Użyteczne wzory na funkcje trygonometryczne.

$\sin^2 x + \cos^2 x = 1$ $\quad \frac{\sin x}{\cos x} = tgx$ $\quad \frac{\cos x}{\sin x} = ctgx$

k Є C

sin(x+2kπ) = sin x cos(x+2kπ) = cos x sin(-x) = -sin x cos(-x) = cos x

tg(x+kπ) = tg x ctg(x+kπ) = ctg x tg(-x) = -tg x ctg(-x) = -ctg x

sin (x + y) = sin x cos y + cos x sin y

cos (x + y) = cos x cos y – sin x sin y

$$tg(x+y) = \frac{tgx + tgy}{1 - tgx \cdot tgy} \qquad ctg(x+y) = \frac{ctgx \cdot ctgy - 1}{ctgx + ctgy}$$

$\sin 2x = 2\sin x \cos x$ $\cos 2x = \cos^2 x - \sin^2 x$ $tg\,2x = \frac{2tgx}{1 - tg^2 x}$ $ctg\,2x = \frac{ctg^2 x - 1}{2ctgx}$

$$\sin x + \sin y = 2\sin\frac{x+y}{2}\cos\frac{x-y}{2} \qquad \sin x - \sin y = 2\cos\frac{x+y}{2}\sin\frac{x-y}{2}$$

$$\cos x + \cos y = 2\cos\frac{x+y}{2}\cos\frac{x-y}{2} \qquad \cos x - \cos y = -2\sin\frac{x+y}{2}\sin\frac{x-y}{2}$$

$$tgx + tgy = \frac{\sin(x+y)}{\cos x \cos y} \quad tgx - tgy = \frac{\sin(x-y)}{\cos x \cos y} \quad ctgx + ctgy = \frac{\sin(x+y)}{\sin x \sin y} \quad ctgx - ctgy = -\frac{\sin(x-y)}{\sin x \sin y}$$

Pochodne funkcji.

$$f'(x_0) = \lim_{\Delta x \to o} \frac{f(x_0 + \Delta x) - f(x_0)}{\Delta x}$$

y = c $y' = 0$

y = c•x $y' = 1 \bullet c$

$y = x^n$ $y' = nx^{n-1}$

$y = \sqrt[n]{x}$ $y' = \frac{1}{n\sqrt[n]{x^{n=1}}}$

$y = \frac{1}{x^n}$ $y' = -\frac{n}{x^{n+1}}$

y = sin x $y' = \cos x$

y = cos x $y' = -\sin x$

y = tg x $y' = \frac{1}{\cos^2 x}$

y = ctg x $y' = -\frac{1}{\sin^2 x}$

y = f(x) + g(x) $y' = f'(x) + g'(x)$

y = f(x) - g(x) $y' = f'(x) - g'(x)$

y = f(x) · g(x) $y' = f'(x) \cdot g(x) + g'(x) \cdot f(x)$

$y = \frac{f(x)}{g(x)}$ $y' = \frac{f'(x)g(x) - f(x)g'(x)}{[g(x)]^2}$

y = f(g(x)) $y' = f'[g(x)]g'(x)$

Użyteczne wzory na logarytmy.

$x = \log_a b$ $a^x = b$

$\log_a b^n = n \log_a b$

$\log_a b = -\log_a \frac{1}{b}$

$\log_a (b \cdot c) = \log_a b + \log_a c$

$\log_a \frac{b}{c} = \log_a b - \log_a c$

$\log_c b = \frac{\log_a b}{\log_a c}$

ln ≡ $\log_e$, gdzie e=2.718….

$(\log_a x)' = \frac{1}{x \cdot \ln(a)}$

$(\ln(x))' = \frac{1}{x}$

$(e^x)' = e^x$

Minima, maksima, punkty siodłowe

Warunki minimum funkcji jednej zmiennej :

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = 0$$ Warunek konieczny

$$f''(x) = \frac{d^2 f}{dx^2} > 0$$ Warunek wystarczający

Warunki maksimum funkcji jednej zmiennej :

$$f'(x) = \frac{df}{dx} = 0$$ Warunek konieczny

$$f''(x) = \frac{d^2 f}{dx^2} < 0$$ Warunek wystarczający

Funkcje wielu zmiennych

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} = 0$$
$$\frac{\partial f}{\partial x_2} = 0$$
$$\dots$$
$$\frac{\partial f}{\partial x_n} = 0$$

Warunek konieczny punktu krytycznego

Hesjan i jego wartości własne (to w pionowych kreskach jest wyznacznikiem, λ jest którąś z wartości własnych)

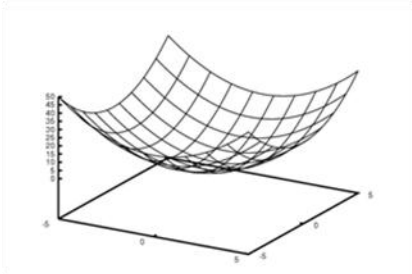
$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} \end{pmatrix} \qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2} - \lambda & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2} - \lambda & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_2 \partial x_n} \\ \dots & \dots & \ddots & \dots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1} & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_2} & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Twierdzenie Schwartza : jeżeli drugie pochodne mieszane są ciągłe to $\frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_j \partial x_i}$ **dla każdej pary *i, j*.**

Jeżeli pochodne mieszane są równe 0 to wartości własne hesjanu są równe jego elementom diagonalnym $\frac{\partial^2 f}{\partial x_1^2}, \frac{\partial^2 f}{\partial x_2^2}, \dots, \frac{\partial^2 f}{\partial x_n^2}$.

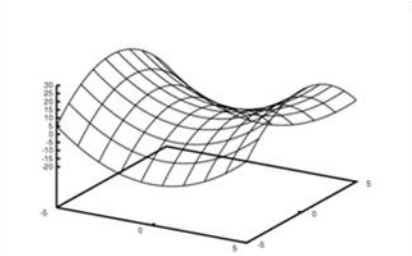
Dla funkcji dwóch zmiennych:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial y^2} \end{pmatrix} \qquad \begin{vmatrix} \dfrac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \lambda & \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \dfrac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \lambda \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} - \lambda\right)\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} - \lambda\right) - \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right)^2 = 0$$



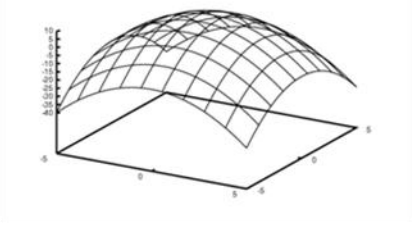
Minimum: wszystkie wartości własne hesjanu > 0

Odpowiada stabilnemu stanowi układu.



Punkt siodłowy pierwszego rzędu): $\lambda_1<0$, λ_2, …, $\lambda_n>0$

Odpowiada stanowi przejściowemu. Punkty siodłowe wyższych rzędów nie są interesujące.



Maksimum: wszystkie wartości własne hesjanu < 0

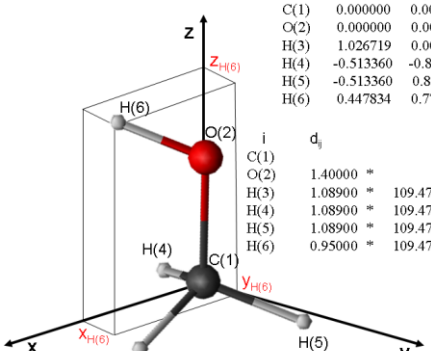
Nie jest interesujące.

Podstawy mechaniki molekularnej

Cząsteczka metanolu:
kartezjański układ współrzędnych oraz współrzędne wewnętrzne

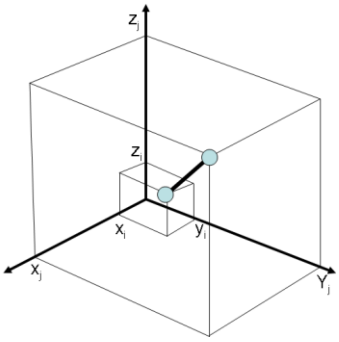
Atom	x (Å)	y (Å)	z (Å)
C(1)	0.000000	0.000000	0.000000
O(2)	0.000000	0.000000	1.400000
H(3)	1.026719	0.000000	-0.363000
H(4)	-0.513360	-0.889165	-0.363000
H(5)	-0.513360	0.889165	-0.363000
H(6)	0.447834	0.775672	1.716667

i	d_{ij}		α_{ijk}		β_{ijkl}		j	k	l
C(1)									
O(2)	1.40000	*					1		
H(3)	1.08900	*	109.47100	*			1	2	
H(4)	1.08900	*	109.47100	*	120.00000	*	1	2	3
H(5)	1.08900	*	109.47100	*	-120.00000	*	1	2	3
H(6)	0.95000	*	109.47100	*	180.00000	*	2	1	5



Obliczanie długości wiązań ze współrzędnych kartezjańskich atomów

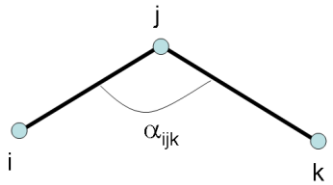
$$d_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2} = \left|\vec{ij}\right|$$



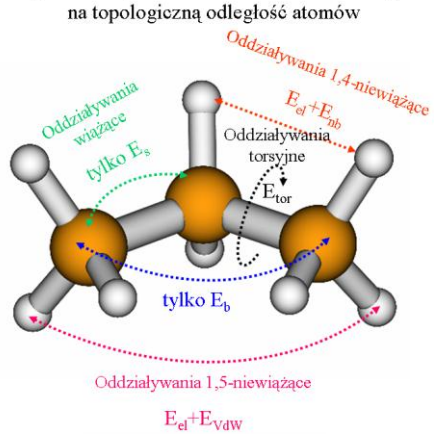
Obliczanie kątów płaskich ze wpółrzędnych kartezjańskich

$$\cos\alpha_{ijk} = \frac{(x_i - x_j)(x_k - x_j) + (y_i - y_j)(y_k - y_j) + (z_i - z_j)(z_k - z_j)}{d_{ij} d_{jk}}$$

$$= \frac{\vec{ji} \circ \vec{jk}}{\left|\vec{ji}\right|\left|\vec{jk}\right|} = \frac{\vec{ji}}{\left|\vec{ji}\right|} \circ \frac{\vec{jk}}{\left|\vec{jk}\right|} = \hat{\mathbf{u}}_{ji} \circ \hat{\mathbf{u}}_{jk}$$



Podział energii oddziaływań w mechanice molekularnej ze względu na topologiczną odległość atomów



Wyrażenie na energię konformacyjną w empirycznych polach siłowych

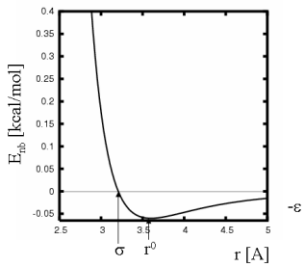
$$E = \overbrace{\sum_i \frac{1}{2} k_i^d \left(d_i - d_i^0\right)^2}^{E_s} + \overbrace{\sum_i \frac{1}{2} k_i^\theta \left(\theta_i - \theta_i^0\right)^2}^{E_b} +$$

$$\overbrace{\sum_i \sum_{j<i} 332 \frac{q_i q_j}{D r_{ij}}}^{E_{el}} + \overbrace{\sum_i \sum_{j<i} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^6 \right]}^{E_{nb}} +$$

$$\overbrace{\sum_i \frac{V_i^{(1)}}{2}\left(1 + \cos\tau_i\right) + \frac{V_i^{(2)}}{2}\left(1 \pm \cos 2\tau_i\right) + \frac{V_i^{(3)}}{2}\left(1 + \cos 3\tau_i\right)}^{E_{tor}}$$

Potencjał niewiążący Lennarda-Jonesa (6-12)

$$E_{nb}(r) = \varepsilon\left[\left(\frac{r^0}{r}\right)^{12} - 2\left(\frac{r^0}{r}\right)^6\right] \quad E_{nb}(r) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right]$$



$$r^o = 2^{\frac{1}{6}}\sigma$$

$$r_{ij}^0 = r_i^0 + r_j^0$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$$

Siła działająca na atom *i* wzdłuż współrzędnej *x*

$$F_{x_i} = -\frac{\partial E_p}{\partial x_i} \quad E_p - \text{energia potencjalna}$$

JEDNOSTKI

$$[E] = [kcal/mol] \Rightarrow [F] = kcal/mol \cdot \text{A}$$

$$[F] = \frac{[J = N \cdot m]"4186(kcal \Rightarrow J)"}{[mol]"6{,}023 \cdot 10^{23}"[A = m]"10^{-10}"} = [N]$$

Wektorowo przy założeniu, że

$$E = \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{i} e_{ij}\left(r_{ij}\right)$$

$$F_{\mathbf{r}_i} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} E_p = -\sum_{j \neq i} \frac{de_{ij}}{dr_{ij}} \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{\left\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right\|} = -\sum_{j \neq i} \frac{de_{ij}}{dr_{ij}} \hat{\mathbf{r}}_{ji}$$

$\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_j$: wektory położeń atomów; $\left\|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\right\| = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$

Prawo rozkładu Boltzmanna i obliczanie wielkości termodynamicznych

Prawdopobobieństwo i średnia energia: sumowanie po stanach unikalnych (stany mogą mieć te same energie ale każdy liczymy raz)

$$P_k = \frac{n_k}{\sum_{k=1}^{Z} n_k} = \frac{\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)}{\sum_{k=1}^{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)} = \frac{1}{Q}\exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)$$

$$Q = \sum_{k=1}^{Z} \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)$$

$$E = \overline{E} = \frac{1}{Q}\sum_{k=1}^{Z} \varepsilon_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Prawdopodobieństwo i średnia energia: sumowanie po stanach zdegenerowanych (grupujemy stany o tej samej energii w jeden):

$$P_k = \frac{\omega_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)}{\sum_{k=1}^{Z} \omega_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)} = \frac{1}{Q}\omega_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)$$

$$Q = \sum_{k=1}^{Z} \omega_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)$$

$$E = \overline{E} = \frac{1}{Q}\sum_{k=1}^{Z} \omega_k \varepsilon_k \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V}$$

Pozostałe funkcje termodynamiczne (tylko przez różniczkowanie):

$$F = -k_B T \ln Q$$

$$S = -k_B \sum_{k=1}^{Z} P_k \ln P_k = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + k_B \ln Q = \frac{E - F}{T}$$

$$p \equiv \overline{p} = -\overline{\frac{\partial \varepsilon}{\partial V}} = \sum_{i=1}^{Z} P_i \left(-\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\right) = -\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial V}\exp\left(-\beta\varepsilon_i\right) = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{1}{k_B T^2}\left[\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i^2 \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right) - \left[\frac{1}{Q}\sum_{i=1}^{Z} \varepsilon_i \exp\left(-\frac{\varepsilon_k}{k_B T}\right)\right]^2\right] = \frac{1}{k_B T^2}\left(\overline{E^2} - \overline{E}^2\right)$$

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial N} = -k_B T \frac{\partial \ln Q}{\partial N}$$

Funkcja podziału i funkcje termodynamiczne jednoatomowego gazu doskonałego

$$Q = \frac{\left(q_{trans} q_{el} q_{nucl}\right)^N}{N!}$$

Suma statystyczna gazu złożonego z N atomów

m – masa atomu gazu

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V$$

V – objętość gazu

$$q_{el} = \omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}}$$

ω_{e0}, ω_{e1} – degeneracja podstawowego i wzbudzonego poziomu elektronowego, ε_1, ε_2, ..., energie pierwszego, drugiego... stanu wzbudzonego (ε_0=0; energie odnosimy do stanu podstawowego)

$$q_{nucl} = \omega_0 = (2S+1)^2$$

ω_0 – degeneracja stanu podstawowego jądra;

S – spin jądra

$$F(N,V,T) = -k_B T \ln Q = -N k_B T \ln\left(q_{trans} q_{el} q_{nucl}\right) + k_B T \ln N!$$

Energia swobodna

$$= -N k_B T \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N}\right] - N k_B T \ln\left(\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + \ldots\right)$$

e: podstawa logarytmów naturalnych

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N \omega_{e1} \varepsilon_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + \ldots}{\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + \ldots}$$

Energia wewnętrzna

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B + \frac{N \omega_{e0} \omega_{e1} (\varepsilon_1)^2 e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + \ldots}{k_B T^2 \left(\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}} + \ldots\right)^2}$$

Pojemność cieplna

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} = \frac{N k_B T}{V}$$

Ciśnienie

$$S = \frac{3}{2} N k_B + N k_B \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{Ve}{N}\right] + N k_B \ln\left(\omega_{e0} + \omega_{e1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{k_B T}}\right)$$

Entropia

$$\mu(T) = \mu_0(T) + k_B T \ln p = \mu_0'(T) + k_B T \ln \frac{N}{V}$$

Potencjał chemiczny

$$\mu_0(T) = -k_B T \ln\left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} k_B T\right] - k_B T \ln q_{el} q_{nucl}$$

Poziomy energii oraz sumy statystyczne oscylacyjne cząsteczek dwuatomowych

$$\varepsilon_k^{osc} = h\nu\left(n+\frac{1}{2}\right) \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$$

$$q_{osc} = \sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\frac{h\nu}{k_B T}\left(n+\frac{1}{2}\right)\right] = \frac{\exp\left(-\frac{h\nu}{2k_B T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)}$$

$$= \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{h\nu}{k_B T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)}{1-\exp\left(-\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)}$$

$$\Theta_{vib} = \frac{h\nu}{k_B}$$

Poziomy energii oraz rotacyjne sumy statystyczne cząsteczek dwuatomowych

$$\varepsilon_J^{rot} = \overline{B}J(J+1)$$

$$\overline{B} = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$$

J: numer poziomu rotacyjnego; degeneracja=2J+1

$$I = m_1 x_1^2 + m_2 x_2^2 = \frac{m_1 m_2}{m_1+m_2}d^2 = \mu d^2$$

Heterodijądrowe

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\frac{\overline{B}J(J+1)}{k_B T}\right]$$

$$q_{rot}(T) \approx \int_0^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\frac{\overline{B}J(J+1)}{k_B T}\right]dJ$$

$$= \int_0^{\infty}\exp\left[-\beta\overline{B}J(J+1)\right]d\left[J(J+1)\right] = \frac{k_B T}{\overline{B}} = \frac{8\pi^2 I k_B T}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = \frac{\overline{B}}{k_B}$$

$$q_{rot}(T) \approx \frac{T}{\Theta_r}$$

Homodijądrowe

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=parzyste}^{\infty}(2J+1)\exp\left[-\frac{\overline{B}J(J+1)}{k_B T}\right] .....\{J=2j\}$$

$$q_{rot}(T) = \sum_{j=p}^{\infty}(4j+1)\exp\left[-\frac{\overline{B}2j(2j+1)}{k_B T}\right]$$

$$q_{rot}(T) \approx \int_0^{\infty}(4j+1)\exp\left[-\frac{\overline{B}2j(2j+1)}{k_B T}\right]dj .....\{j(2j+1)=t\}$$

$$= \int_0^{\infty}\exp\left[-\frac{\overline{B}2t}{k_B T}\right]dt = \frac{T}{2\Theta_r}$$

$$\Theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k_B} = \frac{\overline{B}}{k_B}$$

$$q_{rot}(T) \approx \frac{T}{2\Theta_r}$$

Cząsteczki dwuatomowe: funkcja podziału i funkcje termodynamiczne

Uwaga! Wszystkie poniższe wzory zawierają liczbę cząsteczek a nie liczbę moli. Przy obliczaniu wielkości „molowych" należy dokonać przeliczenia (np. zamiast Nk_B piszemy nR). Podobnie, w poniższych wzorach energia dysocjacji D_e i skorygowana o energią drgań zerowych energia dysocjacji D_0 są podane w przeliczeniu na cząsteczkę. W zadaniach te wielkości są podane w przeliczeniu na mol.

$$Q(N,V,T)=\frac{[q(V,T)]^N}{N!}\approx\frac{[q(V,T)]^N}{N^N e^{-N}}=\left[\frac{q(V,T)e}{N}\right]^N$$

$$q(V,T)=q_{trans}q_{rot,nucl}q_{osc}q_{el}=\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}V\frac{8\pi^2Ik_BT}{\sigma h^2}e^{-\frac{h\nu}{2k_BT}}\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)^{-1}\omega_{e1}e^{\frac{D_e}{k_BT}}$$

$$=\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{T}{\sigma\Theta_r}e^{-\frac{\Theta_{vib}}{2T}}\left(1-e^{-\frac{\Theta_{vib}}{T}}\right)^{-1}\omega_{e1}e^{\frac{D_e}{k_BT}}$$

$$F=-Nk_BT\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Ve}{N}\right]+\ln\left[\frac{8\pi^2Ik_BT}{\sigma h^2}\right]-\ln\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)+\ln\omega_{e1}\right\}-N\overbrace{\left(D_e-\frac{h\nu}{2}\right)}^{D_o}=$$

$$-Nk_BT\left\{\ln\left[\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Ve}{N}\right]+\ln\left[\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right]-\ln\left(1-e^{-\frac{\Theta_{vib}}{T}}\right)+\ln\omega_{e1}\right\}-N\overbrace{\left(D_e-\frac{1}{2}k_B\Theta_{osc}\right)}^{D_o}=$$

$$E=Nk_BT\left(\frac{5}{2}+\frac{\frac{h\nu}{k_BT}}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}\right)-N\overbrace{\left(D_e-\frac{h\nu}{2}\right)}^{D_o}=Nk_BT\left(\frac{5}{2}+\frac{\frac{\Theta_{vib}}{T}}{e^{\frac{\Theta_{vib}}{T}}-1}\right)-N\overbrace{\left(D_e-\frac{1}{2}k_B\Theta_{vib}\right)}^{D_o}$$

$$D_o=D_e-\frac{h\nu}{2}=D_e-\frac{1}{2}k_B\Theta_{vib}$$

$$C_V=Nk_B\left[\frac{5}{2}+\left(\frac{h\nu}{k_BT}\right)^2\frac{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}}{\left(e^{h\nu/k_BT}-1\right)^2}\right]=Nk_B\left[\frac{5}{2}+\left(\frac{\Theta_{vib}}{T}\right)^2\frac{e^{\frac{\Theta_{vib}}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_{vib}}{T}}-1\right)^2}\right]$$

$$S=Nk_B\left[\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{Ve^{5/2}}{N}+\ln\frac{8\pi^2Ik_BTe}{\sigma h^2}+\frac{\frac{h\nu}{k_BT}}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}}-1}-\ln\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)+\ln\omega_{e1}\right]$$

$$pV=Nk_BT$$

$$\mu(T)=\mu_0(T)+k_BT\ln p=\mu_0'(T)+k_BT\ln C$$

$$\frac{\mu^0(T)}{k_BT}=-\ln\left(\frac{2\pi mk_BT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}-\ln\frac{8\pi^2Ik_BT}{\sigma h^2}+\frac{h\nu}{2k_BT}+\ln\left(1-e^{-\frac{h\nu}{k_BT}}\right)-\frac{D_e}{k_BT}-\ln\omega_{e1}$$