generellt!

Kan simulera stora system

Ger ofta god förståelse

Mycket viktig metod inom fysik, kemi, biokemi
katalys, etc.

Ex



KVANTDYNAMIK

Tidsberoende Schrödinger ekvationen

$$i \hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

Formell lösning

$$\frac{d\Psi}{\Psi} = \frac{\hat{H}}{i\hbar} dt = -\frac{i\hat{H}}{\hbar} dt$$

$$\ln \frac{\Psi(t)}{\Psi(0)} = -\frac{i\hat{H}t}{\hbar}$$

$$\Psi(t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \Psi(0) \quad \text{Taylor!}$$

$$\Psi(t) = \left(1 - \frac{i\hat{H}t}{\hbar} + \dots \right) \Psi(0) = \Psi(0) - \frac{i\hat{H}t}{\hbar} \Psi(0) + \dots$$

Tidspropagering (princip)

Bonus:

Om $\Psi(0)$ är en egenfunktion: $\hat{H} \Psi = E \Psi$

$$\Psi(t) = \Psi(0) - \frac{i\hat{H}t}{\hbar} E \Psi(0) + \dots = \left(1 - \frac{iEt}{\hbar} + \dots \right) \Psi(0) =$$

$$= \underbrace{e^{-iEt/\hbar}}_{\substack{t\text{-beroende} \\ \text{faktorer}}} \underbrace{\Psi(0)}_{\substack{x\text{-beroende} \\ \text{tidsberoende}}}$$

$$|\Psi(t)|^2 = |\Psi(0)|^2 \quad \text{tidsberoende!} \quad \Psi(0): \text{stationärt tillstånd}$$