

Partiční funkce monoatomického ideálního plynu

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans} q_{elec} q_{nucl})^N}{N!}$$

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda}$$

$$q_{elec} = \omega_{e1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}} + \dots$$

$$q_{nucl} = \omega_{n1}$$

Pouze multiplikativní konstanta v Q
Ovlivní pouze S a A – konstanta
V řadě případů nemusíme uvažovat

$$\bar{E} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N, V} = \frac{3}{2} NkT + \frac{N \omega_{e2} \Delta \epsilon_{12} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}}}{q_{elec}} + \dots$$

$$\bar{p} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{NkT}{V}$$

Ideální plyn – dvouatomové molekuly

Mezimolekulové interakce mohou být zanedbány ($p < 1$ atmosféra, $T > 300$ K).

Ideální plyn – počet kvantových stavů výrazně větší než počet molekul:

$$q(V, T) = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elect} q_{nucl}$$

Úplný kvantově chemický popis příliš komplikovaný

Separace jednotlivých stupňů volnosti – tuhý rotor, harmonický oscilátor

Vzájemné ovlivňování jednotlivých stupňů volnosti se uvažuje dodatečně

Bornova-Oppenheimerova aproximace

Stacionární Schrödingerova rovnice: $u_j(r)$ - potenciál pro pohyb jader pro el. stav j

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}; \vec{R}) = E(\vec{R})\Psi(\vec{r}; \vec{R})$$

Pohyb dvou jader – separace na translční a vnitřní stupně volnosti

$$H = H_{trans} + H_{int} \longleftrightarrow \varepsilon = \varepsilon_{trans} + \varepsilon_{int} \longleftrightarrow q = q_{trans} q_{int}$$

Největší hustota stavů – translační partiční funkce:

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi(m_1 + m_2)kT}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda^3}$$

$$Q(N, V, T) = \frac{q_{trans}^N q_{int}^N}{N!}$$

Vibrační partiční funkce – harmonický oscilátor

$$\epsilon_n = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

$$\omega_n = 1$$

Degenerace vibračních hladin

Nulovou energii definuje jako $-D_e$

$$q_{vib}(T) = \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h\nu n} = \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}$$

$$\overline{E}_v = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} = Nk\Theta_v \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_v/T} - 1} \right)$$

$\Theta_v = h\nu / k$ Vibrační teplota – typicky 10^3 K – uvažujeme pouze první člen

Populace vibračních stavů:

$$f_n(T) = \frac{e^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{q_{vib}}$$

Frakce molekul ve vibračně vzbuzeném stavu:

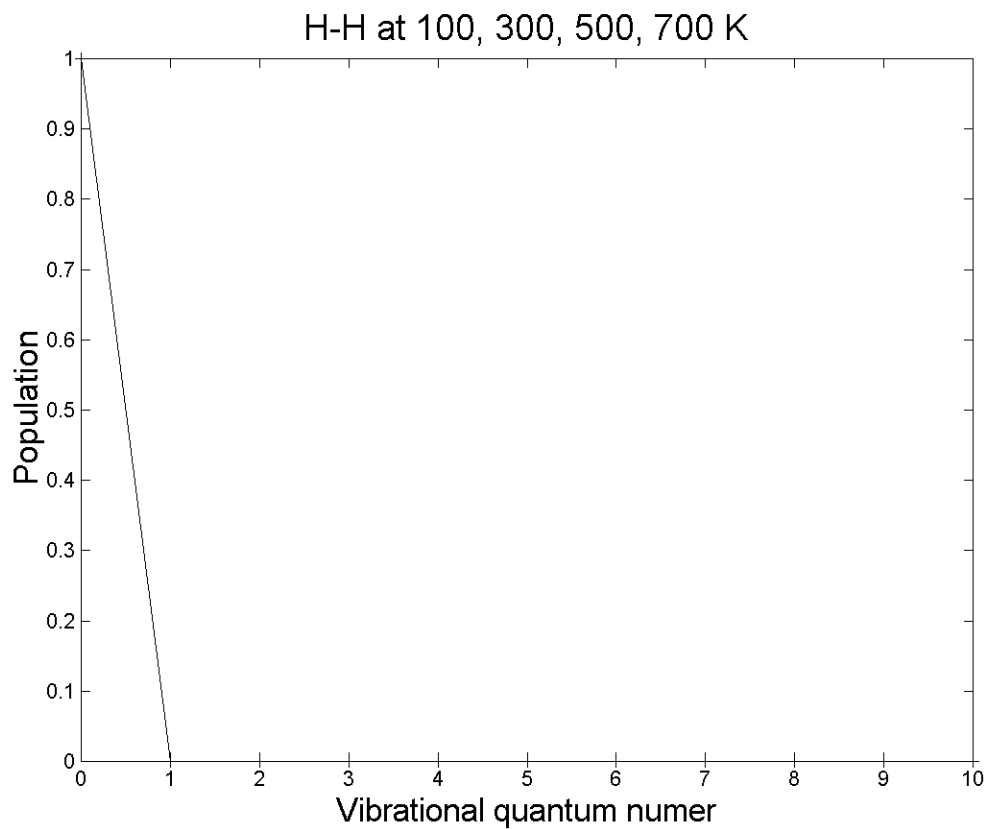
$$f_{n>0}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} f_n(T) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{e^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{q_{vib}} = 1 - f_0 = e^{-\beta h\nu} = e^{-\Theta_v/T}$$

H₂

$$\bar{\omega} = 4320 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Theta_v = 6215^\circ \text{K}$$

$$f_n(T) = \frac{e^{-\beta h \nu (n+1/2)}}{q_{vib}}$$



$$f_n(700\text{K})$$

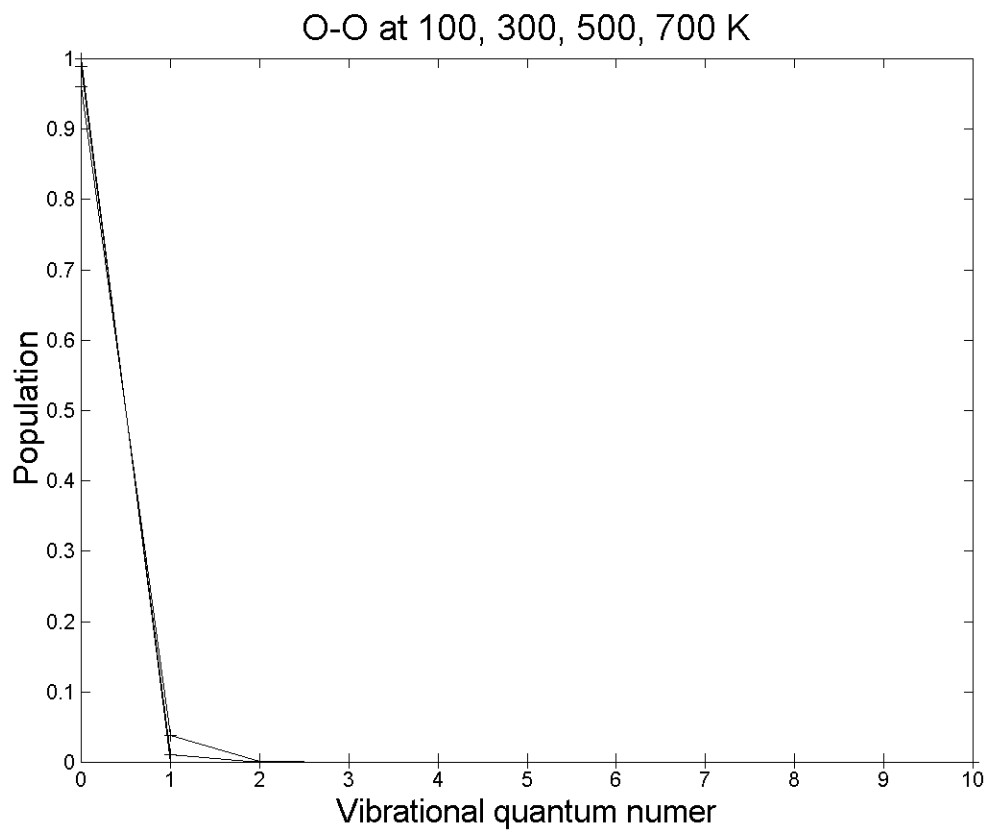
0.9999	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

O₂

$$\bar{\omega} = 1568 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Theta_v = 2256^\circ \text{K}$$

$$f_n(T) = \frac{e^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{q_{\text{vib}}}$$



$$f_n(700\text{K})$$

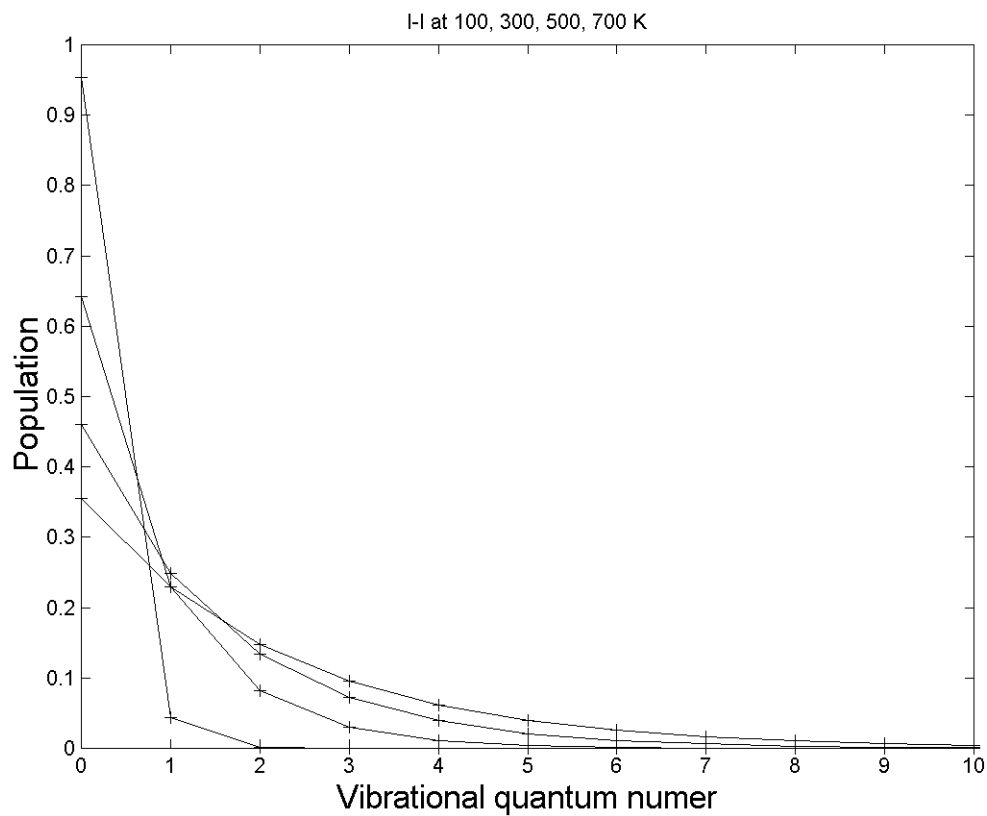
0.9601	0.0383	0.0015	0.0001	0.0000	0.0000	0.0000
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

I₂

$$\bar{\omega} = 214 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Theta_v = 308^\circ \text{K}$$

$$f_n(T) = \frac{e^{-\beta h\nu(n+1/2)}}{q_{vib}}$$



$$f_n(700\text{K})$$

0.3559	0.2292	0.1477	0.0951	0.0613	0.0395	0.0254	0.0164	0.0105	0.0068	0.0044
--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Molekula	El. stav	D ₀ kcal/mol	Freq. cm ⁻¹	Θ _v (K)	B cm ⁻¹	Θ _r (K)
H ₂	¹ Σ _g ⁺	103.2	4320	6215	59.3	85.3
I ₂	¹ Σ _g ⁺	35.6	214	308	0.0373	0.0537
Br ₂	¹ Σ _g ⁺	45.4	322	463	0.0809	0.116
N ₂	¹ Σ _g ⁺	225.1	2345	3374	2.001	2.88
NO	² Π _{1/2}	150.0	1890	2719	1.695	2.45
HCl	¹ Σ ⁺	102.2	2938	4227	10.44	15.02

Rotační partiční funkce – tuhý rotor

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

$$I = \mu r_e^2$$

$$\omega_J = 2J + 1 \quad \text{Degenerace rotačních hladin}$$

$$\nu = \frac{\varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I} (J+1)$$

$$\bar{\varepsilon}_J = \bar{B}J(J+1)$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \bar{B}J(J+1)}$$

$$\Theta_r = \frac{\bar{B}}{k} \quad \begin{array}{l} \text{Charakteristická teplota rotace} \\ \text{– typicky jednotky K – nelze zanedbat} \end{array}$$

Nelze najít, nahradí se integrací – není korektní pro velká J :

$$q_{rot}(T) = \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\Theta_r J(J+1)/T} d\{J(J+1)\} = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{8\pi^2 IkT}{h^2}$$

$$\Theta_r \ll T$$

Molekula	El. stav	D ₀ kcal/mol	Freq. cm ⁻¹	Θ _v (K)	B cm ⁻¹	Θ _r (K)
H ₂	¹ Σ _g ⁺	103.2	4320	6215	59.3	85.3
I ₂	¹ Σ _g ⁺	35.6	214	308	0.0373	0.0537
Br ₂	¹ Σ _g ⁺	45.4	322	463	0.0809	0.116
N ₂	¹ Σ _g ⁺	225.1	2345	3374	2.001	2.88
NO	² Π _{1/2}	150.0	1890	2719	1.695	2.45
HCl	¹ Σ ⁺	102.2	2938	4227	10.44	15.02

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta \bar{B}J(J+1)}$$

$$\Theta_r \ll T$$

$$q_{rot}(T) = 1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + 5e^{-6\Theta_r/T} + 7e^{-12\Theta_r/T}$$

$$\Theta_r > 0.7T$$

4 členy dostačující

Problematický případ – rotační energie příliš velké na integraci a sumaci nelze omezit na několik členů.

Euler-MacLaurin sumace:

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{T}{\Theta_r} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{T}{\Theta_r} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{T}{\Theta_r} \right)^3 + \dots \right\}$$

$$\Theta_r < T$$

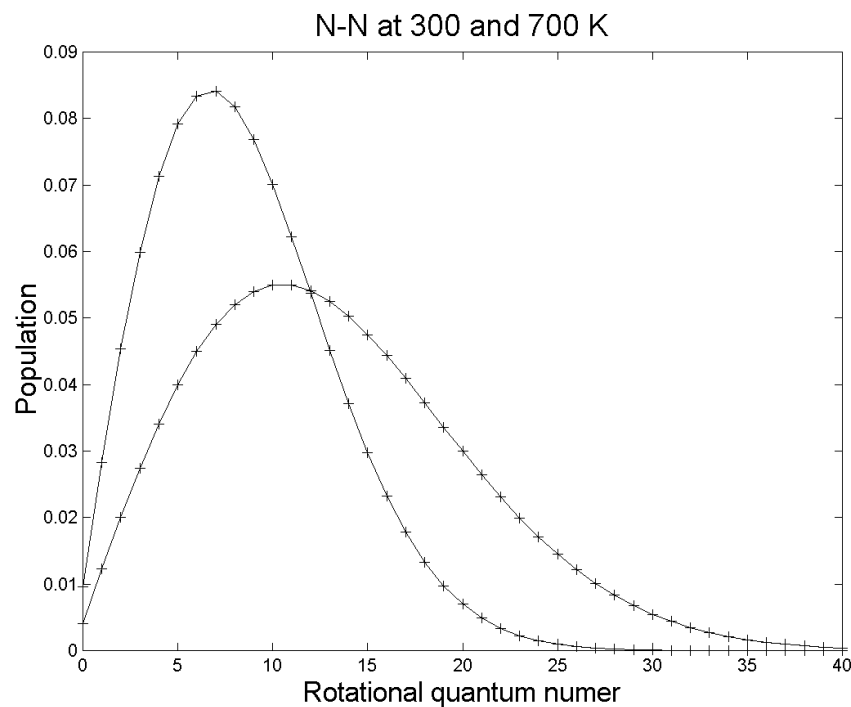
$$\Theta_r \ll T$$

$$\overline{E_J} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_J}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} = NkT$$

Frakce molekul v rotačně vzbuzených stavech:

$$\frac{N_J}{N} = \frac{(2J+1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T}}{q_{rot}(T)}$$

$$q_{rot}(T) = \frac{T}{\Theta_r}$$



$$\Theta_r = 2.88^\circ K$$

Symetrie vlnnové funkce – homonukleární dvouatomové molekuly

Celková vlnová funkce molekuly musí splňovat požadavky na symetrii při záměně nerozlišitelných jader.

- změna znaménka v případě poločíselných jaderných spinů

Záměna jader $\sim$ (1) inverze všech částic (el. + jádra)
(2) inverze elektronů zpět

$$\psi'_{total} = \psi_{trans} \psi_{vib} \psi_{rot} \psi_{elec}$$

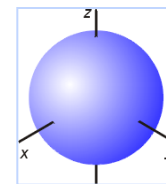
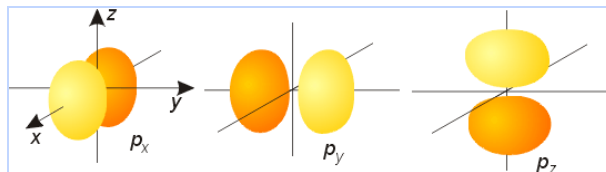
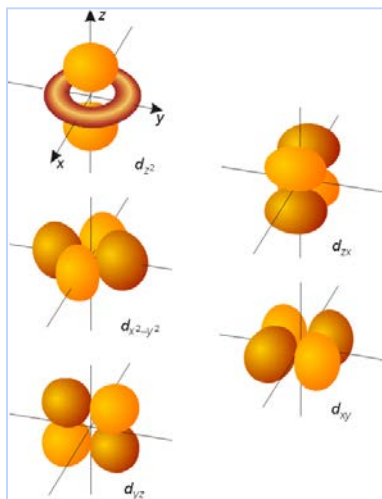
Symetrické funkce

Změna znaménka v případě „ungerade“ vl. fce
Closed-shell molekuly – žádná změna

Musí zajistit odpovídající vlastnosti

Vlastní funkce tuhého rotoru = angulární fce H atomu

ψ_{rot} – změnění znaménko pro lichá J



Molekula H_2 v základním elektronickém stavu – jádra se spinem $I = \frac{1}{2}$

Analogicky s vlnovou funkcí pro singlet a triplet:

Symetrické vlnové funkce

$$\alpha\alpha, \beta\beta, \frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta + \beta\alpha)$$

Statistická váha 3

Antisymetrická vlnová funkce

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\alpha\beta - \beta\alpha)$$

Statistická váha 1

Celková vlnová funkce musí být antisymetrická:

$\Rightarrow$ Rotační stavy se sudým J – spolu s antisymetrickou spinovou (jadernou) funkcí

$\Rightarrow$ Rotační stavy s lichým J – spolu se symetrickou spinovou funkcí

Ortho-vodík (paralelní jaderný spin) vs. Para-vodík (opačné spiny jader)

Dvouatomové molekuly obecně

Jádro se spinem I - $2I + 1$ spinových s

Homonukleární dvouatomová molekula:

$(2I+1)(2I)/2$ - antisymetrických ja

$(2I+1)(I+1)$ - symetrických

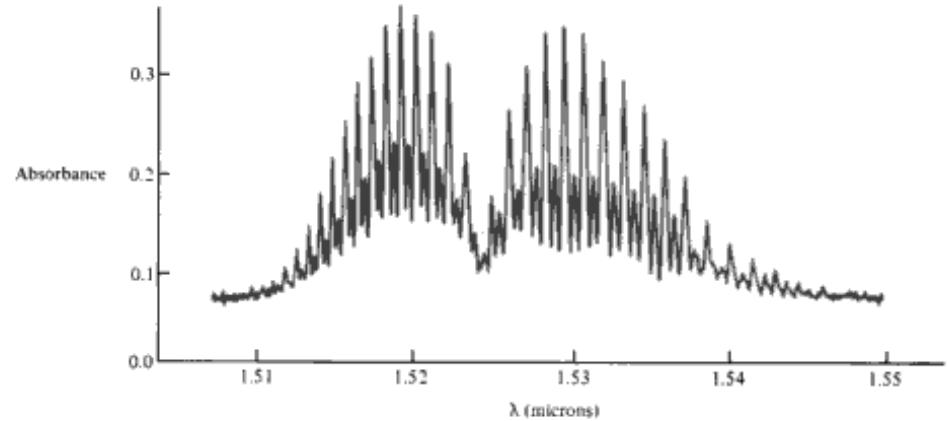


Figure 6-7. The vibration-rotation spectrum of acetylene. This represents one vibrational line. The alternation in the intensity of the lines is due to the statistical weights of the rotational levels. (From L. W. Richards, *J. Chem. Ed.*, **43**, p. 645, 1966.)

Shrnutí pro základní elektronický stav symetrický vůči inverzi

Poločíselný jaderný spin

$I(2I+1)$ antisymetrické funkce spolu se sudými J

$(I+1)(2I+1)$ symetrické funkce spolu s lichými J

Celočíselný jaderný spin

$I(2I+1)$ antisymetrické funkce spolu s lichými J

$(I+1)(2I+1)$ symetrické funkce spolu se sudými J

Platí i pro ostatní lineární molekuly se středem inverze

Shrnutí pro základní elektronický stav symetrický vůči inverzi

Poločíselný jaderný spin

$I(2I+1)$ antisymetrické funkce spolu se sudými J

$(I+1)(2I+1)$ symetrické funkce spolu s lichými J

Celočíselný jaderný spin

$I(2I+1)$ antisymetrické funkce spolu s lichými J

$(I+1)(2I+1)$ symetrické funkce spolu se sudými J

Rotační a jadernou partiční funkci nelze rozdělit

Molekuly s celočíselným jaderným spinem

$$q_{\text{rot,nucl}}(T) = (I+1)(2I+1) \sum_{J_{\text{even}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T} + I(2I+1) \sum_{J_{\text{odd}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T}$$

Molekuly s poločíselným jaderným spinem

$$q_{\text{rot,nucl}}(T) = I(2I+1) \sum_{J_{\text{even}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T} + (I+1)(2I+1) \sum_{J_{\text{odd}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T}$$

$$\Theta_r \ll T$$

Zjednodušení

$$\sum_{J_{\text{even}}} \approx \sum_{J_{\text{odd}}} \approx \frac{1}{2} \sum_J \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T} dJ = \frac{T}{2\Theta_r}$$

$$q_{\text{rot,nucl}}(T) = \frac{(2I+1)^2 T}{2\Theta_r}$$

$$q_{\text{nucl}}(T) = (2I+1)^2$$

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{2\Theta_r}$$

„Symmetry number“ - 1 pro heteronukleární molekuly
2 pro homonukleární

$$\Theta_r \ll T$$

H_2 $I = 1/2$, Σ_g^+

$$q_{\text{rot,nucl}}(T) = I(2I+1) \sum_{J_{\text{even}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T} + (I+1)(2I+1) \sum_{J_{\text{odd}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T}$$

$$q_{\text{rot,nucl}}(T) = \sum_{J_{\text{even}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T} + 3 \sum_{J_{\text{odd}}} (2J+1) e^{-\Theta_r J(J+1)/T}$$

para

ortho

Molekula	El. stav	B cm^{-1}	Θ_r (K)
H_2	$1\Sigma_g^+$	59.3	85.3

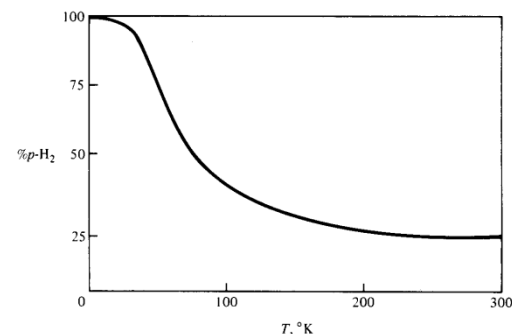


Figure 6-8. The percentage of para-hydrogen in an equilibrium mixture as a function of temperature.

Vyšší než teplota varu
Řešení numericky - MATLAB

Celková partiční funkce dvouatomové molekuly:

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \omega_e e^{D_e/kT}$$

$$\Theta_r \ll T$$

Jednoduché modely

$$\frac{E}{NkT} = \frac{5}{2} + \frac{h\nu}{2kT} + \frac{h\nu/kT}{e^{h\nu/kT} - 1} - \frac{D_e}{kT}$$

Vylepšení:

Anharmonický popis vibrací

Centrifugální distorze

Rotačně vibrační vazba

$$\epsilon_{vr} = (n + \frac{1}{2})h\nu + \bar{B}J(J+1) - x_e(n + \frac{1}{2})^2 h\nu - \bar{D}J^2(J+1)^2 - \alpha(n + \frac{1}{2})J(J+1)$$

$$q(V, T) = q_{rr} q_{ho} q_{corr}$$

$$q_{corr} = 1 + \frac{2kT}{\bar{B}} \left(\frac{\bar{D}}{\bar{B}} \right) + \frac{1}{e^{\beta h\nu} - 1} \left(\frac{\alpha}{\bar{B}} \right) + \frac{2\beta h\nu}{(e^{\beta h\nu} - 1)^2} x_e$$

Popřípadě korekce
Vyšších řádů

Molekuly s nízkoležícími elektronickými stavy (radikály)
Zahrnutí více stavů do elektronické partiční funkce

Molekuly s jiným než Σ základním elektronickým stavem
Elektronické a rotační angulární momenty nejsou nezávislé

$q_{el,r}$

Ideální plyn – víceatomové molekuly

Mezimolekulové interakce mohou být zanedbány ($p < 1$ atmosféra, $T > 300$ K).

Ideální plyn – počet kvantových stavů výrazně větší než počet molekul:

$$q(V, T) = q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec} q_{nucl}$$

Separace jednotlivých stupňů volnosti – tuhý rotor, harmonický oscilátor

Pohyb jader – separace na translční a vnitřní stupně volnosti

$$H = H_{trans} + H_{int} \longleftrightarrow \epsilon = \epsilon_{trans} + \epsilon_{int} \longleftrightarrow q = q_{trans} q_{int}$$

Rozdělení $3n$ stupňů volnosti

Největší hustota stavů – translační partiční funkce:

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda}$$

$$q_{elec} = \omega_{e1} e^{D_e/kT} + \dots$$

$$q_{nucl} = 1$$

$$Q(N, V, T) = \frac{q_{trans}^N q_{int}^N}{N!}$$

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans} q_{rot} q_{vib} q_{elec} q_{nucl})^N}{N!}$$

Vibrační partiční funkce – harmonický oscilátor

$$\varepsilon = \sum_{j=1}^{\alpha} h\nu_j \left(n_j + \frac{1}{2} \right)$$

$$\nu_j = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k_j}{\mu_j} \right)^{1/2}$$

Nulovou energii definuje jako $-D_e$ - disociace na jednotlivé atomy

$$q_{vib}(T) = \prod_{j=1}^{\alpha} \frac{e^{-\Theta_{vj}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{vj}/T}}$$

$$\overline{E}_v = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_v}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk \sum_{j=1}^{\alpha} \left(\frac{\Theta_{vj}}{2} + \frac{\Theta_{vj} e^{-\Theta_{vj}/T}}{1 - e^{-\Theta_{vj}/T}} \right)$$

$$\Theta_{vj} = \frac{h\nu_j}{k}$$

Vibrační teplota

Rotační partiční funkce – tuhý rotor

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

$$I = \sum_{j=1}^n m_j d_j^2$$

$$\omega_J = 2J + 1 \quad \text{Degenerace rotačních hladin}$$

$$\nu = \frac{\varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J}{h} = \frac{h}{4\pi^2 I} (J+1)$$

$$\bar{\varepsilon}_J = \bar{B}J(J+1)$$

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 Ic}$$

$$q_{rot}(T) = \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

$$\Theta_r = \frac{\bar{B}}{k} \quad \text{Charakteristická teplota rotace} \\ \text{– typicky jednotky K – nelze zanedbat}$$

$$\Theta_r \ll T$$

Lineární polyatomická molekula

Nelineární molekuly

3 rotační momenty hybnosti definované principálními (hlavními) rotačními osami:

$$\begin{aligned} I_{xx} &= \sum_{j=1}^n m_j \left[(y_j - y_{cm})^2 + (z_j - z_{cm})^2 \right] \\ \dots \\ I_{xy} &= \sum_{j=1}^n m_j \left[(x_j - x_{cm})(y_j - y_{cm}) \right] = 0 \\ \dots \end{aligned}$$

3 rotační konstanty:

$$\overline{A} = \frac{h}{8\pi I_A c}$$

$$\overline{B} = \frac{h}{8\pi I_B c}$$

$$\overline{C} = \frac{h}{8\pi I_C c}$$

3 rotační teploty

Symetrické číslo – počet „rozlišitelných“ způsobů kolika může molekula být zobrazena sama na sebe: $\text{H}_2\text{O} - 2$, $\text{NH}_3 - 3$, $\text{CH}_4 - 12$, $\text{C}_6\text{H}_6 - 12$
Symetrie: identita + počet rotačních prvků symetrie grupy

Character table for D_{6h} point group

	E	2C ₆	2C ₃	C ₂	3C' ₂	3C'' ₂	i	2S ₃	2S ₆	σ _h	3σ _d	3σ _v	Linear, rotations	Quadratic
A _{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x ² +y ² , z ²
A _{2g}	1	1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	R _z	
B _{1g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
B _{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1		
E _{1g}	2	1	-1	-2	0	0	2	1	-1	-2	0	0	(R _x , R _y)	(xz, yz)
E _{2g}	2	-1	-1	2	0	0	2	-1	-1	2	0	0		(x ² -y ² , xy)
A _{1u}	1	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1		
A _{2u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B _{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1		
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1		
E _{1u}	2	1	-1	-2	0	0	-2	-1	1	2	0	0	(x, y)	
E _{2u}	2	-1	-1	2	0	0	-2	1	1	-2	0	0		

Character table for C_{6v} point group

	E	2C ₆ (z)	2C ₃ (z)	C ₂ (z)	3σ _v	3σ _d	linear, rotations	quadratic
A ₁	1	1	1	1	1	1	z	x ² +y ² , z ²
A ₂	1	1	1	1	-1	-1	R _z	
B ₁	1	-1	1	-1	1	-1		
B ₂	1	-1	1	-1	-1	1		
E ₁	2	1	-1	-2	0	0	(x, y) (R _x , R _y)	(xz, yz)
E ₂	2	-1	-1	2	0	0		(x ² -y ² , xy)

$$I_A = I_B = I_C$$

Spherical top

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

$$\omega_J = (2J+1)^2$$

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty (2J+1)^2 e^{-J(J+1)\hbar^2/2IkT} dJ \approx \frac{1}{\sigma} \int_0^\infty 4J^2 e^{-J(J+1)\hbar^2/2IkT} dJ = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

$$\Theta_r \ll T$$

$$I_A = I_B \neq I_C$$

Symmetric top

Dvě rotační kvantová čísla J a K

$$\varepsilon_{JK} = \frac{\hbar^2}{2} \left\{ \frac{J(J+1)}{I_A} + K^2 \left(\frac{1}{I_C} - \frac{1}{I_A} \right) \right\}$$

$$\omega_{JK} = (2J+1)$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\alpha_A J(J+1)} \sum_{K=-J}^J e^{-(\alpha_C - \alpha_A) K^2}$$

$$\alpha_X = \frac{\hbar^2}{2I_X kT}$$



$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right) \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{1/2}$$

$$I_A \neq I_B \neq I_C$$

Asymmetric top

3 rotační kvantová čísla

3 rotační teploty

Kvantově chemické řešení – numerické
=> Řeší se klasicky:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{8\pi^2 I_A kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_B kT}{h^2} \right)^{1/2} \left(\frac{8\pi^2 I_C kT}{h^2} \right)^{1/2}$$

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2}$$

Bráněná rotace („hindered rotation“)

$$V_0 \ll kT$$

$$V_0 \gg kT$$

$$V_0 \sim kT$$



$$-\frac{\hbar^2}{2I_r} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\phi) \psi = \varepsilon \psi$$

Tabeluje se.

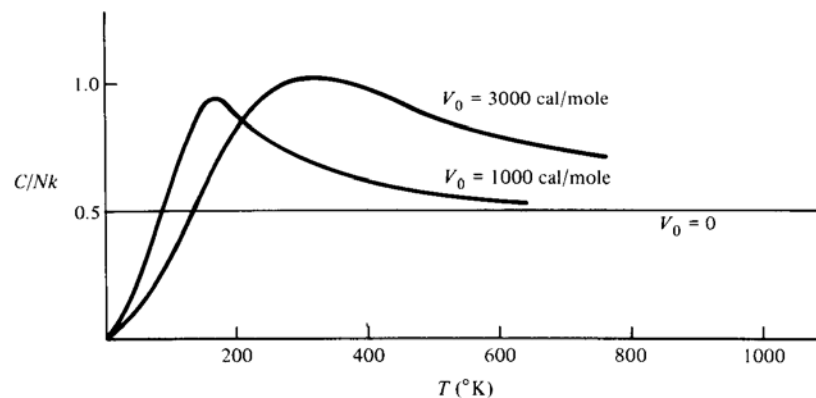


Figure 8-2. The contribution of internal rotation to the heat capacity as a function of barrier height V_0 .

Partiční funkce pro nelineární polyatomickou molekulu:

$$q = \left(\frac{2\pi M k T}{h^2} \right)^{3/2} V \cdot \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \cdot \left\{ \prod_{j=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_{vj}/2T}}{(1 - e^{-\Theta_{vj}/T})} \right\} \omega_{e1} e^{D_e/kT}$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{3}{2} + \frac{3}{2} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left(\frac{\Theta_{vj}}{2T} + \frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} \right) - \frac{D_e}{kT}$$

$$-\frac{A}{NkT} = \ln \left[\frac{2\pi M k T}{h^2} \right]^{3/2} \frac{V}{N} + \ln \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} - \sum_{j=1}^{3n-6} \left[\frac{\Theta_{vj}}{2T} + \ln(1 - e^{-\Theta_{vj}/T}) \right] + \frac{D_e}{kT} + \ln \omega_{e1}$$

$$\frac{S}{Nk} = \ln \left[\frac{2\pi M k T}{h^2} \right]^{3/2} \frac{V}{N} + \ln \frac{\pi^{1/2} e^{3/2}}{\sigma} \left(\frac{T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} + \sum_{j=1}^{3n-6} \left[\frac{\Theta_{vj}/T}{e^{\Theta_{vj}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_{vj}/T}) \right] + \ln \omega_{e1}$$

Chemická rovnováha

Reakce v plynné fázi, jednotlivé složky se chovají ideálně



Helmholtzova volná energie systému:

$$dA = -SdT - pdV + \sum_j \mu_j dN_j$$

Reakce v uzavřeném objemu za konstantní teploty:

$$(dN_j = \nu_j d\lambda)$$

$$dA = \sum_j \mu_j dN_j = \left(\sum_j \mu_j \nu_j \right) d\lambda$$

V rovnováze musí platit:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial \lambda} \right)_{T,V} = 0$$

Podmínka chemické rovnováhy:

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

Partiční funkce směsi ideálních plynů
 jednotlivé složky jsou rozlišitelné
 partiční funkce je produktem partičních funkcí jednotlivých složek

$$Q(N_A, N_B, N_C, N_D, V, T) =$$

$$= Q(N_A, V, T) Q(N_B, V, T) Q(N_C, V, T) Q(N_D, V, T) = \frac{q_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \frac{q_B(V, T)^{N_B}}{N_B!} \frac{q_C(V, T)^{N_C}}{N_C!} \frac{q_D(V, T)^{N_D}}{N_D!}$$

Chemický potenciál složky (kanonický soubor):
 Nezávisí na ostatních složkách (ideální plyn)

$$\mu_A = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{N_j, V, T} = -kT \ln \frac{q_A(V, T)}{N_A}$$

$$\sum_j \nu_j \mu_j = \nu_C \mu_C + \nu_D \mu_D - \nu_A \mu_A - \nu_B \mu_B = 0$$

$$\frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} = \frac{q_C^{\nu_C} q_D^{\nu_D}}{q_A^{\nu_A} q_B^{\nu_B}}$$

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{8\pi^2 IkT}{\sigma h^2} \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \omega_e e^{D_e/kT}$$

V ideálním plynu vystupuje V pouze v q_{trans}
 Můžeme q vydělit V

$$K_c(T) = \frac{\rho_C^{\nu_C} \rho_D^{\nu_D}}{\rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B}} = \frac{(q_C/V)^{\nu_C} (q_D/V)^{\nu_D}}{(q_A/V)^{\nu_A} (q_B/V)^{\nu_B}}$$

$$K_c(T) = \frac{\rho_C^{\nu_C} \rho_D^{\nu_D}}{\rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B}} = \frac{(q_C/V)^{\nu_C} (q_D/V)^{\nu_D}}{(q_A/V)^{\nu_A} (q_B/V)^{\nu_B}}$$



Pro ideální plyn platí

$$p_j = \rho_j kT$$

$$K_p(T) = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = (kT)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} K_c(T)$$

#p MP2/cc-pVTZ opt freq scfcon=8

-- Stationary point found.

! Optimized Parameters !
! (Angstroms and Degrees) !

! Name	Definition	Value	Derivative Info.	!
! R1	R(1,2)	0.9592	-DE/DX = -0.0001	!
! R2	R(1,3)	0.9592	-DE/DX = -0.0001	!
! A1	A(2,1,3)	103.5235	-DE/DX = 0.0	!

Input orientation:

Center Number	Atomic Number	Atomic Type	Coordinates (Angstroms)		
			X	Y	Z
1	8	0	0.024785	0.000000	0.019715
2	1	0	0.020402	0.000000	0.978914
3	1	0	0.958414	0.000000	-0.200328

Full mass-weighted force constant matrix:

Low frequencies --- 0.0003 0.0008 0.0016 44.0112 46.2876 47.4959

Low frequencies --- 1652.3657 3853.5637 3973.9265

Diagonal vibrational polarizability:

0.0000000 0.0940684 0.6462884

Harmonic frequencies (cm⁻¹), IR intensities (KM/Mole), Raman scattering activities (A⁴/AMU), depolarization ratios for plane and unpolarized incident light, reduced masses (AMU), force constants (mDyne/A), and normal coordinates:

	1	2	3
	A1	A1	B2
Frequencies --	1652.3657	3853.5637	3973.9265
Red. masses --	1.0826	1.0452	1.0809
Frc consts --	1.7415	9.1451	10.0570
IR Inten --	64.5165	5.7300	55.2014
Atom AN	X Y Z	X Y Z	X Y Z
1 8	0.00 0.00 0.07	0.00 0.00 0.05	0.00 0.07 0.00
2 1	0.00 -0.43 -0.56	0.00 0.58 -0.40	0.00 -0.55 0.44
3 1	0.00 0.43 -0.56	0.00 -0.58 -0.40	0.00 -0.55 -0.44

- Thermochemistry -

Temperature 298.150 Kelvin. Pressure 1.00000 Atm.

Atom 1 has atomic number 8 and mass 15.99491

Atom 2 has atomic number 1 and mass 1.00783

Atom 3 has atomic number 1 and mass 1.00783

Molecular mass: 18.01056 amu.

Principal axes and moments of inertia in atomic units:

	1	2	3
EIGENVALUES --	2.25311	4.08574	6.33884
X	0.00000	0.00000	1.00000
Y	1.00000	0.00000	0.00000
Z	0.00000	1.00000	0.00000

This molecule is an asymmetric top.

Rotational symmetry number 2.

Rotational temperatures (Kelvin) 38.44197 21.19907 13.66398

Rotational constants (GHZ): 801.00156 441.71740 284.71146

Zero-point vibrational energy 56702.1 (Joules/Mol)

13.55213 (Kcal/Mol)

Vibrational temperatures: 2377.38 5544.41 5717.59
(Kelvin)

Zero-point correction=	0.021597 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.024432
Thermal correction to Enthalpy=	0.025376
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.003957
Sum of electronic and zero-point Energies=	-76.297061
Sum of electronic and thermal Energies=	-76.294226
Sum of electronic and thermal Enthalpies=	-76.293282
Sum of electronic and thermal Free Energies=	-76.314701

	E (Thermal) KCal/Mol	CV Cal/Mol-Kelvin	S Cal/Mol-Kelvin
Total	15.331	6.005	45.080
Electronic	0.000	0.000	0.000
Translational	0.889	2.981	34.608
Rotational	0.889	2.981	10.466
Vibrational	13.554	0.044	0.006

	Q	Log10(Q)	Ln(Q)
Total Bot	0.151346D-01	-1.820029	-4.190771
Total V=0	0.129940D+09	8.113743	18.682584
Vib (Bot)	0.116514D-09	-9.933622	-22.873011
Vib (V=0)	0.100034D+01	0.000150	0.000344
Electronic	0.100000D+01	0.000000	0.000000
Translational	0.300432D+07	6.477746	14.915562
Rotational	0.432362D+02	1.635847	3.766678

$$K_c(T) = \frac{\rho_C^{\nu_C} \rho_D^{\nu_D}}{\rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B}} = \frac{(q_C/V)^{\nu_C} (q_D/V)^{\nu_D}}{(q_A/V)^{\nu_A} (q_B/V)^{\nu_B}}$$

↓

$$K_p(T) = \frac{p_C^{\nu_C} p_D^{\nu_D}}{p_A^{\nu_A} p_B^{\nu_B}} = (kT)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} K_c(T)$$

$$K_c(T) = \frac{\rho_C^{\nu_C} \rho_D^{\nu_D}}{\rho_A^{\nu_A} \rho_B^{\nu_B}} = \frac{(q_C/V)^{\nu_C} (q_D/V)^{\nu_D}}{(q_A/V)^{\nu_A} (q_B/V)^{\nu_B}}$$

Partiční funkce monoatomického ideálního plynu Celková partiční funkce dvouatomové molekuly:

$$Q(N, V, T) = \frac{(q_{trans} q_{elec})^N}{N!}$$

$$q_{trans}(V, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda}$$

$$q_{elect} = \omega_{e1} + \omega_{e2} e^{-\beta \Delta \epsilon_{12}} + \dots$$

$$q(V, T) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{8\pi^2 I kT}{\sigma h^2} \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}} \omega_{e1} e^{D_e/kT}$$

Table 6-1. Molecular constants for several diatomic molecules*

molecule	electronic state	$\bar{\omega}$ (cm ⁻¹)	Θ_v (°K)	$\bar{B}$ (cm ⁻¹)	Θ_r (°K)	$k \times 10^{-5}$ (dynes/cm)	D_0 (kcal/mole)
H ₂	¹ Σ _g ⁺	4320	6215	59.3	85.3	5.5	103.2
D ₂	¹ Σ _g ⁺	3054	4394	29.9	42.7	5.5	104.6
Cl ₂	¹ Σ _g ⁺	561	808	0.244	0.351	3.2	57.1
Br ₂	¹ Σ _g ⁺	322	463	0.0809	0.116	2.4	45.4
I ₂	¹ Σ _g ⁺	214	308	0.0373	0.0537	1.7	35.6
O ₂	³ Σ _g ⁻	1568	2256	1.437	2.07	11.6	118.0
N ₂	¹ Σ _g ⁺	2345	3374	2.001	2.88	22.6	225.1
CO	¹ Σ ⁺	2157	3103	1.925	2.77	18.7	255.8
NO	² Π _{1/2}	1890	2719	1.695	2.45	15.7	150.0
HCl	¹ Σ ⁺	2938	4227	10.44	15.02	4.9	102.2
HBr	¹ Σ ⁺	2640	3787	8.36	12.02	3.9	82.4
HI	¹ Σ ⁺	2270	3266	6.46	9.06	3.0	70.5
Na ₂	¹ Σ _g ⁺	159	229	0.154	0.221	0.17	17.3
K ₂	¹ Σ _g ⁺	92.3	133	0.0561	0.081	0.10	11.8

* These parameters were obtained from a variety of sources and do not necessarily represent the most accurate values since they are obtained under the rigid rotor-harmonic oscillator approximation.