

# Formelsamling, Molekylär och statistisk mekanik

## Klassisk termodynamik

### Termodynamikens huvudsatser

1.  $\Delta U = q + w$
2.  $dS \geq \delta q/T$
3.  $S$  (rent ämne, perfekt kristall,  $T = 0$  K) = 0

### Definitioner av grundläggande termodynamiska funktioner

$$H = U + PV \quad (1) \quad A = U - TS \quad (2) \quad G = H - TS \quad (3)$$

### Generella samband för slutna system

$$(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P \quad (4) \quad (\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \quad (5)$$

$$(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P \quad (6) \quad (\partial U/\partial V)_T = -P + T(\partial P/\partial T)_V \quad (7)$$

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V \quad (8) \quad C_P = (\partial H/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P \quad (9)$$

$$[\delta(\Delta G/T)/\delta T]_P = -\Delta H/T^2 \quad (\text{Gibbs-Helmholtz ekvation}) \quad (10)$$

Ideal gas:

$$PV = nRT \quad (11) \quad C_{P,m} - C_{V,m} = R \quad (12)$$

### Clapeyrons ekvation

$$dP/dT = \Delta S/\Delta V = \Delta H/(T\Delta V) \quad (13)$$

### Standardtillstånd för rena ämnen

Baseras på standardtrycket 1 bar om inget annat anges (t.ex. 1 atm).

Kondenserade ämnen:

Tillståndet vid trycket  $P^\circ = 1$  bar och rådande temperatur.

Gaser:

Tillståndet vid trycket  $P^\circ = 1$  bar och rådande temperatur för den mot realgasen svarande idealgasen.

### Spektroskopi

$$\Delta \epsilon = h\nu = hc\bar{\nu} \quad (14) \quad \lambda = \frac{h}{p} \quad (\text{de Broglie}) \quad (15)$$

### Partikel i låda

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (16)$$

### Rotation

$$I = \mu r^2 \quad (17) \quad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (18)$$

### Vibration

$$\epsilon_{\text{pot}} = \frac{k}{2}(r - r_0)^2 \quad (19) \quad \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (20)$$

## Statistisk termodynamik

### Kanonisk tillståndssumma

$$Q = \sum(\text{Alla tillåtna tillstånd } i) e^{-\beta E_i}, \quad \beta = \frac{1}{RT} \quad (21)$$

En kanonisk tillståndssumma beskriver sannolikhetsfördelningen för system med given volym och temperatur och ett givet antal partiklar.

### Molekylär tillståndssumma

$$q = \sum(\text{Tillstånd } j) e^{-\beta \epsilon_j} = \sum(\text{Energivärdet } i) g_i e^{-\beta \epsilon_i}, \quad \beta = \frac{1}{kT} \quad (22)$$

### Population av inre frihetsgrader

$$p_j^x = \frac{N_j^x}{N} = \frac{1}{q^x} g_j^x e^{-\beta \epsilon_j^x} \quad (x = R, V \text{ eller } E) \quad (23)$$

### Energien hos ett system i en kanonisk ensemble

Energien hos ett system i en kanonisk ensemble är för makroskopiska system lika med energins ensemblemedelvärde. Med det lägsta tillståndet som referensnivå ger detta:

$$U - U(0) = \sum p_i E_i = \frac{1}{Q} \sum E_i e^{-\beta E_i} = kT^2 \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} \quad (24)$$

$$A - A(0) = -kT \ln Q \quad (25)$$

$$H - H(0) = - \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_V + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (26)$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (27)$$

## Entropi

$$S \equiv k \ln W = -k \sum p_j \ln p_j = \frac{U-U(0)}{T} + k \ln Q \quad (28)$$

För ett system med  $N$  identiska oberoende partiklar är

$$Q = q^N \quad \text{om partiklarna är särskiljbara} \quad (29)$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{om partiklarna är icke särskiljbara} \quad (\ln N! \approx N \ln N - N) \quad (30)$$

## Den molekylära tillståndssummans komponenter

Om en molekyls olika energiformer är oberoende av varandra kan  $q$  faktoriseras:

$$q = q^T q^R q^V q^E \quad (31)$$

### Translation

$$q^T = \left( \frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V = \frac{V}{\Lambda^3}, \quad \Lambda = \left( \frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{1/2} \quad (32)$$

### Stel linjär rotor

$$\text{Tillåtna energinivåer: } \varepsilon_J = J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I} = J(J+1) h c B, \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (33)$$

$$g_J = 2J + 1 \quad (34) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (35) \quad I = \mu r^2 \quad (36)$$

$$q^R = \sum g_J e^{-\beta \varepsilon_J} = \sum (2J+1) e^{-J(J+1)\beta h c B} \quad (37)$$

$$q^R \approx \frac{1}{\sigma} \frac{1}{\beta h c B} = \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_{B,\text{rot}}} \quad (\text{gäller om } \Theta_{B,\text{rot}} \ll T) \quad (38)$$

$$\text{Karaktäristisk temperatur: } \Theta_{B,\text{rot}} = \frac{h c B}{k} \quad (39)$$

$$\text{För en icke-linjär rotor: } q^R \approx \frac{1}{\sigma} \left( \frac{1}{\beta h c} \right)^{3/2} \left( \frac{\pi}{A B C} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{\pi T^3}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{1/2} \quad (40)$$

### Harmonisk oscillator

$$\text{Tillåtna energinivåer: } \varepsilon_{\text{vib}} = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) = h c \bar{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (41)$$

$$\text{och } g_{\text{vib},i} = 1$$

$$\text{Karaktäristisk temperatur: } \Theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu}{k} = \frac{h c \bar{\nu}}{k} \quad (42)$$

Med den lägsta vibrationsnivån ( $n = 0$ ) som nollnivå är de tillåtna energierna  $\varepsilon' = n h \nu$  och tillståndssumman:

$$q^V = \sum g_i e^{-\beta \varepsilon'_i} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\beta n h c \bar{\nu}} = (1 - e^{-\beta h c \bar{\nu}})^{-1} = (1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})^{-1} \quad (43)$$

### Elektroniska tillstånd

Med den lägsta energinivån som nollnivå ( $\varepsilon_{\text{el},1} = 0$ ):

$$q^E = g_{\text{el},1} + g_{\text{el},2} e^{-\beta \varepsilon_{\text{el},2}} + g_{\text{el},3} e^{-\beta \varepsilon_{\text{el},3}} + \dots \quad (44)$$

### Kemisk jämvikt

För en kemisk reaktion  $\sum \nu_i A_i = 0$  där alla reaktionsdeltagare är idealgaser är:

$$K = \prod \left( \frac{q_{m,i}^{\circ}}{N_A} \right)^{\nu_i} e^{-\beta \Delta E_0} \quad (45) \quad \Delta E_0 = \sum \nu_i U_i(0) \quad (46)$$

$$-RT \ln K = \Delta G^{\circ} \quad (47)$$

### Reaktionshastighet

$$k_f = (c^{\circ})^{1-m} \kappa \frac{kT}{h} e^{-\beta \Delta G^{\ddagger}} \quad \kappa = \text{transmissionskoefficient} \quad (48)$$

### Maxwell-Boltzmanns hastighetsfördelning

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \quad (49) \quad v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (50)$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (51) \quad \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (52)$$

### Totala inre energin för ett system av interagerande partiklar

$$U - U(0) = \frac{3}{2} N k T + \frac{1}{2} N \rho \int_0^{\infty} U(r) g(r) 4\pi r^2 dr, \quad (53)$$

där  $g(r)$  är den radiella distributionsfunktionen.

### Konstanter

$$\frac{1}{4\pi \varepsilon_0} = 332 \text{ [kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}] \quad (54) \quad R = 1.986 \times 10^{-3} \text{ [kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}] \quad (55)$$