

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Die Klassische Thermodynamik einfacher Systeme . . . . .</b>	<b>1</b>
1.1	Grundlegende Beschreibung des Materialverhaltens durch thermo- dynamische Zustandsgrößen . . . . .	2
1.2	Die Einführung experimentell zugänglicher Funktionen . . . . .	4
1.2.1	Thermische Zustandsfläche im gesamten Zustandsgebiet . . . . .	4
1.2.2	Thermische Zustandsfläche im Gas, Hilfsfunktionen in der Flüssigkeit . . . . .	7
1.3	Empirische Rechenmodelle . . . . .	12
1.4	Molekulartheoretische Rechenmodelle . . . . .	19
1.5	Zusammenfassung . . . . .	20
Literatur zu	Kapitel 1 . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Grundlagen der Quantenmechanik und der statistischen Mechanik . . . . .</b>	<b>22</b>
2.1	Einige Grundlagen der Quantenmechanik . . . . .	22
2.1.1	Die Wellenfunktion . . . . .	22
2.1.2	Die Postulate der Quantenmechanik . . . . .	24
2.1.3	Die Schrödinger-Gleichung und ihre wichtigsten Lösungen für Molekülmodelle . . . . .	27
2.1.3.1	Die Translationsbewegung eines Moleküls . . . . .	27
2.1.3.2	Der lineare harmonische Oszillator . . . . .	30
2.1.3.3	Der lineare starre Rotator . . . . .	37
2.1.4	Mittelwerte . . . . .	42
2.1.5	Die Heisenbergsche Unschärferelation . . . . .	45
2.2	Einige Grundlagen der Statistischen Mechanik . . . . .	50
2.2.1	Die Postulate der Statistischen Mechanik . . . . .	50
2.2.1.1	Makrozustand und Mikrozustand . . . . .	50
2.2.1.2	Gesamtheiten und Mittelwertbildung . . . . .	51
2.2.2	Die statistische Fundamentalgleichung für die freie Energie . . . . .	53
2.2.2.1	Die Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands in der kanonischen Gesamtheit . . . . .	53
2.2.2.2	Verknüpfung der thermodynamischen Funktionen mit der kanoni- schen Zustandssumme . . . . .	61
2.2.3	Die statistische Fundamentalgleichung für das großkanonische Potential . . . . .	66
2.2.3.1	Die Berechnung der relativen Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustands in der großkanonischen Gesamtheit . . . . .	66
2.2.3.2	Verknüpfung der thermodynamischen Funktionen mit der groß- kanonischen Zustandssumme . . . . .	69
2.2.4	Die halbklassische Schreibweise der kanonischen Zustandssumme . . . . .	72
2.3	Zusammenfassung . . . . .	77

Anhang 2.1	Universelle Konstanten der Molekularen Thermodynamik . . . . .	77
Anhang 2.2	Die Hermitizität des Hamilton-Operators und ihre Folgerungen . . . . .	78
Anhang 2.3	Die Stirlingsche Formel . . . . .	81
Literatur zu Kapitel 2 . . . . .		81
<b>3</b>	<b>Das ideale Gas . . . . .</b>	<b>82</b>
3.1	Definition und Bedeutung . . . . .	82
3.2	Die kanonische Zustandssumme für das ideale Gas . . . . .	83
3.3	Die verschiedenen Beiträge zur Energie eines Moleküls und ihre Einführung in die kanonische Zustandssumme für das ideale Gas . . . . .	85
3.4	Die thermische Zustandsgleichung idealer Gase . . . . .	89
3.5	Allgemeine Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen idealer Gase und Gasgemische . . . . .	91
3.6	Molekülspezifische Gleichungen für die thermodynamischen Funktionen idealer Gase . . . . .	95
3.6.1	Der Beitrag der Translation . . . . .	95
3.6.2	Der Beitrag der Elektronenenergie . . . . .	97
3.6.3	Der Beitrag der äußeren Rotation . . . . .	99
3.6.3.1	Lineare Moleküle . . . . .	99
3.6.3.2	Nichtlineare Moleküle . . . . .	102
3.6.4	Der Beitrag der Schwingung . . . . .	104
3.6.4.1	Zweiatomige Moleküle . . . . .	104
3.6.4.2	Mehratomige Moleküle . . . . .	107
3.6.5	Der Beitrag der inneren Rotation . . . . .	111
3.6.6	Der Beitrag von Korrekturen . . . . .	120
3.7	Die Gleichgewichtskonstante von Reaktionsgleichgewichten in der Gasphase . . . . .	121
3.8	Zusammenfassung . . . . .	125
Anhang 3.1	Ein spezielles Integral und die Jakobi-Determinante . . . . .	126
Anhang 3.2	Beiträge der gehinderten inneren Rotation zu den thermodynamischen Funktionen . . . . .	127
Literatur zu Kapitel 3 . . . . .		131
<b>4</b>	<b>Intermolekulare Kräfte . . . . .</b>	<b>132</b>
4.1	Der Ursprung intermolekularer Kräfte . . . . .	132
4.2	Die intermolekulare Energiefunktion . . . . .	133
4.2.1	Das Konzept der intermolekularen Energiefunktion . . . . .	133
4.2.2	Die Berechnung der intermolekularen Energiefunktion . . . . .	136
4.3	Intermolekulare Paar- und Dreikörperpotentiale starrer Moleküle bei großen intermolekularen Abständen . . . . .	137
4.3.1	Die Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie . . . . .	137
4.3.2	Die Multipolentwicklung des Wechselwirkungsoperators in Kugelflächenfunktionen . . . . .	141
4.3.3	Beiträge erster Ordnung zur intermolekularen Energiefunktion: Die Multipolkräfte . . . . .	145
4.3.3.1	Der allgemeine Ausdruck für das Paarpotential der Multipolkräfte . . . . .	145
4.3.3.2	Die Multipolmomente . . . . .	146
4.3.3.3	Die Entwicklungskoeffizienten der Multipolkräfte einfacher Moleküle . . . . .	152
4.3.3.4	Explizite Formeln für die Abstands- und Orientierungsabhängigkeit der Multipolkräfte einfacher Moleküle . . . . .	153
4.3.3.5	Erfassung der Multipolkräfte durch Punkt-Ladungs-Modelle . . . . .	162

4.3.4	Beiträge zweiter Ordnung zur intermolekularen Energiefunktion: Induktions- und Dispersionskräfte . . . . .	162
4.3.4.1	Der Störterm zweiter Ordnung als Summe über Paar- und Dreikörperkräfte . . . . .	162
4.3.4.2	Das Paarpotential der Induktionskräfte . . . . .	166
4.3.4.3	Das Paarpotential der Dispersionskräfte . . . . .	175
4.3.4.4	Das Dreikörperpotential der Induktionskräfte . . . . .	181
4.3.5	Beiträge dritter Ordnung zur intermolekularen Energiefunktion: Dreikörper-Dispersionskräfte . . . . .	189
4.3.5.1	Der allgemeine Ausdruck für das Dreikörperpotential der Dispersionskräfte . . . . .	189
4.3.5.2	Die Entwicklungskoeffizienten der Dreikörper-Dispersionskräfte . . . . .	195
4.3.5.3	Explizite Formeln für die Abstands- und Orientierungsabhängigkeit der Dreikörper-Dispersionskräfte einfacher Moleküle . . . . .	197
4.4	Intermolekulare Potentiale starrer Moleküle bei kleinen inter- molekularen Abständen . . . . .	199
4.4.1	Das „Site-Site“-Abstoßungspotential . . . . .	200
4.4.1.1	Analytische Darstellung der Orientierungsabhängigkeit des „Site-Site“-Paarpotentials . . . . .	201
4.4.1.2	Die Darstellung des „Site-Site“-Paarpotentials durch eine Entwicklung in Kugelflächenfunktionen . . . . .	205
4.4.1.3	Beziehungen zwischen den Parametern des „Site-Site“-Paarpotentials . . . . .	210
4.4.2	Das $\delta$ -Überlappungspotential . . . . .	212
4.4.3	Das Kihara-Potential mit anisotropem Kern . . . . .	214
4.4.4	Das Gaußsche Überlappungspotential . . . . .	215
4.5	Praktische Wechselwirkungsmodelle für starre Moleküle . . . . .	217
4.5.1	Empirische Paarpotentiale für isotrope Wechselwirkungen . . . . .	217
4.5.1.1	Das Hartkugelpotential . . . . .	218
4.5.1.2	Das Kastenpotential . . . . .	218
4.5.1.3	Das Sutherland-Potential . . . . .	218
4.5.1.4	Das Lennard-Jones-(12-6)-Potential . . . . .	219
4.5.1.5	Das Lennard-Jones-( $n$ -6)-Potential . . . . .	219
4.5.1.6	Das Kihara-Potential mit kugelförmigem Kern . . . . .	220
4.5.1.7	Das Maitland-Smith-Kihara-Potential . . . . .	220
4.5.1.8	Das Hanley-Klein-Potential . . . . .	221
4.5.1.9	Das Buckingham-Corner-Potential . . . . .	221
4.5.1.10	Das $n$ -exp-6-8-Potential . . . . .	221
4.5.2	Kombinationsregeln für die Potentialparameter bei isotropen Wechselwirkungen zwischen ungleichen Molekülen . . . . .	221
4.5.3	Praktische Paarpotentiale für anisotrope Wechselwirkungen . . . . .	223
4.6	Zusammenfassung . . . . .	224
Anhang 4.1	Die Zwei-Zentren-Entwicklung von $1/r_{ab}$ in Kugelflächenfunktionen . . . . .	224
Anhang 4.2	Darstellung der Zwei-Zentren-Entwicklung in molekülfesten Koordinatensystemen . . . . .	229
Anhang 4.3	Theoreme über Produkte von Kugelflächenfunktionen und Drehmatrizen . . . . .	231
Anhang 4.4	Theoreme über $3j$ -Symbole . . . . .	232
Anhang 4.5	Berechnungsformeln für die C-Koeffizienten und $6,9j$ -Symbole . . . . .	234
Anhang 4.6	Theoreme über Winkelmittlung von Drehmatrizen . . . . .	236
	Literatur zu Kapitel 4 . . . . .	236
<b>5</b>	<b>Reale Gase</b> . . . . .	<b>238</b>
5.1	Die Virialgleichung . . . . .	239
5.2	Reine Gase aus Molekülen mit kugelförmigen Wechselwirkungen . . . . .	244

5.2.1	Die statistische Ableitung der Virialgleichung und ihre Anwendung . . . . .	244
5.2.2	Beziehungen zwischen den Transporteigenschaften und dem Paarpotential . . . . .	259
5.3	Das Prinzip korrespondierender Zustände . . . . .	262
5.4	Reine Gase aus starren, mehratomigen Molekülen . . . . .	269
5.4.1	Die statistischen Gleichungen für die Virialkoeffizienten . . . . .	269
5.4.2	Die kinetischen Gleichungen für die Transporteigenschaften in der Mason-Monchik-Approximation . . . . .	273
5.4.3	Die Berechnung thermophysikalischer Gasdaten nach dem SSR-MPA-Modell . . . . .	273
5.4.3.1	Direkte Integrationen der statistischen Gleichungen . . . . .	274
5.4.3.2	Störungsrechnungen mit dem Lennard-Jones-Referenzpotential . . . . .	281
5.5	Gasgemische . . . . .	292
5.6	Zusammenfassung . . . . .	302
Anhang 5.1 Transformation zur Integration über $\bar{r}_1 \bar{r}_2 \bar{r}_3$ . . . . .		303
Literatur zu Kapitel 5 . . . . .		304
<b>6</b>	<b>Flüssigkeiten</b> . . . . .	<b>306</b>
6.1	Computersimulationen . . . . .	307
6.2	Das Prinzip korrespondierender Zustände . . . . .	310
6.3	Thermodynamische Funktionen starrer Moleküle als Integrale über Korrelationsfunktionen . . . . .	321
6.3.1	Definition von Korrelationsfunktionen . . . . .	321
6.3.2	Thermodynamische Funktionen aus Korrelationsfunktionen . . . . .	327
6.3.2.1	Die innere Energie . . . . .	328
6.3.2.2	Der Druck . . . . .	329
6.3.2.3	Die Kompressibilität . . . . .	335
6.3.2.4	Freie Energie, freie Enthalpie und Entropie . . . . .	337
6.4	Das Hartkörperfluid . . . . .	338
6.4.1	Strukturelle und thermodynamische Eigenschaften des Hartkugelfluids . . . . .	338
6.4.2	Die Eigenschaften nichtkugelförmiger harter Körper . . . . .	348
6.5	Störungsrechnungen für starre Moleküle . . . . .	350
6.5.1	Die $\lambda$ -Entwicklung . . . . .	350
6.5.2	Die Blip-Funktion-Entwicklung . . . . .	351
6.5.3	Störungsrechnungen für isotrope Wechselwirkungen mit dem Hartkugelferenzsystem . . . . .	354
6.5.4	Störungsrechnung für anisotrope Wechselwirkungen mit dem Lennard-Jones-Referenzsystem . . . . .	372
6.5.4.1	Auswertung des Störterms $(A^{\lambda\lambda}/NkT)_A$ . . . . .	375
6.5.4.2	Auswertung des Störterms $(A^{\lambda\lambda}/NkT)_B$ . . . . .	377
6.5.4.3	Auswertung des Störterms $(A^{\lambda\lambda\lambda}/NkT)_A$ . . . . .	380
6.5.4.4	Auswertung des Störterms $(A^{\lambda\lambda\lambda}/NkT)_B$ . . . . .	381
6.5.4.5	Berücksichtigung von nichtadditiven Dreikörperkräften . . . . .	386
6.5.4.6	Die Verwendung des Lennard-Jones-(12-6)-Systems als Referenzsystem . . . . .	390
6.5.4.7	Die Konvergenz der Popleschen Störungsentwicklung . . . . .	392
6.5.4.8	Anwendung auf reale Systeme . . . . .	396
6.5.5	Störungsrechnungen für anisotrope Wechselwirkungen mit einem nichtkugelförmigen Referenzsystem . . . . .	411
6.6	Zusammenfassung . . . . .	416
Literatur zu Kapitel 6 . . . . .		417

<b>7</b>	<b>Mischphasen</b>	<b>419</b>
7.1	Computersimulationen	421
7.2	Thermodynamische Funktionen als Integrale über Korrelationsfunktionen	423
7.3	Mischungen aus harten Körpern	425
7.3.1	Mischungen aus harten Kugeln	425
7.3.2	Mischungen aus nichtkugelförmigen harten Körpern	435
7.4	Konforme Lösungen	435
7.4.1	Die van-der Waals-1-Approximation	436
7.4.2	Die „Mean-Density“-Approximation	446
7.4.3	Die Hartkugel-Entwicklungstheorie	453
7.4.4	Die Hartkugel-Störungstheorie	456
7.4.5	Vergleich und Bewertung der verschiedenen Mischungsmodelle für konforme Lösungen	463
7.5	Störungsrechnungen für Gemische aus starren Molekülen	469
7.5.1	Störungsrechnungen für isotrope Wechselwirkungen mit dem Hartkugelreferenzsystem	469
7.5.2	Störungsrechnungen für anisotrope Wechselwirkungen mit der konformen Lennard-Jones-Referenzmischung	473
7.5.2.1	Die Störterme 1. Ordnung	474
7.5.2.2	Die Störterme 2. Ordnung	475
7.5.2.3	Die Störterme 3. Ordnung	479
7.5.2.4	Die Eigenschaften der Lennard-Jones-Referenzmischung	480
7.5.2.5	Anwendungen von Störungsrechnungen für anisotrope Wechselwirkungen mit der Lennard-Jones-Referenzmischung	480
7.5.3	Störungsrechnungen mit anisotropen Referenzmischungen	489
7.6	Zusammenfassung	490
	Literatur zu Kapitel 7	490
	Sachverzeichnis	493