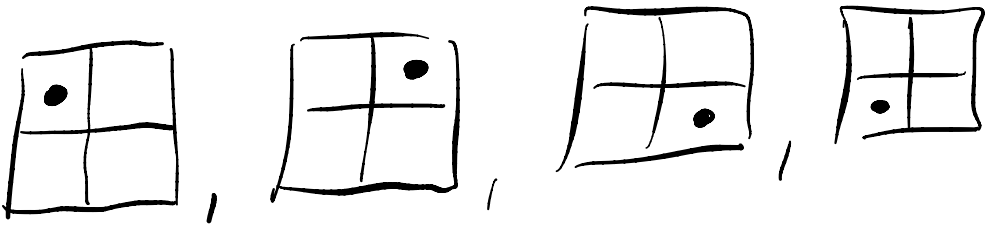


Boltzmann-Verteilung

$$P_i(\varepsilon_i) = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}\right)}{\sum_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)}$$

↑ Wahrscheinlichkeit
von Zustand i mit
Energie ε_i

Grid, woht ein Teilchen • auf das Grid verteilen



→ 2x2-Grid: 4 Möglichkeiten, ein Teilchen zu verteilen

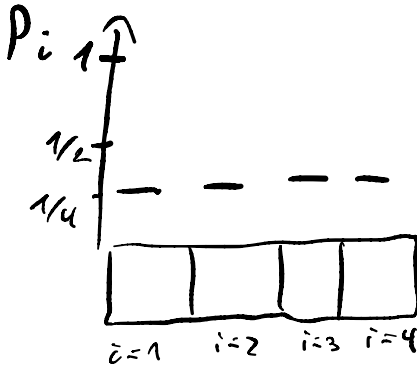
→ Wahrscheinlichkeit Teilchen in Zelle i zu finden

$$P_i = \frac{1}{4}$$

→ klassische Betrachtung

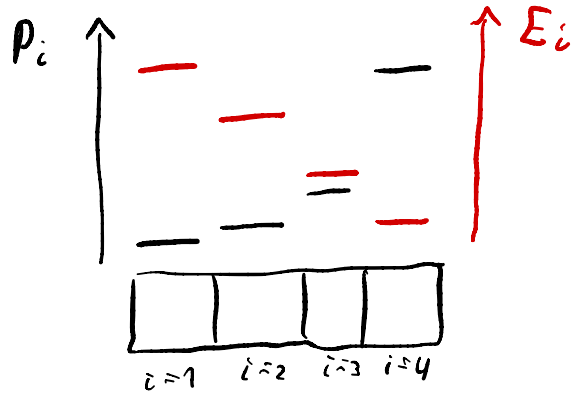
Quantenmechanisch: Besetzungswahrscheinlichkeit etwas komplizierter

- Wahrscheinlichkeit nicht uniform, sondern abhängig von Energie des Zustands
- Abhängigkeit von Temperatur



classical

$$P_i = \frac{1}{4}$$



quantum

$$P_i = \frac{\exp(-\frac{E_i}{k_B T})}{\sum_k \exp(-\frac{E_k}{k_B T})}$$

- Zustandssummen (Partition function)

$$q = 4$$

$$q = \sum_{k=1}^4 e^{-\frac{E_k}{k_B T}}$$

Wahrscheinlichkeitsverhältnis

$$\begin{aligned}\frac{P_i(\varepsilon_i)}{P_j(\varepsilon_j)} &= \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{e^{-\varepsilon_j/k_B T}} \\ &= e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T} + \frac{\varepsilon_j}{k_B T}} \\ &= e^{-\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_j}{k_B T}}\end{aligned}$$

In Q9, Wahrscheinlichkeit von Zustand i
 \leftrightarrow Energie von Zustand i

Wahrscheinlichkeit $\propto \exp(\text{Energie})$

$$(2) P(\text{Zustand gebunden}) = \frac{e^{-\frac{E_0}{k_B T}}}{\sum_{\kappa} e^{-\frac{E_{\kappa}}{k_B T}}}$$

a) 6 Zustände = 1 gebunden + 5 ungebunden

$$E = \sum \alpha \quad E = 0$$

$$e^{-E/k_B T} = e^{-E_0/k_B T} \quad e^{-E/k_B T} = e^0 = 1$$

$$\Rightarrow q = \sum_{\text{Zustände}} e^{-E/k_B T} = e^{-E_0/k_B T} + 1 + 1 + 1 + 1 + 1$$

$$= 5 + e^{-E_0/k_B T}$$

$$\Rightarrow P(\text{gebunden}) = \frac{e^{-E_0/k_B T}}{5 + e^{-E_0/k_B T}}$$

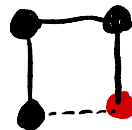
b) wie in a), aber nur noch 3 ungebundene Zustände

$$\Rightarrow P(\text{gebunden}) = \frac{e^{-E_0/k_B T}}{3 + e^{-E_0/k_B T}}$$

c) hohe Wahrscheinlichkeit gebunden

↔ wenige ungebundene Zustände

↔ wenig Isomere



↑
Kovalente Bindung verhindert Formation von Isomeren

Zustandsummen

Molekular/canonical partition functions

molekular pf = Summe aller Wahrscheinlichkeiten von Mikrozuständen eines

Moleküls

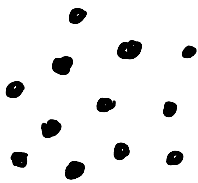
$$q = \sum_i \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{k_B T}\right)$$

• $\rightarrow \epsilon_i \rightarrow p_i(\epsilon_i) = q^{-1} e^{-\epsilon_i/k_B T}$

canonical pf = Summe aller Wahrscheinlichkeiten von Mikrozuständen ein Ensemble

von Molekülen

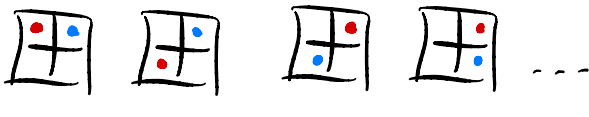
$$Q = \sum_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)$$



$\rightarrow E_i \rightarrow p_i(E_i) = Q^{-1} e^{-E_i/k_B T}$

Zusammenhang molekularer pf & canonical pf

Teilchen 1: pf q_1 , Teilchen 2: pf q_2
pf von Ensemble mit Teilchen 1 & 2?

$$\rightarrow Q_{1,2} = q_1 \cdot q_2$$


$$\rightarrow Q_{1,2} = \frac{q_1 \cdot q_2}{2}$$


$$Q = q^N$$

unterscheidbare Teilchen

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

nicht unterscheidbare Teilchen

→ meist nicht unterscheidbar

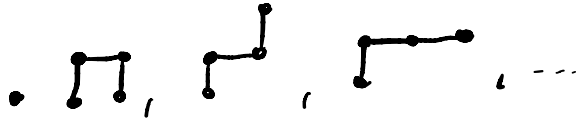
④ b) Zusammenhang molekularer pf \leftrightarrow canonical pf

$$\frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{q} = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{Q}$$

$$Q = \frac{q^N}{N!} \stackrel{!}{=} q \Rightarrow N = 1$$

Freiheitsgrade

Zustände • 




→ eher toy examples

Relevanten Zustände von Molekülen:

Translation, Vibration, Rotation,

Konfiguration

dof ^{=degree of freedom}	energie ϵ_i	partition function	$\frac{\epsilon_i}{k_B T}$ ^{Rechenwert}
translation (1d)	$\frac{h^2 n^2}{8ma^2}$ <small>Länge</small>	$\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{1/2} \cdot a$	$\ll 1$
(3d)	$\frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$ 	$\left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{3/2} \cdot V$	
NMR	$(\gamma \hbar B_0) \sim 300 \text{ MHz}$	$1 + e^{-\gamma \hbar B_0 / k_B T}$	10^{-4}
EPR	$(\gamma \hbar B_0) \sim 10^{12} \text{ Hz}$	$1 + e^{-\gamma \hbar B_0 / k_B T}$	0.1
Rotation	$\frac{h^2 J(J+1)}{2I}$	$\frac{2I k_B T}{\sigma h^2}$	0.1

Vibration $h\nu \left(\frac{1}{2} + \nu\right)$ $\frac{\exp(-h\nu/2k_B T)}{1 - \exp(-h\nu/k_B T)}$ 5

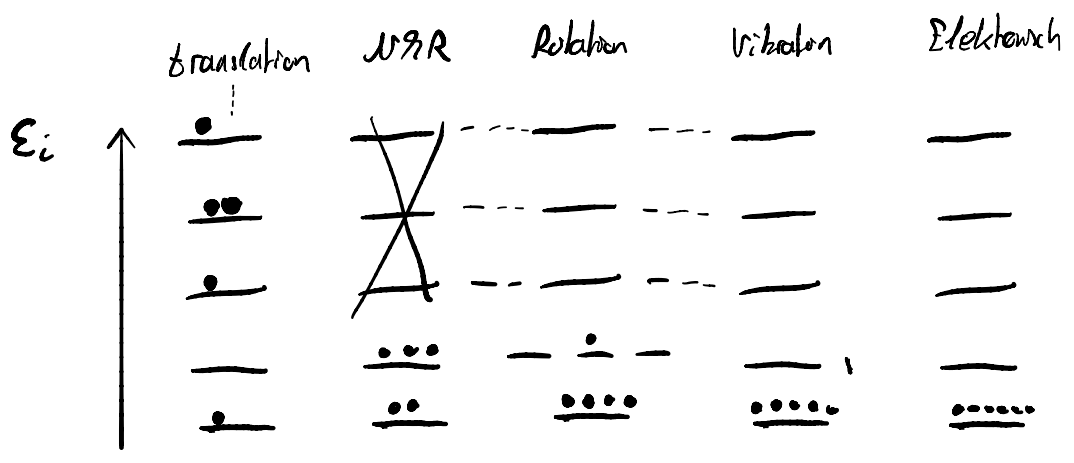
Elektronen $g_e e^{D_e/k_B T}$ 10^4

Totale partition Funktion

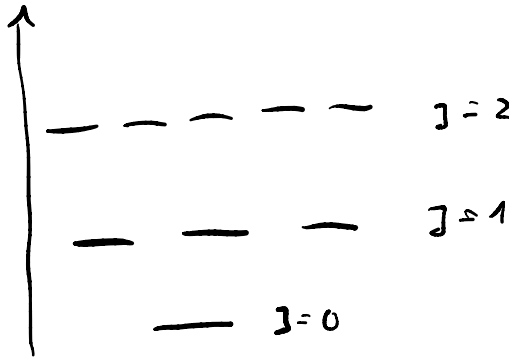
$$Q = Q_{\text{trans}} \cdot Q_{\text{rot}} \cdot Q_{\text{vib}} \cdot Q_{\text{electron}} \cdot Q_{\text{conf}}$$

Energie-Diagramme

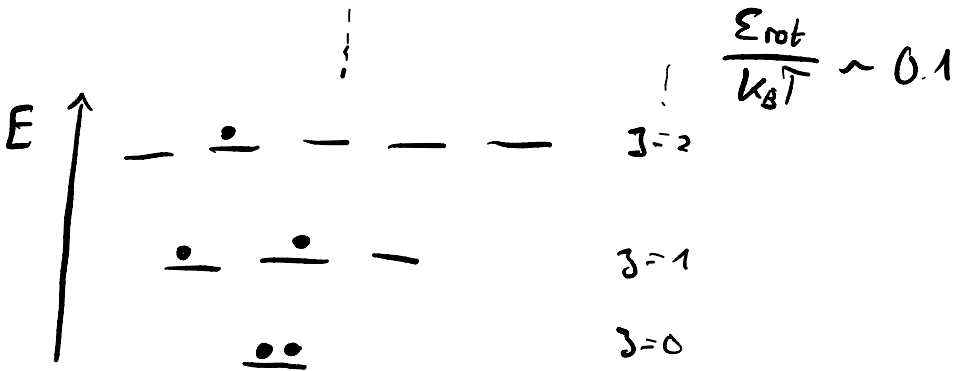
ⓐ Wie würden sich 5 Teilchen $\bullet\bullet\bullet\bullet\bullet$ bei Raumtemperatur verteilen (qualitativ)?



Entartung: Rotation $g_J = 2J + 1$



⑥, ⑦



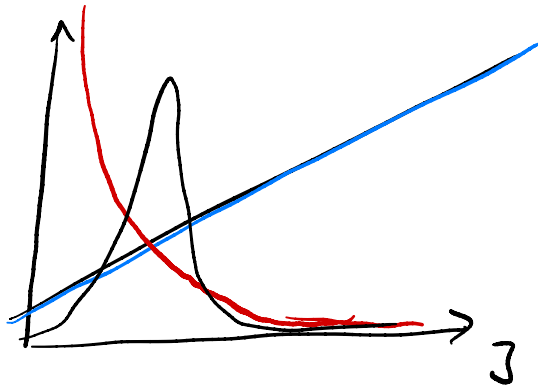
Entartung $g_J = 2J + 1$

Wahrscheinlichkeit von Energie

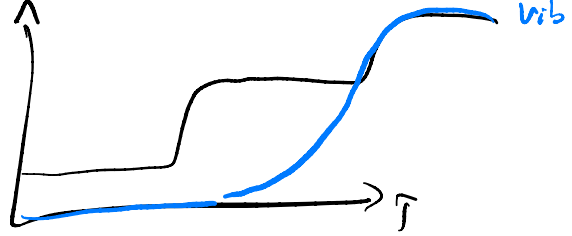
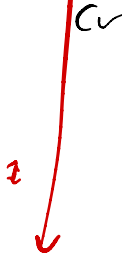
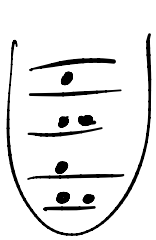
$$P_J = g_J P_i$$

Wahrscheinlichkeit von Zustand

$$P_i = g^{-1} e^{-\epsilon_i / k_B T}$$



8



10

$$U = \sum E_i P_i$$

$$\sum P_i = 1$$

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Q}$$

$$\ln \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Q} = \ln e^{-E_i/k_B T} - \ln Q = -\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q$$

$$Q = \sum_i e^{-E_i/k_B T}$$

$$P_i \propto e^{-E_i/k_B T} \xrightarrow{T \rightarrow \infty} P_i = \frac{1}{\Omega}$$

11

$$S = -k_B \sum P_i \ln P_i = \dots = k_B \ln \Omega$$

12

Ideales Gas: • Punktteilchen

- nicht wechselwirken
- nicht vibrieren, rotieren, ...

$$Q = \frac{q^N}{N!}, \quad q = q_{\text{translacion, 3D}} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \cdot V$$

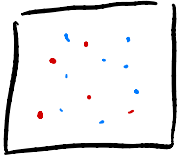
→ "nur" noch einsetzen und ableiten

$$\textcircled{13} \cdot U = \sum P_i E_i, \quad Q = \sum e^{-E_i/k_B T}$$

$$\cdot \frac{\partial Q}{\partial T} = + \frac{Q}{k_B T^2} \sum E_i \underbrace{\frac{e^{-E_i/k_B T}}{Q}}_{P_i}$$

$$\cdot \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} = \frac{\partial \ln Q}{\partial T}$$

Partialdrücke & chemische Potential



$$x_B = \frac{n_B}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

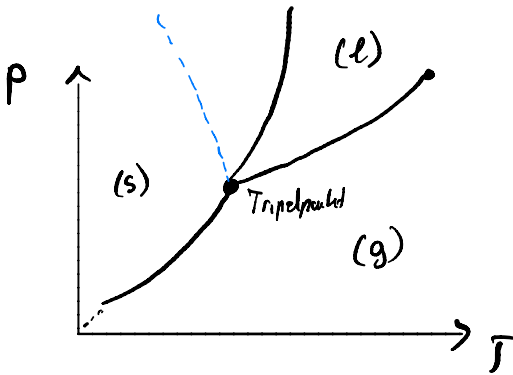
$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B}$$

↳ Gas: Druck p

$$\text{Partialdruck } p_A = x_A \cdot p \quad (\text{Gas, Dalton})$$

Flüssigkeiten: Dampfdruck \rightarrow Druck, bei dem flüssige und Gasphase im GGW stehen

② Phasendiagramm von Wasser / CO_2



Dampfdruck von Mischungen \rightarrow Raoult

Dampfdruck von A: p_A^*

Dampfdruck von B: p_B^*

"Partialdampfdruck"

$$p_A = X_A \cdot p_A^* \quad (\text{Raoult, Flüssigkeit})$$

Chemische Potential μ

" $\mu \sim G$ ", μ ist die molare Größe
zu, $\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{\text{Laborbedingungen}}$
 $= p, T$

$$V, \bar{V} = \frac{V}{n}$$

$$G, \mu = \frac{G}{n}$$

$$G = H - TS$$

$$\mu = \bar{G} = \bar{H} - T\bar{S}$$

Variablen kommen in Paaren

intensiv extensiv

• P V

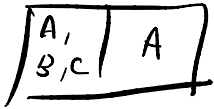
• T S

• μ n

• \vdots

$$[dU = \underbrace{T}ds - \underbrace{p}dV + \underbrace{\mu}dn]$$

①



GGW-Bedingung:

$$\mu_A (\text{links}) = \mu_A (\text{rechts})$$

Tipps

- Schaut euch an:
 - Hess's law
 - Gleichgewichtskonstanten K_p, K_x
 - Gleichgewichte berechnen
 - Clausius Clapyron
 - Van't Hoff
 - Phasenregel