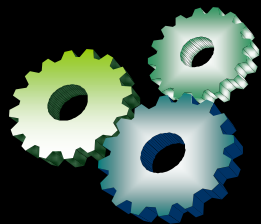


Wykład z Chemii Fizycznej



Część 1

Wprowadzenie i pojęcia podstawowe

1. Przedmiot i zadania chemii fizycznej
2. Chemia Fizyczna jako nauka eksperymentalna
3. Uzupełnienie z matematyki

Katedra i Zakład Chemii Fizycznej
Collegium Medicum w Bydgoszczy
Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu
Prof. dr hab. n.chem Piotr Cysewski,
piotr.cysewski@cm.umk.pl
www.chemfiz.cm.umk.pl/dydaktyka

Przedmiot i zadania chemii fizycznej

Nazwę swą Chemia Fizyczna zyskała w XIX wieku, kiedy to zaczęto do chemii przykładąć rygory (i metodykę) fizyki. Przemiany fizyczne i chemiczne materii (bez wyróżniania jej rodzaju) i związane z nimi przepływy energii.

Zadania chemii Fizycznej:

Jakościowa oraz ilościowa charakterystyka podstawowych praw rządzących organizacją cząsteczek oraz atomów w struktury makroskopowe takie jak:

- układy homogeniczne oraz heterogeniczne w stanach skupienia:
gazowym, ciekłym lub w postaci ciała stałego
- układy i agregaty układów:
żele, membrany, chromosomy, komórki, organizmy

Metoda fenomenologiczna

Matematyczno-fizyczna: tworzenie modeli teoretycznych w oparciu o obserwacje doświadczalne. Formułowanie hipotez, teorii oraz praw

pomiar → interpretacja → obliczenia (analiza)



Przedmiot i zadania chemii fizycznej

Model teoretyczny - pewien założony mechanizm zjawiska lub obraz i zespół właściwości obiektu, najczęściej uproszczony, starający się zawrzeć najistotniejsze jego cechy.

Hipoteza jest pewne założenie dotyczące istoty badanego zjawiska, właściwie próba odgadnięcia modelu w oparciu o znane dotąd znane pojęcia i prawa.

Teoria nazywamy hipotezę zweryfikowaną w wyniku dalszych badań, gdy zyskuje ona potwierdzenie i stosuje się do większej liczby przypadków (obiektów, zjawisk), często pokrewnych.

Prawo natury (prawo fizykochemiczne) to jasno sformułowany fragment teorii dotyczący jednego konkretnego zjawiska, czyli powiązania między różnymi, obserwowalnymi wielkościami uwikłanymi w to zjawisko.

Sformułowanie werbalne:

Prawo Boyle'a-Mariotte'a: W stałej temperaturze, objętość gazu zmienia się odwrotnie proporcjonalnie do jego ciśnienia.

Sformułowanie matematyczne:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

Pomiar fizykochemiczny

Precyzja i dokładność

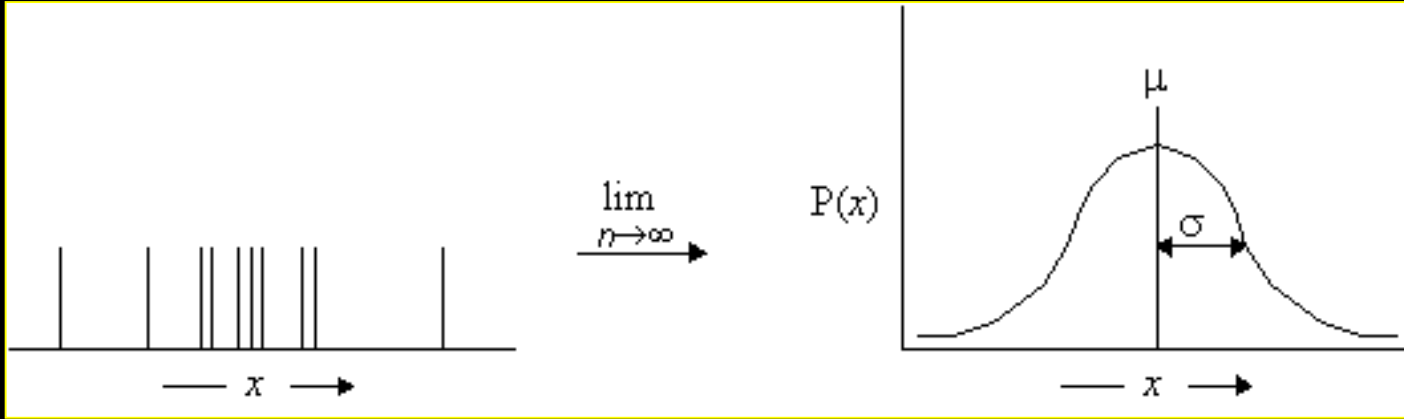
Nieprecyzyjny i niedokładny



Precyzyjny, lecz niedokładny

Dystrybucja błędów - Funkcja rozkładu błędów

Powtarzanie doświadczeń prowadzi do serii pomiarów zgrupowanych względem wartości średniej z charakterystyczną wartością rozkładu (odchylenie standardowe).



Rozkład normalny jest opisywany za pomocą wartości średniej μ i odchylenia standardowego σ .
Przykładowa interpretacja:
68% powierzchni pod krzywą Gaussa znajduje się w przedziale $\pm 1\sigma$; natomiast 95% w przedziale $\pm 2\sigma$.

Rozkład normalny - rozkład Gaussa

$$p(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{- (x - \mu)^2 / 2\sigma^2}$$

Prawdopodobieństwo, że pomiar wielkości x będzie różnił się od wartości pewnej o wartości równą odchyleniu standardowemu

$$\mu = E(X)$$

Wartość oczekiwana

uśredniona wartość przyjmowana przez zmienną losową.

$$\sigma = \sqrt{V(X)}$$

Wariancja - charakteryzuje rozrzut wartości zmiennej losowej; jest to średnia z kwadratu odchylenia zmiennej X od wartości średniej

rozkład dyskretny

$$V(X) = \sum_{i=1}^{\infty} \left[x_i - E(X) \right]^2 p_i$$
$$E(X) = \sum_{i=1}^{\infty} x_i p_i$$

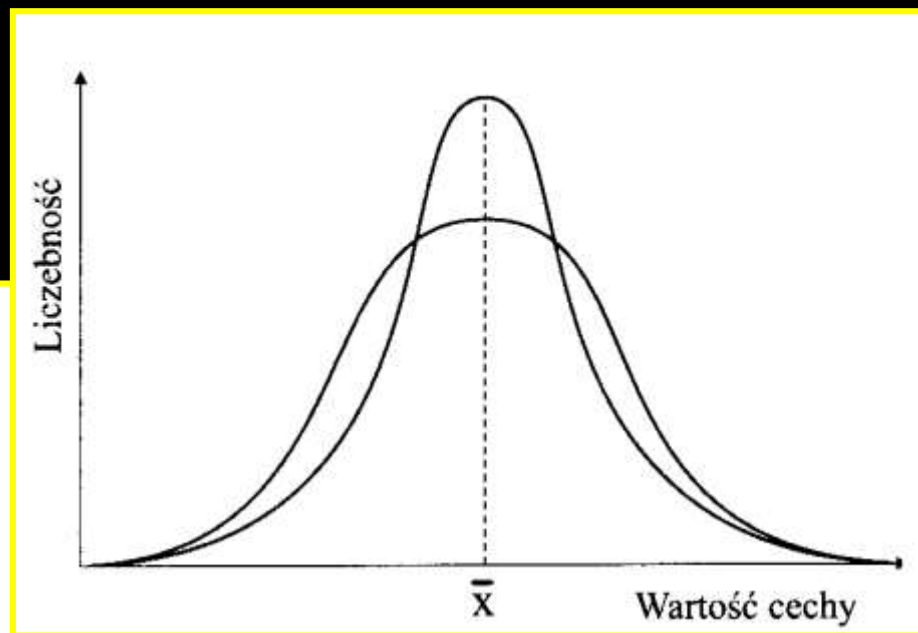
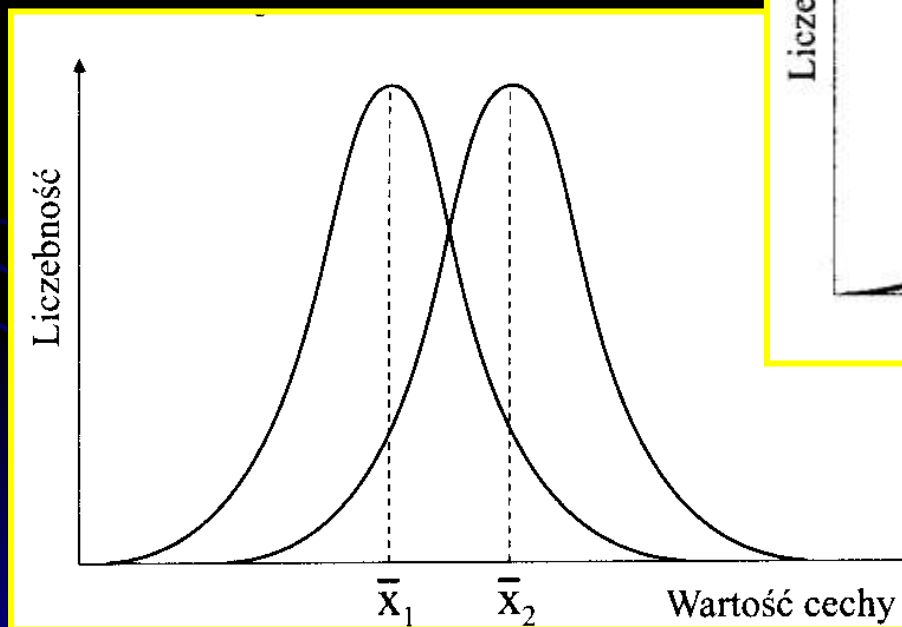
rozkład ciągły

$$V(X) = \int_D \left[x - E(X) \right]^2 \cdot f(x) dx.$$
$$E(X) = \int_D x f(x) dx$$

Interpretacja krzywej Gaussa

Rozkłady z tą samą średnią, ale o różnych odchyleniach standardowych

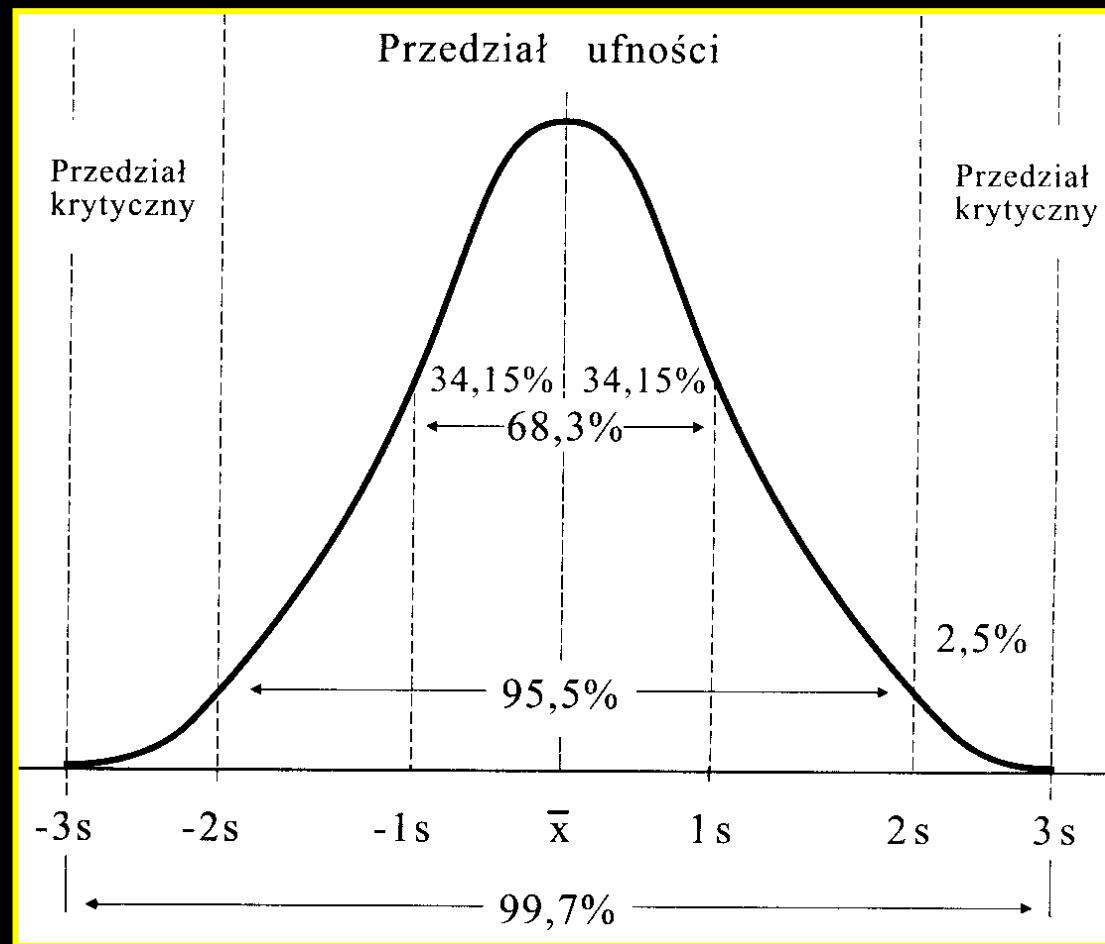
Rozkłady o różnych średnich, ale o tym samym odchyleniu standardowym



Przykład:

Na podstawie pewnych wyników (np. poziomu składników krwi) lekarz ma dokonać rozróżnienia między stanem zdrowia a choroby. Diagnostyka powinna polegać na odniesieniu do „normalnego” składnika chemicznego tj. rozkładem tego wskaźnika u osób zdrowych. Wyniki oddalone od wartości średniej więcej niż **dwa odchylenia standardowe**, a **mniej niż trzy**, znajdujące się w przedziałach krytycznych należy uważać za istotnie różne od spodziewanych wyników. Wówczas ryzyko błędu stanowi 5%. Wyniki oddalone od średniej mniej niż jedno odchylenie standardowe są w granicach dopuszczalnego błędu przypadkowego i należy uznać je za wyniki wiarygodne (prawidłowe).

Określenie błędu przypadkowe odbywa się na podstawie wartości odchylenia standardowego.



Opracowanie statystyczne wyników - błędy pomiarów bezpośrednich

$$d = x_{rzecz} - x_{zmierz}$$

Błąd bezwzględny
wyrażany w jednostkach
wielkości mierzonej

$$\delta = \frac{d}{x_{zmierz}}$$

Błąd względny
wyrażany w procentach lub
jako liczba niemianowana

Błędy przypadkowe - wynikają z losowych fluktuacji warunków pomiarowych. Podlegają rozkładowi normalnemu (w nielicznych przypadkach możliwe są inne rozkłady błędu). Są naturalnym składnikiem mierzonych wielkości a oszacowaniem ich wielkości i ich wpływem na wynik analizy zajmują się metody statystyczne.

Błędy skrajne - błędy przypadkowe o bardzo dużych wartościach i bardzo małym prawdopodobieństwie wystąpienia. Ponieważ mogą wpłynąć w sposób istotny na wartość średnią wyniku powinny być odrzucane przy interpretacji przy pomocy odpowiednich testów statystycznych (np. test Deana-Dixona).

Błędy grube - błędy o bardzo dużych wartościach spowodowane czynnikiem ludzkim. Ponieważ podobnie jak błędy skrajne mogą wpłynąć w sposób istotny na wartość średnią wyniku powinny być odrzucane przy interpretacji przy pomocy testów statystycznych (np. test Deana-Dixona).

Błędy systematyczne - błędy powodujące systematyczne odchylenie wartości średniej od wartości rzeczywistej. Wyróżnia się błędy systematyczne proporcjonalne (o wielkości proporcjonalnej do mierzonej wielkości) i stałe (ich wielkość nie zależy od wielkości mierzonej). Wynikają z czynników aparaturowych, ludzkich lub odczynnikowych. Eliminowane są w procesie kalibracji.

Kumulacja błędów

Dodawanie i odejmowanie

Błąd bezwzględny sumy lub różnicy dwóch wielkości fizycznych jest równy sumie błędów bezwzględnych popełnionych przy ich pomiarze:

$$d_{x \pm y} = d_x \pm d_y$$

Błąd względny

$$\delta_{x \pm y} = \frac{d_x + d_y}{|x \pm y|}$$

Błąd odchylenia kwadratowego jest sumowany z kwadratem:

$$\sigma_{x \pm y} = \sqrt{\sigma_x^2 + \sigma_y^2}$$

Mnożenie i dzielenie

Błąd bezwzględny iloczynu lub ilorazu wartości dwóch wielkości zmierzonych bezpośrednio. Mnożąc przez liczbę

$$d_{kx} = kd_x$$

Mnożąc wartości prze siebie

$$d_{x \cdot y} = |y| \cdot d_x + |x| \cdot d_y$$

Dzieląc wartości przez siebie

$$d_{x/y} = \left| \frac{1}{y} \right| \cdot d_x + \left| \frac{1}{x} \right| \cdot d_y$$

Błąd względny iloczynu lub ilorazu:

$$\delta_{x \cdot y} = \sqrt{\delta_x^2 \bar{x}^2 + \delta_y^2 \bar{y}^2}$$

$$\delta_{x/y} = \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \sqrt{\frac{\delta_x^2}{\bar{x}^2} + \frac{\delta_y^2}{\bar{y}^2}}$$

Notacja wielkości obarczonej błędem

$$x = \mu \pm \sigma$$

np.: 1.7 ± 0.2 m oznacza średnią wartość 1.7, odchylenie standardowe 0.2, a precyzja wynosi 0.1

Błędy pomiarowe oblicza się z dokładnością (liczba cyfr znaczących) wyznaczoną przez urządzenie pomiarowe zaokrąglając w górę.

Cyfry znaczące:

123,456 6

123,4500 7

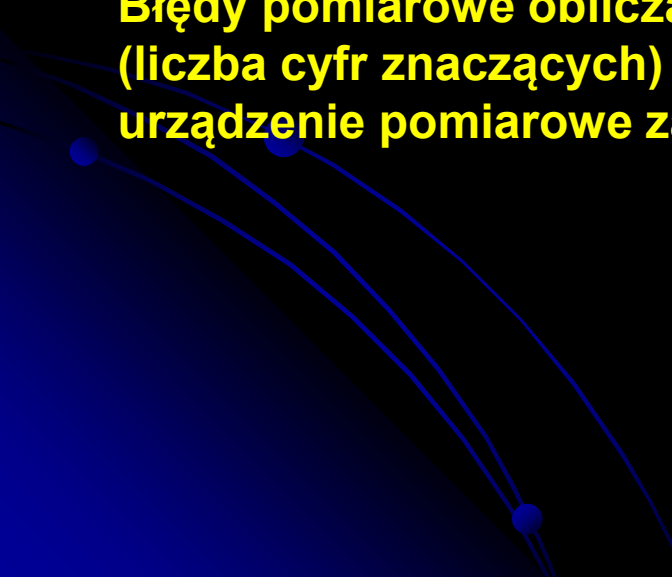
0,123 3

0,00123000 6

$1,2 \cdot 10^3$ 2

$1,200 \cdot 10^3$ 4

0,001234000 7



Uwagi dotyczące notacji wyników:

Po wykonaniu ćwiczenia oraz dokonaniu niezbędnych obliczeń w ćwiczeniu uzyskuje się wartości liczbową wyznaczanej wartości oraz błędu. np.:

$$E = 123,45678923$$

$$\Delta E = 0,01376893$$

Czy można wynik przedstawić w postaci?

$$\Delta E = 123,45678923 \pm 0,01376893$$

Odpowiedź: OCZYWIŚCIE NIE!!!!

Przyczyny złego podawania wyników:

- Brak jednostki
- Zbyt duża liczba znaczących w wartości błędu
(zapis błędu zbyt dokładny)
- Zbyt duża liczba znaczący w wyniku
(zapis wyniku zbyt dokładny w porównaniu do oszacowanego błędu)

Sposób korekty:

opracowanie statystyczne wyników pomiarów

- 1. Ustalenie jednostki obliczonej wielkości (układ SI)
- 2. Zapisanie poprawne błędu: dokładnością do jednej cyfry znaczącej, a w szczególnych przypadkach do dwóch cyfr znaczących.

$E = 123,45678923 \text{ [J]}$
 $\Delta E = 0,01376893 \text{ [J]}$
zamiast
 $\Delta E = 0,01376893 \text{ [J]}$
 $\Delta E = 0,014 \text{ [J]}$

Przy zaokrąglaniu pojawia się dylemat:

$\Delta E = 0,01 \text{ [J]}$ czy $\Delta E = 0,02 \text{ [J]}$

Błędy należy zaokrąglać „w górę”, lecz w przypadku, gdy pierwszą cyfrą znaczącą błędu jest jedynka lub dwójka stosuje się zapis z dwoma cyframi znaczącymi.

$E = (123,457 \pm 0,014) \text{ [J]}$

Uwaga:

gdyby $\Delta E = 0,7376893 \text{ [J]}$ to $\Delta E = 0,8 \text{ [J]}$

- 3. Wynik powinien być zapisany z taką samą dokładnością z jaką zapisano błąd. W tym wypadku nie chodzi o ilość cyfr znaczących, lecz o dokładność wyniku, (tzn. konieczna jest jednakowa liczba miejsc po przecinku w wyniku oraz błędzie)

$E = 9,45673 \cdot 10^4 \text{ [J]}$

źle $E = 1,2 \cdot 10^8 \pm 1,6 \cdot 10^7 \text{ [J]}$ (różne wykładniki)

poprawnie: $E = (12,1 \pm 1,6) \cdot 10^7 \text{ [J]}$

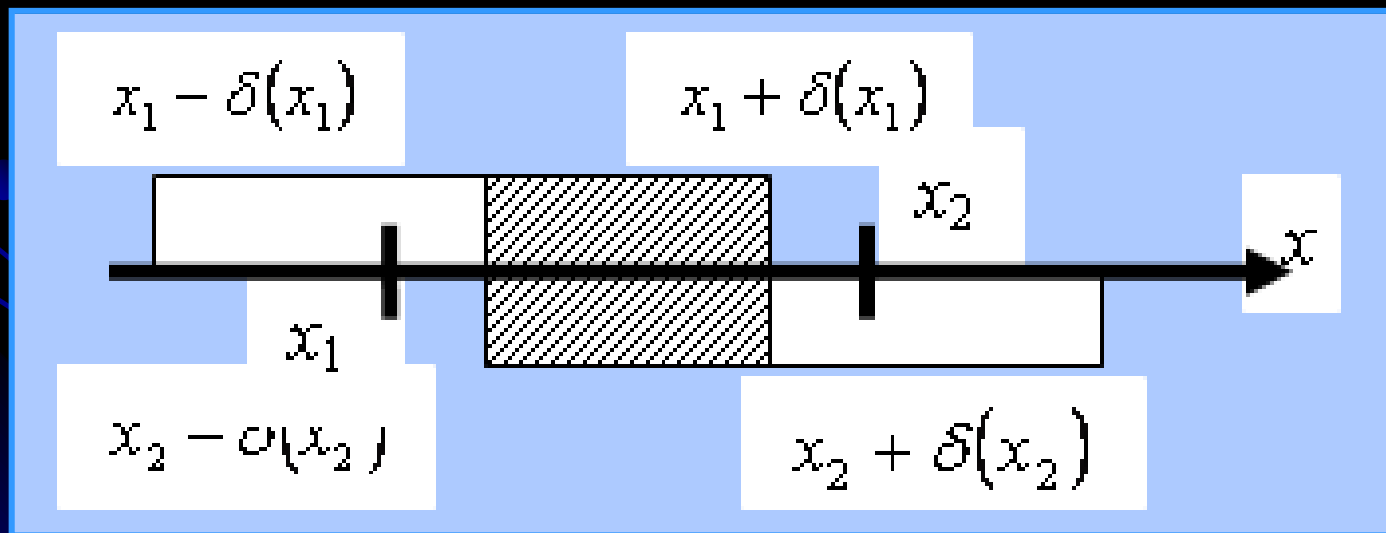
Porównywanie wyników pomiarów

daną wielkość fizyczną x wyznaczono dwoma metodami otrzymując wyniki

$$x = \mu_1 \pm \sigma_1$$

$$x = \mu_2 \pm \sigma_2$$

Wyniki obu pomiarów są zgodne, jeżeli przedziały błędów mają część wspólną lub są, co najmniej styczne:



Różniczka zupełna

Wyrażenie różniczkowe:

$$dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

warunkiem, aby wyrażenie różniczkowe było różniczką zupełną:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \right)$$

lub alternatywnie

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y \right)_x = \frac{\partial}{\partial x} \left(\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x \right)_y$$

Przykład:

Czy poniższe wyrażenie jest różniczką zupełną?

$$dY = PdT - TdP$$

Odpowiedź: NIE , gdyż

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial P}{\partial P}\right)_T = 1$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial(-T)}{\partial T}\right)_P = -1$$

Przykład:

Czy jest możliwe przekształcenie wyrażenia różniczkowego na różniczkę zupełną?

$$dY = PdT - TdP$$

Odpowiedź: TAK, gdyż

$$dJ = \frac{P}{T^2} dT - \frac{1}{T} dP$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial (P/T^2)}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial (-1/T)}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T^2}$$

Opracowanie statystyczne wyników - błędy pomiarów pośrednich

W praktyce zazwyczaj wyznacza się wartość danej wielkości fizycznej poprzez pomiar wartości innych określonych wielkości fizycznych, pomiędzy którymi istnieje znana zależność funkcyjna. Jak w takich przypadkach obliczyć błąd wyniku końcowego na podstawie pomiarów poszczególnych wielkości?

Problem ten można rozwiązać za pomocą rachunku różniczkowego.

Wyznaczenie błędu bezwzględnego funkcji metodą różniczki zupełnej

$$x = f(x_1, \dots, x_n)$$

$$dx = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_{j \neq i}} dx_1 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)_{x_{j \neq n}} dx_n$$

W celu obliczenia błędu bezwzględnego funkcji zastępuje się różniczki dx_1, \dots, dx_n wartościami błędów bezwzględnych $\Delta(x_1), \dots, \Delta(x_n)$

$$\Delta(x) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_{j \neq i}} \Delta(x_1) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \right)_{x_{j \neq n}} \Delta(x_n)$$

Odchylenie standardowe funkcji

$$\sigma_f = \sqrt{\sum \sigma_i^2 \cdot f(x_1, \dots, x_n)}$$

Przykład:

wyznaczenie objętości cylindra mierząc wysokość oraz promień.

Błąd odczytu długości na liniale wynosi +0.1 cm

$$V = f(h, r)$$

$$= h\pi r^2$$

$$= (10\text{cm})\pi(6\text{cm})^2$$

$$= 1131\text{cm}^3$$

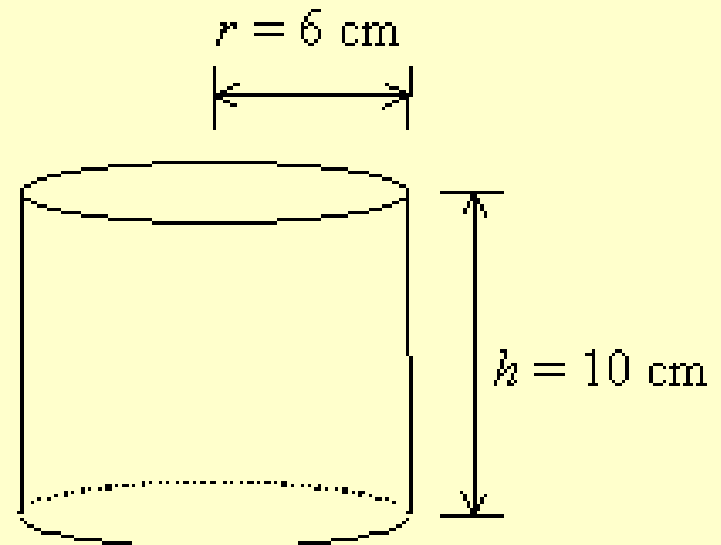
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial r}\right)_h dr + \left(\frac{\partial V}{\partial h}\right)_r dh$$

$$= (h\pi 2r)dr + (\pi r^2)dh$$

$$= [(10\text{cm})\pi 2(6\text{cm})](0,1\text{cm}) + [\pi(6\text{cm})^2](0,1\text{cm})$$

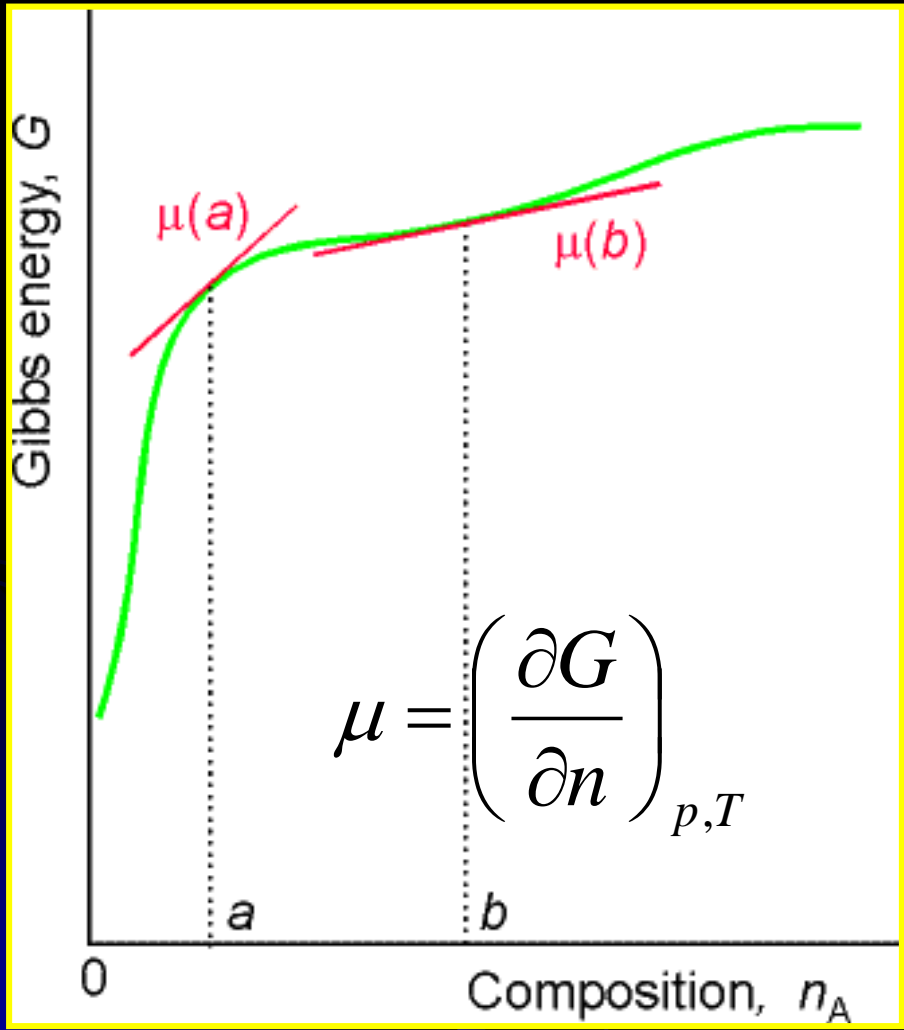
$$= 38\text{cm}^3 + 11\text{cm}^3$$

$$= 49\text{cm}^3$$



Różniczkowanie graficzne

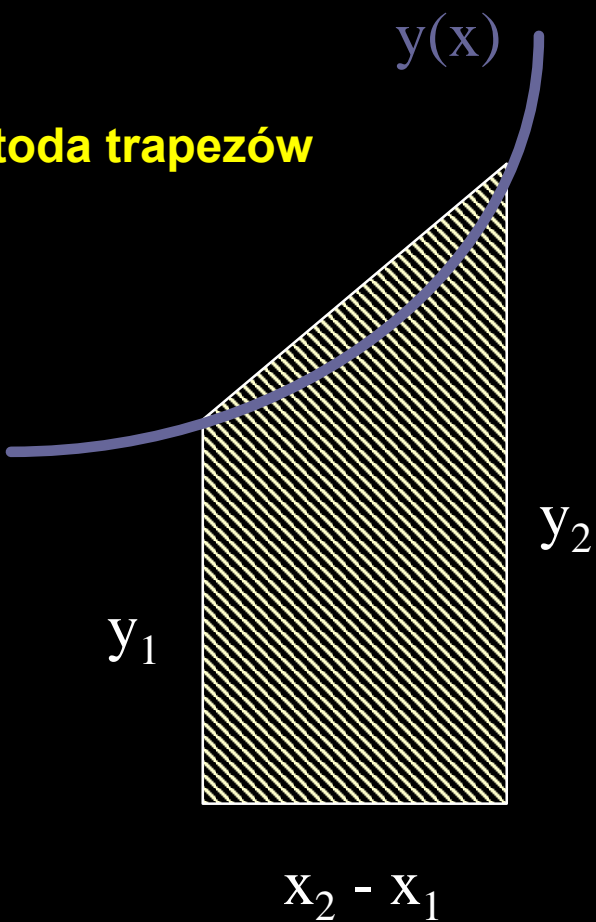
Interpretacja graficzna pierwszej pochodnej



Całkowanie graficzne

Interpretacja graficzna wartości całki oznaczonej

Metoda trapezów





Ustalanie związku funkcyjnego dla wielkości zmierzonych

$$y = \frac{a}{x} + b \Rightarrow y = az + b$$

$$y = ax^2 + bx \Rightarrow \frac{y}{x} = ax + b$$

$$y = Ax^n \Rightarrow \log y = \log A + n \log x$$

Przykłady:

Równanie krzywej doświadczalnej	Sposób anamorfozy
$y = a + \frac{b}{x}$	$Y = y, \quad X = \frac{1}{x}$
$\frac{1}{y} = a + bx$	$Y = \frac{1}{y}, \quad X = x$
$y = ab^x$	$Y = \log y, \quad X = x$
$y = ae^{bx}$	$Y = \log y, \quad X = x$
$y = ax^n$	$Y = \log y, \quad X = \log x$
$y = ax^n + b$	$Y = y, \quad X = x^n$
$y = a_0 + a_1x + a_2x^2 + \dots + a_nx^n$	



Metoda najmniejszych kwadratów

Rozwiązaniem są równania

$$a = \frac{n \sum x_i y - \sum x_i \cdot \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$b = \frac{\sum y_i \cdot \sum x_i^2 - \sum x_i y_i \cdot \sum x_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}$$

$$y = ax + b$$

Warunek minimalizacji:

$$\sum_i (y_i - ax_i - b)^2 \rightarrow \min$$

$$\frac{\partial [\sum (y_i - ax_i - b)^2]}{\partial a} = 0$$

$$\frac{\partial [\sum (y_i - ax_i - b)^2]}{\partial b} = 0$$

$$\sum y_i = nb + a \sum x_i$$

$$\sum x_i y_i = b \sum x_i + a \sum x_i^2$$