

# Mathematik in der Chemie

Gerhard Taubmann, Institut für Theoretische Chemie

## 3 Hauptfächer der Chemie

- Organische Chemie

Chemie des Kohlenstoffs: Beschreibung der belebten Natur

- Anorganische Chemie

Chemie der anderen Elemente: Beschreibung der unbelebten Natur

- Physikalische Chemie

Anwendung der (Experimental)**physik** auf die Chemie: Beschreibung der physikalischen Eigenschaften von Substanzen und ihren Reaktionen

# Durchführung einer Reaktion

Oxidation von Ethylalkohol zu Acetaldehyd

( Ethanol zu Ethanal )



- Wieviele Gramm Ethylalkohol werden z. B. für einen Liter Sauerstoff benötigt? (Ansatz)
- Wo liegt das Gleichgewicht der Reaktion? (Thermodynamik)
- Wie schnell verläuft die Reaktion? (Kinetik)

## Ansatz

Elementare Rechnung: **Dreisatz** (Atomgewichte, ideales Gasgesetz)

## Gleichgewicht

**Massenwirkungsgesetz** (mathematisch einfach):

$$K = \frac{[\text{CH}_3 - \text{CHO}]^2 [\text{H}_2\text{O}]^2}{[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}]^2 [\text{O}_2]}$$

$[\mathcal{A}]$ : Konzentration von  $\mathcal{A}$

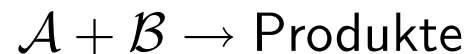
Verständnis und Herleitung: Thermodynamik

Sie erfordert die **Differentialrechnung von mehreren Veränderlichen**.

(z. B. Druck ( $p$ ) und Temperatur ( $T$ ))

# Kinetik

Sie beschreibt die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen.



Häufig findet man Geschwindigkeitsgesetze der Form:

$$-\frac{d[\mathcal{A}]}{dt} = k [\mathcal{A}]^n [\mathcal{B}]^m$$

$k, n, m = \text{const.}$   $n, m$  sind oft natürliche Zahlen (bzw. Null)

$$-\frac{d[\mathcal{A}]}{dt} : \text{Reaktionsgeschwindigkeit}$$

Im Geschwindigkeitsgesetz tritt neben der gesuchten Größe  $[\mathcal{A}]$  auch ihre **Ableitung** auf: **Differentialgleichung**

Die Kinetik der Oxidation von Ethanol ist von großer praktischer Bedeutung.

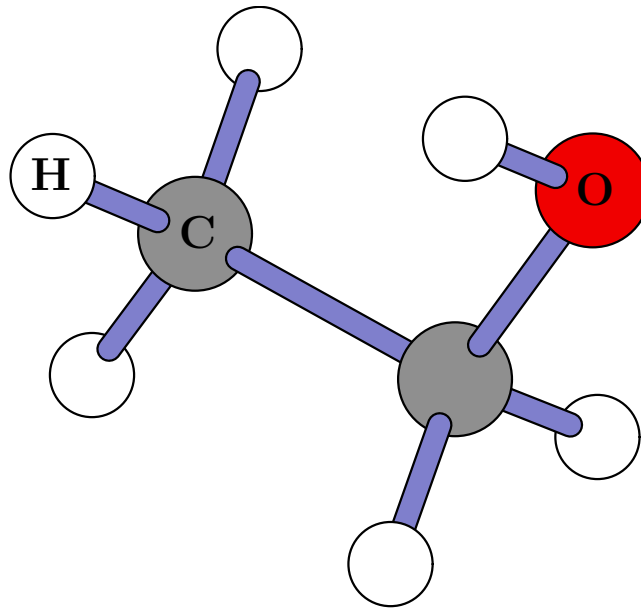
Im Menschen gilt:

$$-\frac{d[\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}]}{dt} = k \approx 0,1 \frac{\text{‰}}{\text{h}}$$

Pro Stunde werden ca. 0,1 ‰ Blutalkohol abgebaut.

# Räumliche Struktur eines Moleküls

Z. B. Ethanol



Beschreibung der räumlichen Struktur von Molekülen durch **Vektorrechnung**

# Berechnung der Eigenschaften von Molekülen

Theoretische Chemie: Anwendung der Methoden der theoretischen Physik auf chemische Fragestellungen

Hier: Quantenmechanik

Lösung der Schrödinger-Gleichung

Bsp.: H-Atom (ein Elektron bewegt sich um Proton)

$$-\frac{h^2}{8\pi^2m} \left( \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e_0^2}{r} \psi = E \psi$$

Partielle Differentialgleichung, aus der man  $E$  und  $\psi$  erhält.

$E$ : Energie

$\psi$ : Wellenfunktion

## Bedeutung der Wellenfunktion $\psi$

Wir betrachten ein kleines Volumen  $\Delta V(\vec{r}_0)$  um den Punkt  $\vec{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ . Die Wahrscheinlichkeit  $w$ , das Elektron in  $\Delta V(\vec{r}_0)$  zu finden, ist:

$$w = |\psi(\vec{r}_0)|^2 \Delta V$$

$|\psi(\vec{r}_0)|^2$  ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte, denn die Wahrscheinlichkeit  $w$  erhält man erst durch Multiplikation mit dem Volumen  $\Delta V$ .

Die Wellenfunktionen  $\psi$  des H-Atoms sind Ihnen als Kugeln und “Keulen” etc. bekannt (“Orbitale”).



## Wahrscheinlichkeitsrechnung

Außerdem “verstecken” sich in der Quantenmechanik noch

**komplexe Zahlen** (“Wurzeln aus negativen Zahlen”) und  
**lineare Algebra** (z. B. Auflösung linearer Gleichungssysteme)

Die Schrödinger–Gleichung des H–Atoms kann man exakt lösen, bei den anderen Atomen und bei Molekülen verwendet man den Computer. Hierzu benützt man fertige Programme.

Es ist aber nützlich, zumindest eine ungefähre Vorstellung davon zu haben, was dabei im Rechner passiert.

Die Programme, z. B. Gaussian 03, sind sehr umfangreich.

Cite this work as:

Gaussian 03, Revision B.04,

M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople,  
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

# Berechnung der Struktur eines Moleküls

Die Kerne sind viel schwerer als die Elektronen.

(Proton : Elektron  $\approx$  1836:1)

$\Rightarrow$  Die Kerne sind viel langsamer als die Elektronen.

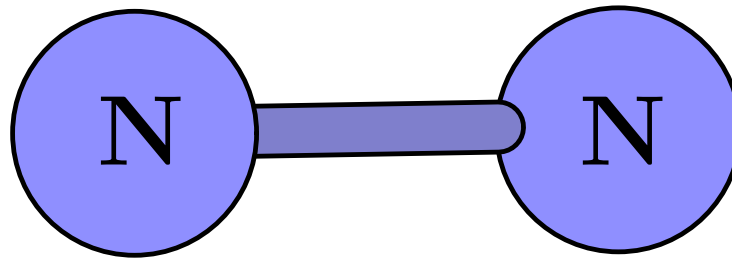
Näherung: Man hält die Kerne fest und rechnet nur mit den Elektronen.  
Für jede Lage der Kerne erhält man eine Energie.

Stabiles Molekül: Kernanordnung (“Atom”-Anordnung) mit minimaler Energie.

Um ein Molekül zu berechnen, startet man mit einer “vernünftigen” Geometrie und sucht das nächstgelegene Minimum.

Ein- und Ausgabe oft über ein graphisches Interface  
sowie Analyse von Bindungslängen und Bindungswinkeln

## Struktur des $\text{N}_2$ -Moleküls



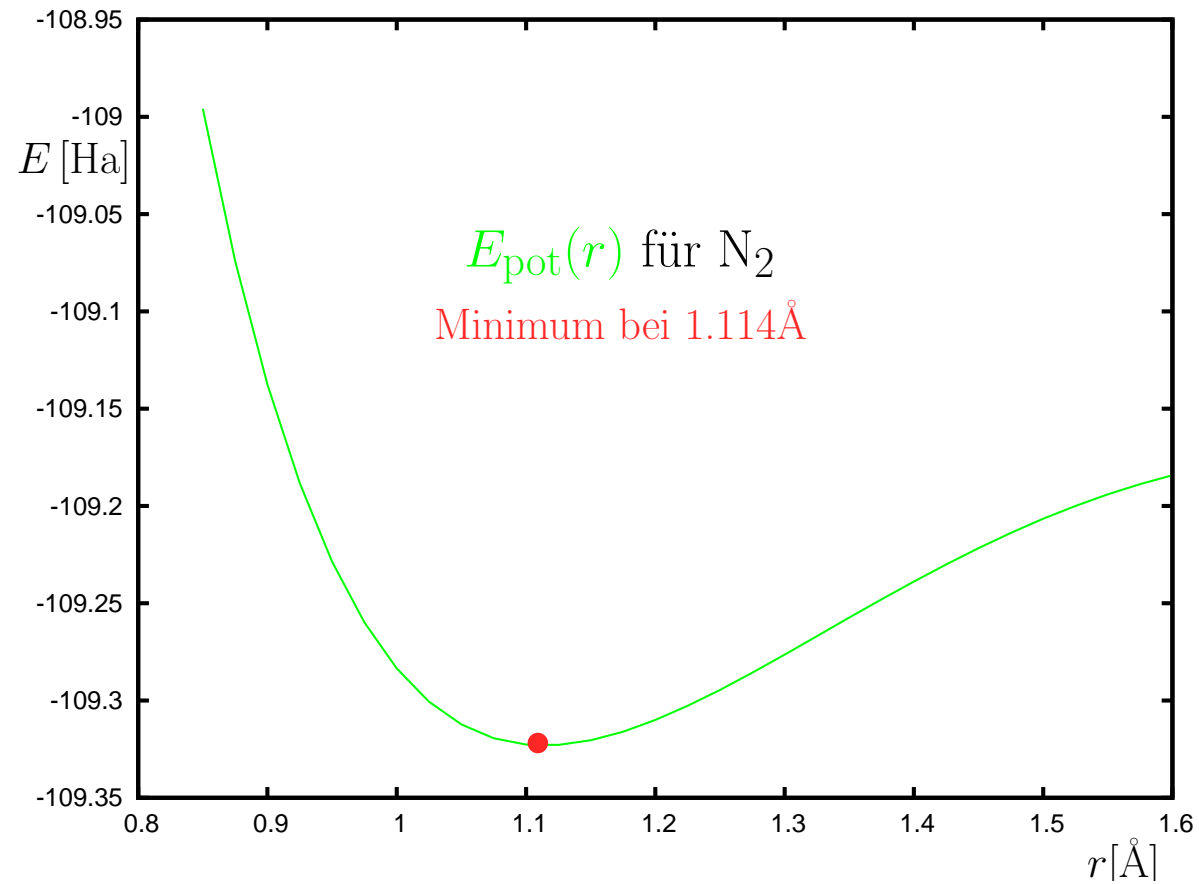
$$l = 1,114\text{\AA}$$

Ist das die ganze Wahrheit?

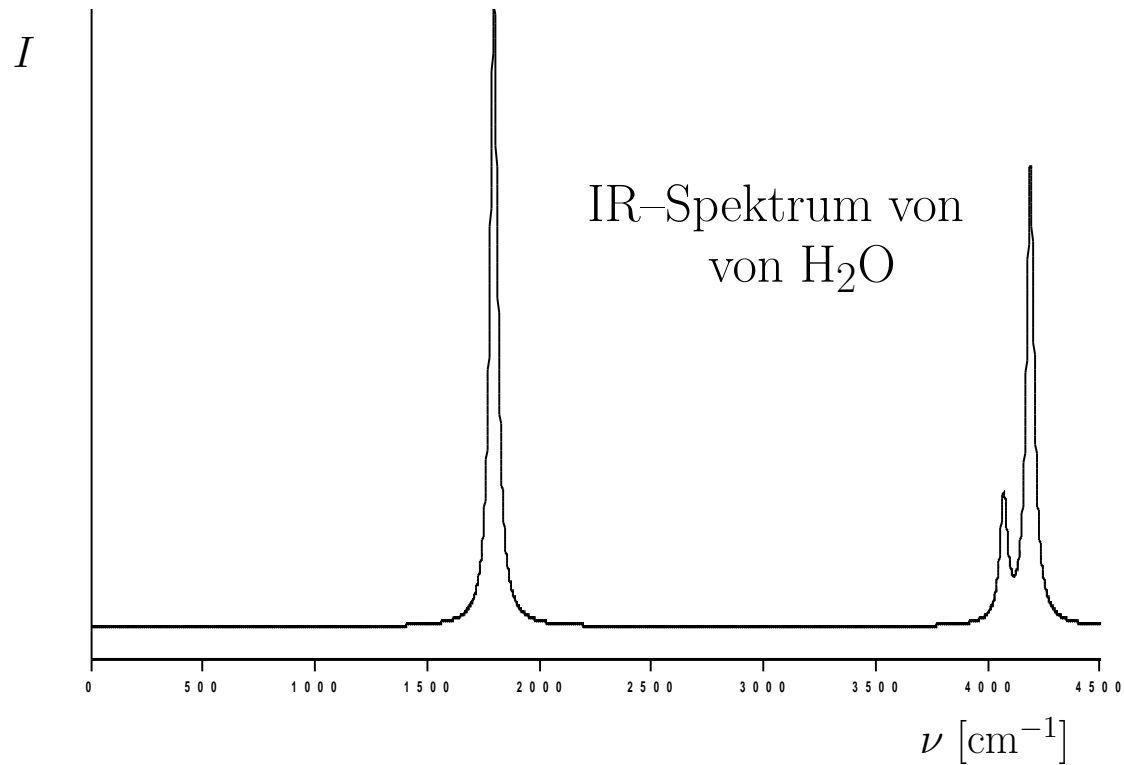
Darf man sich das  $\text{N}_2$ -Molekül als “Hantel” vorstellen?

# Nein!

Besser: Zwei durch eine Feder verbundene Massen: Moleküle schwingen



# Infrarotspektren



Die Intensität ist proportional der Fläche unter dem Peak.

⇒ **Integralrechnung**

# Messung eines Infrarotspektrums

- (Infrarot)–Licht mit sich ändernder Frequenz  $\nu$  einstrahlen und jeweils die Absorption  $I$  messen:  $I(\nu)$
- “Weißes” Licht einstrahlen, das alle Frequenzen enthält. Alle Schwingungen werden gleichzeitig angeregt. Man muß sie “herausrechnen”: **Fourier–Transformation**

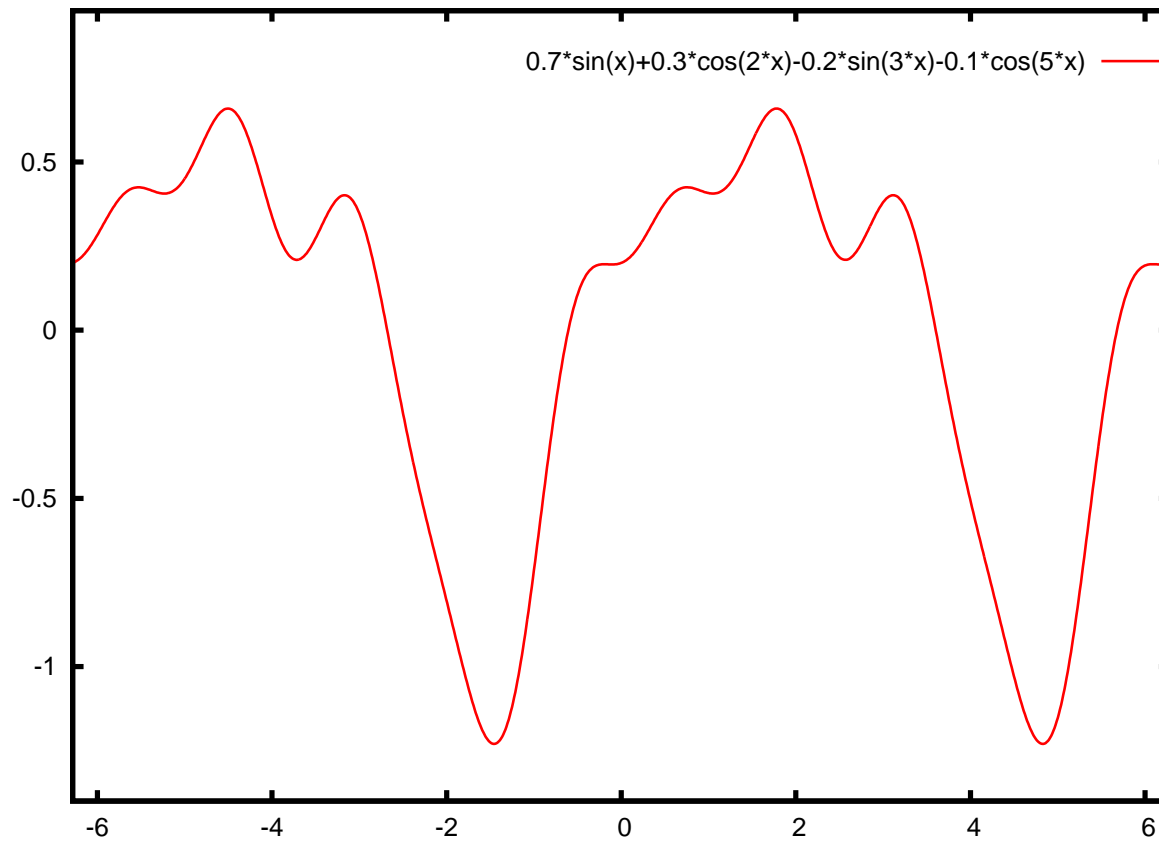
## Ein mechanisches Beispiel

Wir betrachten die Schwingungen eines klapprigen Autos.

- Man fährt immer schneller und beobachtet, wo es klappert:
  - 20 km/h: Der ganze Wagen schaukelt leicht.
  - 40 km/h: Der Kofferraumdeckel klappert.
  - 80 km/h: Der Rückspiegel wackelt.
  - usw.
  - 140 km/h: Das Auto fällt auseinander. (Dissoziation)
- Man tritt heftig gegen den Wagen und alles wackelt und klappert. Jetzt muß man die Bewegung des gesamten Autos analysieren. Ein Tritt enthält alle Frequenzen.



Eine Summe von trigonometrischen Funktionen kann ziemlich kompliziert aussehen.



Eine (fast) beliebige periodische Funktion  $f(t)$  kann als **Reihe** von Sinus- und Cosinus-Funktionen von immer höherer Frequenz geschrieben werden.  
(**trigonometrische Reihe, Fourier-Reihe**)

$$\begin{aligned} f(t) &= a_0 + a_1 \cos(t) + a_2 \cos(2t) + a_3 \cos(3t) + \dots \\ &\quad + b_1 \sin(t) + b_2 \sin(2t) + b_3 \sin(3t) + \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos(nt) + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin(nt) \end{aligned}$$

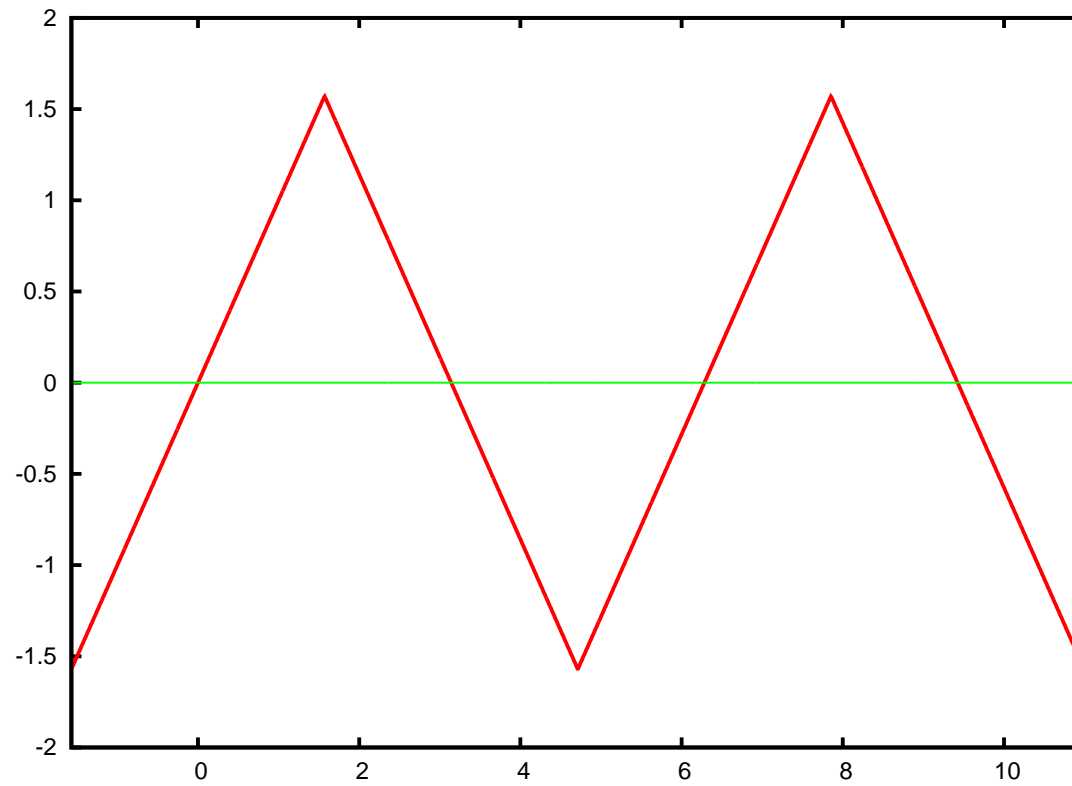
$f(t)$  hat die Periode  $2\pi$ .

Die Koeffizienten  $a_0, a_1, \dots, b_1, \dots$  werden durch Integration berechnet.

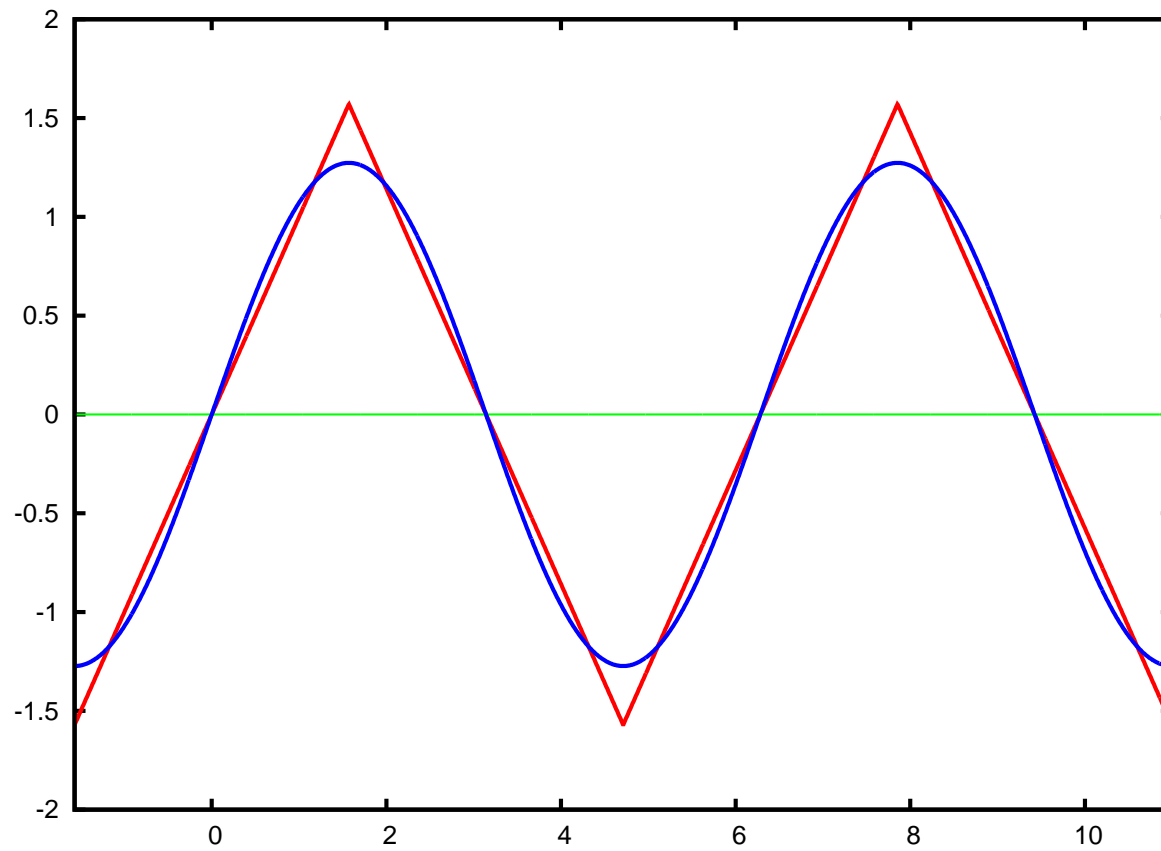
Für eine nicht periodische Funktion gehen die Summen in Integrale über:

**Fourier-Transformation**

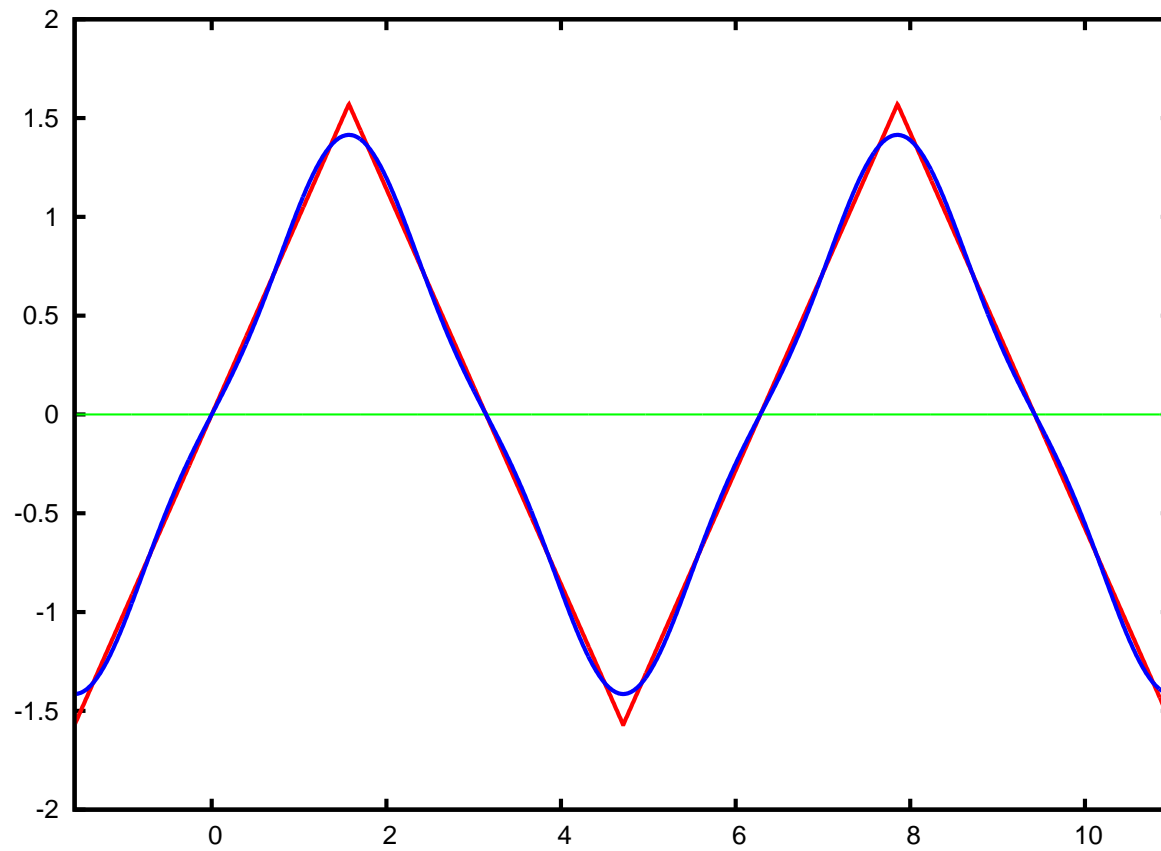
# Beispiel für eine Fourier-Reihe: Dreiecks-Funktion



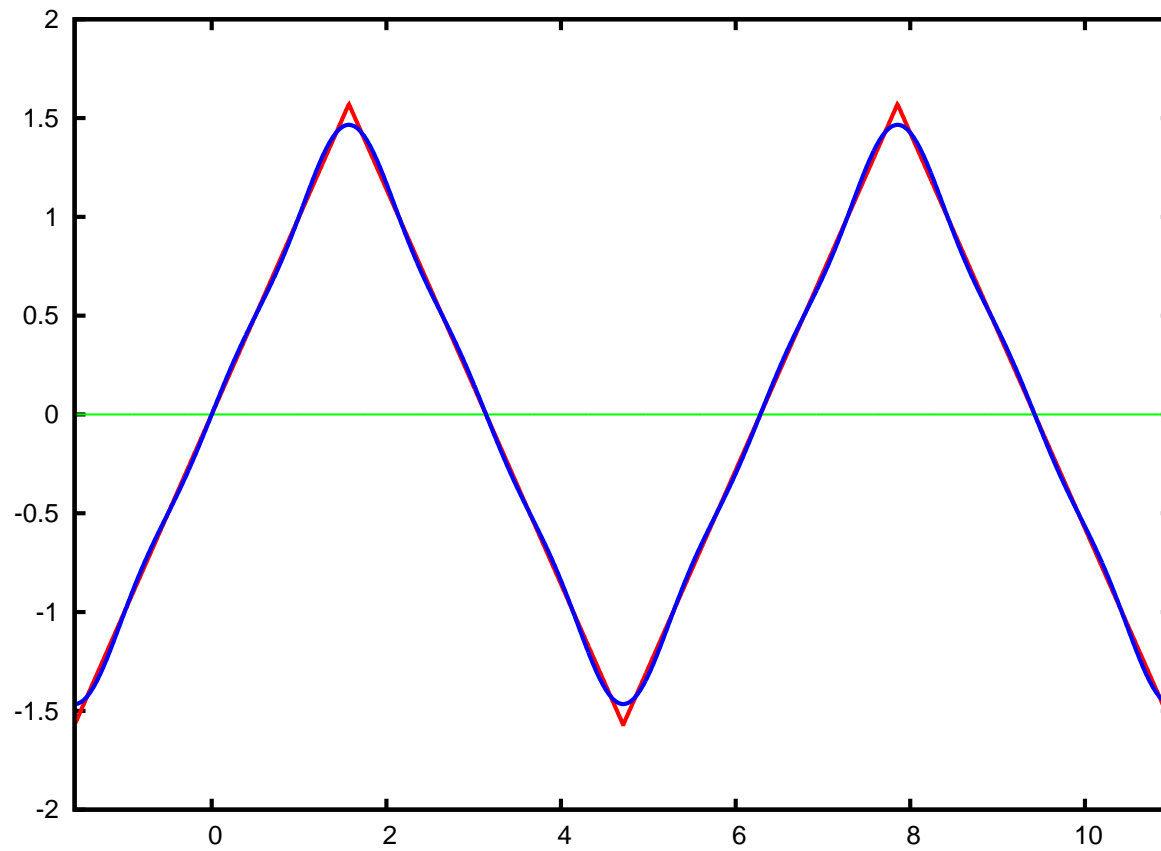
# Dreiecks-Funktion bis $n = 1$



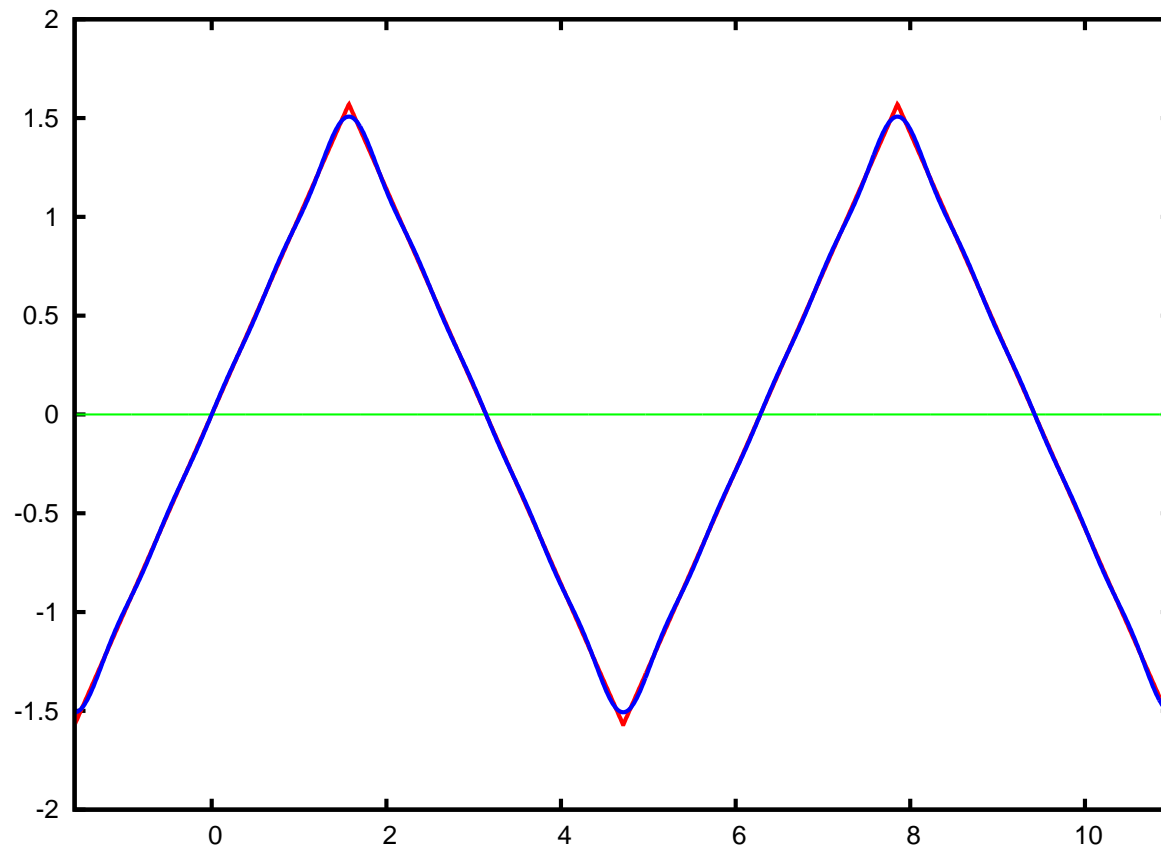
# Dreiecks-Funktion bis $n = 3$



# Dreiecks-Funktion bis $n = 5$



# Dreiecks-Funktion bis $n = 9$



## Periodizität in mehr als einer Dimension

Es gibt auch Systeme mit einer Periodizität in mehreren Dimensionen.



Kristalle sind in drei Dimensionen periodisch und können durch dreidimensionale **Fourier-Reihen** beschrieben werden.



- Mathematik ist nicht im Zentrum der Chemie.
- Sie kommt aber an vielen Stellen vor.
- Sie sollten ungefähr wissen, was passiert.  
Das müssen Sie lernen und üben.
- Besondere Begabung für Mathematik ist nicht nötig,  
aber stetige Mitarbeit.

**Lassen Sie sich nicht einschüchtern!**