

Ammoniakin energioiden mallinnusta kolmesta näkökulmasta

Kemian mallit ja visualisointi -kurssin projektityön loppuraportti
Suula Arppe ja Teemu Rajala
suula.arppe@helsinki.fi
teemu.rajala@helsinki.fi
2.5.2008

Tavoitteet

Olemme suunnitelleet oppituntimme lukion kolmannelle kurssille Reaktiot ja energia (KE3). Tunnilla on tarkoitus Spartan-ohjelman avulla laskea ammoniakkin muodostumisreaktion entalpia, tutkia ammoniakkin infrapunaspektriä sekä mallintaa ammoniakkin tyyppien inversiota.

Ensimmäisessä tehtävässä tavoitteena on, että opiskelija oppii, miten reaktion lähtöaineiden ja tuotteiden energiaeroa voidaan mallintaa. Reaktioentalpiaa laskiessaan opiskelija saa soveltaa stoikiometriaa ja huomata, että tietokoneellakin mallinnettaessa joitakin laskuja pitää tehdä käsin. Toisessa tehtävässä on tavoitteena tutustuttaa opiskelija molekyylien värähtelyyn niin, että opiskelija ymmärtää, millaisia energioita värähtelyyn liittyy ja miten värähtelyn avulla voidaan tunnistaa yhdisteitä. Kolmannessa tehtävässä opiskelija kohtaa siirtymätilan käsitteen uudesta näkökulmasta. Tavoitteena on syventää opiskelijan ymmärrystä tasapainorakenteesta ja siirtymätilasta. Lisäksi opiskelija tutustuu puhtaasti kvanttimekaaniseen ilmiöön, mikä saattaa erityisesti lisätä joidenkin opiskelijoiden kiinnostusta kemiaan.

Oppitunnilla käsitellään opetussuunnitelman perusteissa olevista keskeisistä sisällöistä erityisesti energianmuutoksia kemiallisessa reaktiossa. KE3-kurssin tavoitteista sivutaan seuraavia: opiskelija ”ymmärtää energian sitoutumisen ja vapautumisen kemiallisissa reaktioissa”, ”osaa kirjoittaa reaktioyhtälöitä ja käsitellä reaktioita matemaattisesti” ja ”osaa tutkia – – erilaisia malleja käyttäen reaktioihin – – liittyviä ilmiöitä”. Yleisistä tavoitteista toteutuvat: opiskelija ”perehtyy tieto- ja viestintätekniikan mahdollisuuksiin tiedonhankinnan ja mallintamisen välineinä” sekä ”saa kokemuksia, jotka herättävät ja syventävät kiinnostusta kemiaan ja sen opiskelua kohtaan”.

Toteutus

Työohje

(Tämä ohje on sama kuin 11.4. palautettu. Nettiversiota on sen jälkeen hieman paranneltu:

[http://fkassistant.kemia.helsinki.fi/nh3/.](http://fkassistant.kemia.helsinki.fi/nh3/))

Pikaopas Spartanin käyttöön

Tämä pikaopas kertoo, kuinka Spartan-molekyylimallinnusohjelmaa käytetään harjoituksen tehtävissä.

Uusi työ: Käynnistä Spartan, jos se ei ole vielä auki. Jos sinulla on vanha työ esillä, sulje se ennen uuden työn aloittamista painamalla työkalurivin kolmatta näppäintä tai valitsemalla *File*-valikosta

Close: Aloita uusi työ valitsemalla *File*-valikosta *New* tai painamalla Ctrl-N tai napauttamalla työkalurivin ensimmäistä kuvaketta.

Molekyylin rakentaminen: Valitse oikealla olevasta valikosta jokin atomi ja napauta ruudun keskiosaa. Jos valikko ei ole näkyvillä paina +-näppäintä työkaluriviltä tai valitse *Build*-valikosta

Add Fragment: Voit lisätä sidoksen toiseen päähän atomin valitsemalla valikosta alkuaineen ja painamalla sidosta. Spartan lisää kaikkien puolivalmiiden sidosten päihin vetyatomit, kun painat työkalurivin V-näppäintä.

Tasapainorakenteen laskeminen: Valitse *Setup*-valikosta *Calculations*. Ota pudotusvalikoista vaihtoehdot: *Equilibrium Geometry* ja *Hartree-Fock/6-31G**. Valitse *IR* ja *Thermodynamics*. Lähetä työ laskettavaksi *Submit*-painikkeella. Muihin kohtiin ei tarvitse koskea, sillä kokonaisvaraus on tässä harjoituksessa nolla (*Neutral*) ja molekyyli on singletti (*Singlet*). Kirjoita avautuvaan tallennusikkunaan haluamasi tiedostonimi ja valitse kansioksi esimerkiksi C:\Temp. Paina *Save*. Paina *OK* laskun alkamisesta ja päättymisestä kertoviin ikkunoihin. Voit tarkkailla käynnissä olevaa laskua *Options*-valikon kohdasta *Monitor*. Tämän harjoituksen laskuissa pitäisi kulua alle minuutti kussakin.

Energia ja entalpia: Valitse *Display*-valikosta *Output*. Energia on tulosteen keskivaiheilla tekstillä $E(HF)$ alkavalla rivillä. Entalpiakorjaus on tulosteen lopussa sarakkeessa *Enthalpy* viivan alla. **IR-spektri:** Valitse *Display*-valikosta *Spectra*. Paina *Frequency*-sarakkeessa olevaa keltaista neliötä ja molekyyli alkaa värähdellä ruudulla. Painamalla *Draw IR Spectrum* saat näkyville laskennallisen IR-spektrin.

Ammoniakin energiaprofiilin laskeminen: Avaa laskemasi tasomaisen ammoniakin tiedosto. Valitse *Geometry*-valikosta *Constrain Dihedral*. Muodosta niin sanottu diedrikulma napauttamalla järjestyksessä vetyatomia, typpiatomia, toista vetyatomia ja kolmatta vetyatomia. Paina oikealla alakulmassa oleva violetti lukko kiinni. Valitse *Display*-valikosta *Properties*. Paina molekyylin yhden sidoksen kohdalla olevaa violettiä viivaa siten, että sen väri muuttuu. Valitse auki olevasta ikkunasta *Dynamic*. Kirjoita kulmiksi 90 ja 270 ja askelien lukumääräksi 20. Kukin arvo täytyy vahvistaa Enteriä painamalla. Valitse *Setup*-valikosta *Calculations* ja vaihda laskutavaksi *Energy Profile*. Lähetä työ *Submit*-painikkeella.

Ammoniakin energiaprofiilin piirtäminen: Sulje avoinna olevat työt ja avaa laskemasi laskemasi profiilitiedosto (tiedoston nimessä on sana *Profile*). Valitse *Display*-valikosta *Properties*. Paina molekyylyissä olevaa violettiä viivaa ja paina ikkunassa *P*-painiketta. Valitse *Display*-valikosta *Spreadsheet*. Valitse *Add* ja avautuvasta ikkunasta *rel. E*. Muuta energian yksiköksi *kJ/mol*. Hyväksy *OK*:lla. Valitse *Display*-valikosta *Plots*. Ota *x*-akseliksi *Constraint(Con1)* ja *y*-akseliksi *rel. E (kJ/mol)*. Paina *OK*. Voit tarkastella molekyylin rakennetta eri pisteissä vasemman alakulman painikkeilla.

Tehtävä 1: Ammoniakki tuotteena

Teollisuudessa ammoniakkia valmistetaan vedystä ja typestä suuressa paineessa ja lämpötilassa.

a) Kirjoita ammoniakkin muodostumisen reaktioyhtälö.

Ammoniakkia valmistettaessa on tärkeää tietää, onko reaktio endo- vai eksoterminen eli sitoutuuko vai vapautuuko siinä lämpöä. Eksotermisessä reaktiossa esimerkiksi tuotteita syntyy vähemmän, jos lämpötilaa kasvatetaan. Toisaalta reaktiot tapahtuvat yleensä nopeammin suurissa lämpötiloissa. Selvittääksesi, sitoutuuko vai vapautuuko reaktiossa energiaa, laske vedyn, typen ja ammoniakkin tasapainorakenteet.

Spartanin tulosteessa on molekyylin elektronien energia tietyn nollassa suhteen sekä entalpiatermi, joka energiaan on lisättävä, jotta saadaan arvio entalpialle tietyn nollassa suhteen. Elektronisen energian yksikkönä on hartree; vaihda yksiköksi kJ/mol energiamuuntimen avulla (<http://www.webqc.org/unitconverters.php>). Meitä kiinnostaa entalpian muutos reaktiossa. Se lasketaan vähentämällä tuotteiden yhteenlasketuista entalpioista lähtöaineiden yhteenlasketut entalpiat. Kunkin aineen entalpia pitää kertoa sillä kertoimella, joka aineella on reaktioyhtälössä. Esimerkiksi reaktion $2 \text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2$ entalpia lasketaan seuraavasti: $\Delta H = 2 \cdot H(\text{CO}_2) - [2 \cdot H(\text{CO}) + H(\text{O}_2)]$.

b) Laske ammoniakkin muodostumisreaktion entalpia. Onko reaktio endo- vai eksoterminen?

Reaktioentalpialle on kokeellisesti määritetty arvo $-45,92 \text{ kJ/mol}$. Tässä työssä laskettu tulos poikkeaa siitä jonkin verran, sillä entalpiatermin laskemisessa kaasut on oletettu ideaalisiksi. Tulosta voisi parantaa myös käyttämällä mallinnuksessa laadukkaampaa (ja enemmän tietokonetehoa vaativaa) laskentamenetelmää.

Tehtävä 2: Ammoniakki värähtelijänä

Kaikki molekyylit värähtelevät jatkuvasti. Värähtelyllä tarkoitetaan sellaista liikettä, jossa molekyylin atomit liikkuvat toistensa suhteen edestakaisin tasapainorakenteen ympärillä siten, että molekyylin massakeskipiste pysyy paikallaan. Mallinnusohjelma laskee molekyylin normaalivärähtelyt. Näitä toisistaan riippumattomia värähtelyjä yhdistämällä voidaan muodostaa kaikki muut molekyylin värähtelytavat. Värähtelyspektri on ikään kuin molekyylin sormenjälki, jonka avulla se voidaan tunnistaa kokeellisesti. Vertaamalla laskennallista värähtelyspektriä kokeelliseen voidaan esimerkiksi laboratoriossa varmistaa, että on osattu tuottaa oikeanlaista ainetta.

a) Mieti ensin mielessäsi, millä tavalla typpi- tai ammoniakkimolekyyli voisi värähdellä. Avaa sitten edellisessä tehtävässä tallentamiasi tiedostoja ja katso, millaisia normaalivärähtelyjä molekyyleillä on.

Jotta molekyyli saadaan värähtelemään, siihen on tuotava energiaa sähkömagneettisen säteilyn välityksellä. Säteily koostuu fotoneista, joilla on tietty energia ja aallonpituus. Värähtelyspektreissä ilmoitetaan tarvittava fotonin aaltoluku. Aaltoluku (yksikkönä cm^{-1}) on aallonpituuden käänteisarvo, ja se on suoraan verrannollinen energiaan.

- b) Käytä yksikkömuunninta (<http://www.webqc.org/unitconverters.php>) ja selvitä, millä sähkömagneettisen spektrin alueella värähtelyspektreissä on piikkejä (katso alueet osoitteesta <http://www.cs.tut.fi/~jkorpela/smag.html>).
-

- c) Minkä värähtelyn avulla ammoniakki olisi todennäköisesti helpointa havaita kokeellisesti? Voidaanko typpimolekyyli havaita värähtelyspektrin avulla?

Tehtävä 3: Ammoniakki sateenvarjona

Tässä tehtävässä tarkastellaan sateenvarjovärähtelyksi sanottua ammoniakkin liikettä. Siinä ammoniakki liikkuu siirtymätilan kautta tasapainorakenteesta toiseen. Kuten kemiallisissa reaktioissa siirtymätila on suurienergiainen tila, jota kautta molekyylit liikkuvat pienemmän energian tilaan. Sateenvarjovärähtelyn siirtymätilassa ammoniakkin typpi- ja vetyatomit ovat samassa tasossa.

- a) Ota lähtökohdaksi tasomainen rakenne ja laske molekyylin tasapainorakenne. IR-spektrissä on ensimmäisen aaltoluvun kohdalla i , mikä tarkoittaa, että laskettu rakenne on siirtymätila. Tämän aaltoluvun värähtely näyttää, miten molekyyli liikkuu siirtymätilaan ja siitä pois. Miksi tätä värähtelyä sanotaan sateenvarjovärähtelyksi?
-

- b) Tutkitaan, miten ammoniakkin energia muuttuu sateenvarjovärähtelyssä. Laske ammoniakkin energiaprofiili. Miksi energiaprofiili on samanmuotoinen siirtymätilan molemmilla puolilla, eikä toinen puoli ole esimerkiksi alempana kuten monissa reaktioissa?
-

- c) Arvioi kuvaajasta katsomalla siirtymätilan ja tasapainorakenteen välinen energiaero eli potentiaalivallin suuruus. Voit verrata tulosta eräessä tieteellisessä tutkimuksessa laskettuun potentiaalivallin arvoon 1821 cm^{-1} (Allan L. L. East ja Leo Radom, *Journal of Molecular Structure* 376, 437, 1996).
-

- d) Kokeellisesti on havaittu, että sateenvarjovärähtely saadaan aikaan säteilyllä, jonka taajuus on 24 GHz. Kuinka monta prosenttia tämän säteilyn fotonien energia on laskemasi potentiaalivallin suuruudesta?
-

Sateenvarjovärähtelyn aikaansaamiseksi tarvittavan fotonin energia on paljon potentiaalivallin suuruutta pienempi, sillä ammoniakki ei todellisuudessa liiku värähtelyssä siirtymätilan kautta vaan se tunkeutuu potentiaalivallin läpi. Tätä kvanttimekaanista ilmiötä sanotaan tunneloitumiseksi. Tunneloitumista tapahtuu havaittavasti vain atomitason hiukkasissa. Suuret hiukkaset eivät voi tunneloitua: jos esimerkiksi jalkapalloa vieritetään energiaprofiilin kaltaista maastoa pitkin, sen on kuopasta toiseen päästäkseen kuljettava huipun kautta.

Arviointilomakkeen koonti

Opiskelijat täyttivät työpajan päätteeksi verkossa arviointilomakkeen (liitteenä). Kyselyyn vastasi 7 ihmistä. Heistä 3 oli tyttöjä, 3 poikia ja 1 ryhmän opettaja. He saivat arvioida työpajaa viisiportaisella asteikolla ja vastata avoimiin kysymyksiin.

Vastanneet olivat pääasiassa tyytyväisiä harjoitukseen (4,3) ja tunsivat oppineensa paljon (4,6). Ohjeet olivat vastanneiden mielestä kohtalaisen selkeät (3,0), mutta harjoitus koettiin vaikeaksi (2,0). Tehtävien määrää pidettiin kuitenkin sopivana (2,3), vaikka opiskelijat eivät ehtineet aloittaa viimeistä tehtävää.

Vastanneiden mielestä parasta oli, että harjoituksessa oppi käyttämään Spartania ja oppi uutta tietoa. Lisäksi vastanneet pitivät molekyylien rakentamisesta koneella ja siitä, että he pääsivät tekemään erilaista kemiaa.

Vastaaajien mielestä ohjeita voisi kuitenkin selkeyttää, ja niissä voisi käyttää hieman yksinkertaisempaa kieltä. Lisäksi yksi vastanneista kaipasi asioiden liittämistä konkreettisesti johonkin asiaan. Vastanneille jäi epäselväksi, mihin harjoitus liittyi konkreettisesti ja mihin tällaista laskennallista tutkimusta voitaisiin käyttää. Oppilaat olivat tyytyväisiä siihen, että he saivat tarvittaessa apua.

Liitteet

Arviointilomake

Valitse parhaiten sopiva vaihtoehto (1 = täysin eri mieltä, 2 = jonkin verran eri mieltä, 3 = ei samaa eikä eri mieltä, 4 = jonkin verran samaa mieltä, 5 = täysin samaa mieltä).

- | | |
|---|-----------|
| 1. Olen harjoitukseen kokonaisuutena tyytyväinen. | 1 2 3 4 5 |
| 2. Harjoitus oli mielestäni helppo. | 1 2 3 4 5 |
| 3. Opin paljon uutta. | 1 2 3 4 5 |
| 4. Ohjeet olivat selkeät. | 1 2 3 4 5 |
| 5. Tehtäviä oli liikaa. | 1 2 3 4 5 |

Vastaa seuraaviin kysymyksiin lyhyesti.

6. Mikä harjoituksessa oli parasta?
7. Voisiko tehtäviä parantaa jotenkin?
8. Jäikö jokin asia epäselväksi?
9. Muuta palautetta:

Kiitos vastauksistasi!