Formelblatt, statistische Thermodynamik

Wahrscheinlichkeit:

$$\mathcal{W} = \frac{N!}{n_0!n_1!n_2!\ldots} \qquad \ln N! \approx [N \ln N - N]$$

Boltzmann Verteilung:

$$p_j = \frac{n_j}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_j}}{q} \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

molekulare Zustandssumme:

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j} = \sum_{Niveaus\ J} g_J e^{-\beta\varepsilon_J}$$

Translation:

$$q_{trans} = \frac{V}{\Lambda^3} \text{ mit } \Lambda = \left(\frac{\beta h^2}{2\pi m}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ für } \Lambda \ll \mathrm{L} \text{ oder } \Lambda^3 \ll \mathrm{V}$$

Rotation:

$$\theta_R = \frac{hc\tilde{B}}{k} \qquad \tilde{B} = \frac{h}{8\pi^2 c I_B}$$

lineare Moleküle: $U_R(T) = RT$; $q_R = \frac{kT}{\sigma hc\tilde{B}} = \frac{T}{\sigma\theta_R}$ wenn $\theta_D \ll T$

nichtlineare Moleküle: $U_R(T) = \frac{3}{2}RT$; $q_R = \left(\frac{1}{\sigma}\right)\left(\frac{kT}{hc}\right)^{\frac{3}{2}}\left(\frac{\pi}{\tilde{A}\tilde{B}\tilde{C}}\right)^{\frac{1}{2}}$ wenn $\theta_D \ll T$

Vibration:

$$\theta_v = \frac{hc\tilde{\nu}}{k}$$

$$q = \frac{1}{1-e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{1}{1-e^{-\frac{\theta_v}{T}}} \text{ mit } \varepsilon = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

thermodynamische Funktionen

$$U(T) = U(0) - N\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta}\right)_V = U(0) + NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_V$$

$$S = \frac{[U(T)-U(0)]}{T} + k\ln Q \quad ; \quad S = k \ln \mathcal{W}$$

$$F = F(0) - kT\ln Q \quad ; \quad H - H(0) = -\frac{1}{Q}\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta}\right)_V + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad ; \quad G - G(0) = kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T - kT\ln Q$$

kanonische Zustandssumme:

$$Q = \sum_{j=1}^{N_E} e^{-\beta E_j} \quad ; \quad Q = q^N \text{ für unterscheidbare Teilchen;}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \text{ ununterscheidbare Teilchen}$$

Die Sackur-Tetrode-Gleichung

$$S = nR \ln\left(\frac{e^{\frac{5}{2}} V}{n\, N_A \Lambda^3}\right) \text{ mit } \Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

Wärmekapazitäten:

$$C_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad C_{V,m} = \tfrac{1}{2}(3 + \nu_R^* + 2\nu_{vib}^*)R$$

für $T \gg \theta_S, \theta_R$ mit $\nu_R^* = 2$ für ein lineares Molekül und $\nu_R^* = 3$ für ein nichtlineares Molekül

$2\nu_{vib}^* \approx \left(\frac{\theta_{vib}}{T}\right)^2 \left(\frac{e^{-\frac{\theta_{vib}}{2T}}}{\left(1-e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}\right)}\right)^2$ Zahl der aktiven Schwingungsfreiheitsgrade.

Virialkoeffizient:

$$\frac{pV_m}{RT} \approx 1 + \frac{B}{V_m}$$

$$B = -2\pi N_A \int_0^\infty f_{12}(r)\, r^2 dr$$

wo $f_{12}(r) = e^{-\beta E_{pot}(r)} - 1$ die Mayer'sche f-Funktion ist

Debye'sche Theorie:

$$U(T) = \frac{9nR}{8}\theta_D + 9nRT\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^3}{(e^x - 1)}\, dx$$

$$C_V = 9R\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx$$

Nullpunktsentropien:

$$S_m = R \ln s$$

Gleichgewichtskonstanten von Gasreaktionen:

$$\Delta_R G^{\ominus} = -RT \ln K_p \quad ; \quad K_p = \prod_j \left(\frac{q_m}{N_A}\right)^{\nu_j} e^{-\frac{\Delta E_0}{RT}}$$

Maxwell'sches Geschwindigkeits-Verteilungsgesetz

$$f(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} (4\pi v^2)\, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

Konstanten:

Atomare Massen Einheit	m_u	=	$1.661\cdot10^{-27}$	kg
Elementarladung	e	=	$1.602\cdot10^{-19}$	As
Lichtgeschwindigkeit	c	=	$2.998\cdot10^{8}$	ms^{-1}
Planck Konstante	h	=	$6.626\cdot10^{-34}$	Js
Avogadrozahl	N_A	=	$6.022\cdot10^{23}$	mol^{-1}
Gas Konstante	R	=	8.314	$J\cdot(mol\cdot K)^{-1}$
Boltzmann Konstante	k_B	=	$1.380\cdot10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$
Faraday Konstante	F	=	23	kcal V^{-1} mol^{-1}

Konversionfaktoren:

1 cal = 4.184 J

Integrale:

$$\int_0^\infty x^3 e^{-x^2}\, dx = \frac{1}{2} \qquad \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \left(\frac{\pi}{a}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\int_0^\infty x^4 e^{-x^2}\, dx = \frac{3}{8}\pi^{\frac{1}{2}} \qquad \int_0^\infty \frac{x^3}{(e^x-1)} dx = 6.4950$$

Taylorreihen für kleine *x*:

$$e^{-x} \approx 1 - x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \cdots$$

$$\frac{1}{1-x} \approx 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots$$