

QUÍMICA FÍSICA III

Tema 1

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA: FUNDAMENTOS Y SISTEMAS DE PARTÍCULAS INDEPENDIENTES

INDICE

- 1.- Introducción a la Termodinámica Estadística
 - 1.1. Origen de la Termodinámica Estadística
 - 1.2. Estados de un Sistema. Relación entre las Propiedades Macroscópicas y Microscópicas de un Sistema.
- 2.- ¿Cómo se calculan las propiedades termodinámicas? El concepto de colectivo
 - 2.1. Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico
 - 2.2. Funciones Termodinámicas en el Colectivo canónico.
 - 2.3. Propiedades e interpretación de la Función de partición canónica.
- 3.-Función de Partición en Sistemas de Partículas no Interactuantes.
- 4.- Función de Partición Molecular.
- 5.- Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal.
- 6.- La constante de equilibrio entre gases ideales.

1.1.- Introducción a la Termodinámica Estadística

1.1.1. Origen de la Termodinámica Estadística

La *mecánica estadística* proporciona el nexo de unión entre la descripción *mecánica* (cuántica o clásica) y *termodinámica* de un sistema macroscópico. Su objetivo es predecir y explicar las propiedades macroscópicas de un sistema (entropía, capacidad calorífica, tensión superficial, viscosidad, ...) a partir de las propiedades microscópicas (geometría molecular, interacciones intermoleculares, masas moleculares, ...). La mecánica estadística se asienta sobre tres pilares: el punto de partida (la mecánica), el punto de llegada (la termodinámica) y el camino entre ambos (la estadística). Originariamente la mecánica estadística surge del trabajo de Maxwell y Boltzmann sobre los gases (Teoría Cinética de Gases, que se estudiará en otro tema), aunque tomó un enfoque distinto a partir del trabajo de Gibbs (que publicó en 1902 su libro 'Elementary Principles in Statistical Mechanics'). Habitualmente la mecánica estadística se divide en dos partes:

- La mecánica estadística de equilibrio (o *termodinámica estadística*) que se ocupa de sistemas en equilibrio termodinámico)
- La mecánica estadística de no equilibrio dedicada al estudio de los fenómenos de transporte (de calor, materia, ...) y de las reacciones químicas.

1.1.2.- Estados de un Sistema. Relación entre las propiedades macroscópicas y microscópicas de un Sistema.

El problema que surge en la termodinámica estadística es el de conectar dos descripciones de un sistema macroscópico, es decir, el formado por un gran número (N) de partículas o moléculas. El estado de un sistema (cada una de las formas en que puede presentarse) se puede especificar de dos maneras distintas, distinguiendo entonces entre:

- Estado Macroscópico o *Macroestado*: El estado del sistema se define por los valores de algunas variables macroscópicas denominadas funciones de estado (no dependen de la historia del sistema) relacionadas entre sí por una ecuación de estado. Así, para una sustancia pura en equilibrio el estado de un sistema monofásico queda definido por tres variables; por ejemplo la Presión (P), la Temperatura (T) y el número de moles (n). Otras variables macroscópicas (el Volumen, V, por ejemplo) pueden obtenerse mediante la ecuación de estado correspondiente. Si nuestro sistema es un gas ideal $V = \frac{nRT}{P}$, si es un gas real

podríamos usar otro tipo de ecuaciones como la de van der Waals:
$$\left(P + \frac{an^2}{V} \right) (V - nb) = nRT,$$

donde a y b son constantes propias de cada gas. El macroestado, pues, en este caso queda completamente especificado usando tres variables o funciones de estado, ya que cualquier otra magnitud puede obtenerse a partir de ellas. Así la energía interna podría obtenerse como una función: $U=U(P,T,n)=U(V, T,n)=U(\dots)$.

- Estado microscópico o *Microestado*: La forma de especificar el estado microscópico de un sistema depende de si se utiliza en su descripción la mecánica clásica o la cuántica.

En mecánica clásica el estado microscópico de un sistema de N partículas queda especificado cuando se conocen las coordenadas y velocidades de todas ellas en un instante t dado:

$$x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N \equiv \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$$

$$v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}, \dots, v_{xN}, v_{yN}, v_{zN} \equiv \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$$

Se necesitan por tanto 6N variables, a partir de las cuales se pueden calcular las propiedades del sistema, tales como la energía total, suma de la cinética (K) y potencial (V_p)

$$E = K + V_p = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + V_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.1)$$

La energía del sistema dependerá del número de partículas y el volumen disponible $E=E(N,V)$.

En mecánica cuántica el estado queda definido por la función de onda del sistema. Si hay N partículas serán necesarios 4N números cuánticos para especificar la función de onda (por ejemplo para un electrón se necesitan cuatro números cuánticos: n, l, m y el de espín, m_s). Conocida la función de onda se puede calcular la energía del sistema:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (1.2)$$

siendo la energía, como en el caso anterior, función de N y V.

Por supuesto, las descripciones micro y macroscópicas no son independientes entre sí, ya que se refieren a un mismo sistema. ¿Cuál es la relación entre ambas? Al pasar de una descripción microscópica a una macroscópica se produce una drástica selección de la información ya que pasamos de necesitar 4N (ó 6N) variables a sólo unas pocas (3 para una sustancia pura). ¿Cómo se produce esta reducción? Supongamos que tenemos un sistema en un recipiente cerrado de paredes rígidas y conductoras en contacto con un baño termostático. En este sistema el macroestado se puede especificar fácilmente mediante los valores del número de partículas, volumen y temperatura (por ejemplo 1 mol de gas a 298 K y ocupando un volumen de 20 L). Si se observa el sistema en distintos momentos su estado macroscópico no cambiará (está en equilibrio). Sin embargo, las moléculas que lo componen están en continuo movimiento cambiando rápidamente sus coordenadas y velocidades. Es decir, se tiene un único macroestado pero muchos microestados diferentes compatibles con él. ¿Qué ocurre cuando se mide cualquier propiedad macroscópica? Si se intenta medir una propiedad como la presión introduciendo un barómetro, se necesita un tiempo finito para realizar la medición (por ejemplo 1 segundo), tiempo durante el cual el sistema pasará por un gran número de microestados (las velocidades con que se mueven las moléculas de un gas son del

orden de cientos de m/s). Cada una de las variables macroscópicas corresponde realmente a un promedio temporal sobre todos los microestados visitados durante la medida. Esta relación entre estado macroscópico y microscópico queda recogido en el gráfico mostrado en la Figura 1.1, en el que el sistema pasa por infinitud de estados microscópicos mientras permanece en el mismo estado macroscópico.

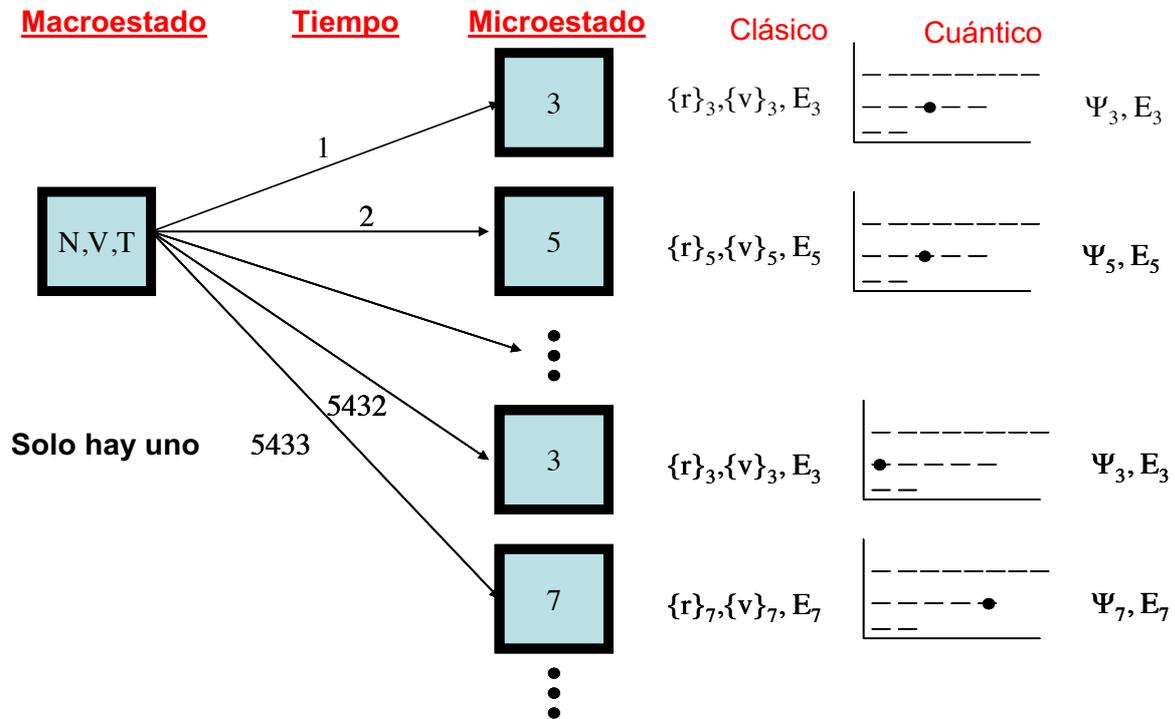


Figura 1.1.- Relación entre estado macroscópico y microestados

1.2.- ¿Cómo se calculan las propiedades termodinámicas? El concepto de colectivo

¿Cuál es la relación que existe entonces entre las propiedades macroscópicas del sistema y las microscópicas? Como se ha señalado, durante el proceso de medida de una variable macroscópica se visitan un gran número de estados microscópicos, por lo que el valor obtenido será el resultado de un promedio sobre los microestados visitados. Por ejemplo, la energía interna (magnitud termodinámica) es el promedio de las energías de todos los estados microscópicos visitados durante la evolución temporal del sistema:

$$U = \langle E \rangle_t \tag{1.3}$$

Recordemos que nuestro objetivo es el de ser capaces de calcular las propiedades macroscópicas a partir de las microscópicas. De acuerdo con la ecuación anterior para conocer la energía interna de nuestro sistema no sólo necesitamos conocer la energía de los diferentes microestados del sistema sino que además necesitamos conocer la evolución temporal del mismo, sabiendo qué microestados visita y durante cuánto tiempo. Evidentemente esto entraña una dificultad enorme.

Afortunadamente, se puede tomar un atajo. Supongamos que en lugar de tener la evolución temporal de un único sistema a lo largo de una secuencia enorme de microestados disponemos de un gran número (M) de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo estado macroscópico pero congeladas en los distintos estados microscópicos que aparecerían en su evolución temporal. Podemos visualizar este procedimiento como el equivalente a cortar los fotogramas de una película (la evolución temporal) y disponerlos todos juntos sobre una mesa. A este conjunto se le conoce como *colectivo*. Las M réplicas que forman el colectivo están distribuidas entre todos los microestados accesibles al sistema de forma que hay m_1 réplicas en el microestado 1 (con energía E_1), m_2 réplicas en el microestado 2 (con energía E_2), en general m_i réplicas en el microestado i (con energía E_i), como se ilustra en la Figura 1.2. Cuando hablamos de sistemas macroscópicos el número de microestados compatibles con el estado macroscópico es enorme (véase el apéndice 1), por lo que tanto M como m_i serán números muy grandes.

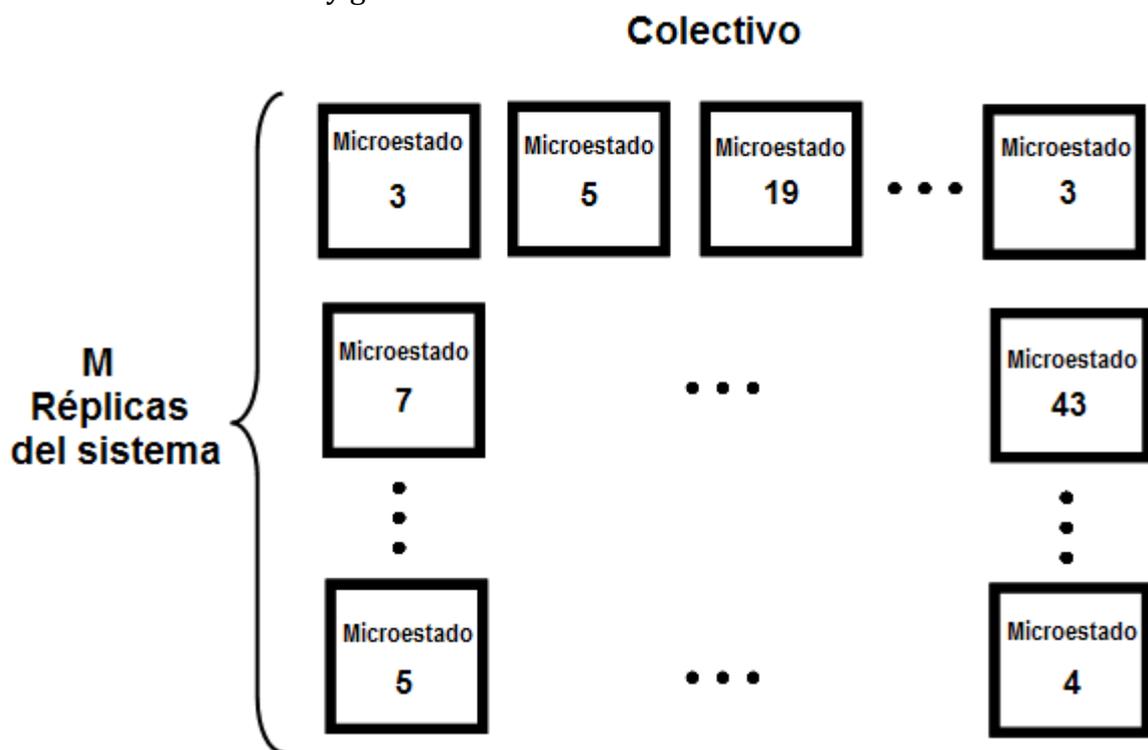


Figura 1.2.- Esquema mostrando las M réplicas de un sistema, un colectivo

Es importante resaltar el hecho de que en el colectivo todos los sistemas que aparecen en él son *macroscópicamente* idénticos, aunque puedan estar en estados *microscópicos* diferentes. El estado macroscópico se determinará especificando una serie de variables termodinámicas (3 para un sistema puro en una sola fase).

La energía del colectivo puede obtenerse sumando las energías de todas las réplicas que lo forman:

$$E_{col} = \sum_{i=1}^{sistemas} E_i = \sum_j^{microest} m_j E_j$$

La energía promedio de cada una de las réplicas del sistema se puede obtener simplemente dividiendo la energía del colectivo por el número de réplicas que lo forman:

$$\langle E \rangle_{col} = \frac{E_{col}}{M} = \sum_j^{microest} \frac{m_j E_j}{M} = \sum_j p_j E_j \quad (1.4)$$

siendo p_j la probabilidad de que aparezca un determinado microestado en el colectivo. Pues bien, la *hipótesis ergódica*, piedra angular de la mecánica estadística, establece la igualdad entre un gran número de medidas realizadas en distintos instantes sobre un único sistema y la medición en un instante dado sobre un gran número de sistemas idénticos. Este conjunto de sistemas idénticos sobre los que podemos efectuar una medida en un mismo instante es justamente el colectivo. Aceptando esta hipótesis, el promedio temporal de una propiedad de interés en el sistema es igual al valor medio de dicha propiedad en el colectivo. Así, la energía interna podremos calcularla como:

$$U = \langle E \rangle_t = \sum_j^{microest} p_j E_j \quad (1.5)$$

La hipótesis ergódica es un punto de partida no demostrable y se acepta en cuanto que conduce a resultados correctos. Sin embargo, se puede intentar racionalizarla considerando que si el tiempo empleado en el proceso de medida de una propiedad macroscópica, tal como la energía interna, es grandísimo comparado con el tiempo que tarda nuestro sistema en pasar de un microestado a otro, se puede suponer que durante la medición el sistema ha podido transitar por todos los microestados compatibles con el estado macroscópico, permaneciendo en cada uno de ellos un tiempo proporcional a la probabilidad de ocupación de ese microestado. Este procedimiento puede extenderse al cálculo de cualquier propiedad mecánica del sistema (aquellas que están definidas en los microestados):

$$\bar{X} = \sum_j p_j X_j$$

La aceptación de la hipótesis ergódica permite pues conocer algunas propiedades macroscópicas de un sistema a partir de las microscópicas si se conoce la probabilidad de ocupación de los microestados. Piénsese en el ejemplo del lanzamiento de un dado. Conocer el valor medio obtenido en un número pequeño de lanzamientos es una tarea muy complicada pues exigiría resolver las ecuaciones del movimiento del dado para las diferentes condiciones iniciales de cada lanzamiento. Ahora bien, el problema se simplifica enormemente si lo que se quiere saber es el resultado medio obtenido tras un gran número de lanzamientos. En ese caso podemos estar seguros de que cada uno de los posibles resultados de cada lanzamiento habrá salido un número de veces proporcional a su probabilidad (1/6 en este caso). El cálculo del valor medio puede obtenerse entonces utilizando la expresión anterior. Sin embargo, no todas las propiedades pueden calcularse de esta forma. Pensemos en la entropía. No existe un

valor de la entropía definido para cada microestado. Cuando se resuelve la ecuación de Schrödinger (o de Newton) no se encuentran valores de la entropía para cada una de las soluciones posibles. De hecho la entropía no es un concepto que dependa del microestado en que se encuentre nuestro sistema en un instante dado sino de cómo se desordena nuestro sistema entre todos los microestados que puede visitar en el estado macroscópico en que se encuentre. En general, cuantos más microestados puedan visitarse, mayor será el desorden de nuestro sistema y mayor la entropía. No obstante, para encontrar una expresión para la entropía también se puede hacer uso del colectivo, ya que la entropía (S) de un sistema está relacionada con el desorden que presenta (W), siendo la relación entre ambas magnitudes otro de los puntos de partida básicos de la Termodinámica Estadística, el *Postulado de Boltzmann*:

$$S = k \ln W \quad (1.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann (que más adelante se verá cómo puede determinarse, aunque aquí se adelanta que su valor es $k = R/N_A = 1,38065 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$). Una justificación, que no una demostración, de esta ecuación se proporciona en el apéndice 2 del tema.

Apliquemos esta ecuación para calcular la entropía de nuestro colectivo formado por M réplicas de manera que el microestado 1 aparezca m_1 veces, m_2 el microestado 2 ... m_n el microestado n . El desorden se puede cuantificar a través del número de formas en que se pueden repartir las M réplicas conservando dicha distribución. Teniendo en cuenta que las réplicas son distinguibles unas de otras porque representan sistemas macroscópicos, este peso lo podemos obtener como:

$$W = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots m_n!} = \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!} \quad (1.7)$$

Para ilustrar el empleo de esta expresión piénsese, por ejemplo, en el número de formas de repartir cuatro letras diferentes (distinguibles) a, b, c, d en dos grupos (microestados) con distintas distribuciones:

* Distribución $\{3,1\}$. Será la que contenga 3 letras en el primer grupo y 1 en el otro, habiendo $\frac{4!}{3!1!} = 4$ formas de conseguirlo, que son $(abc-d)$; $(abd-c)$; $(acd-b)$ y $(bcd-a)$

* Distribución $\{2,2\}$. Será aquella en que haya 2 en un grupo y 2 en otro, con $\frac{4!}{2!2!} = 6$ posibles formas, que son $(ab-cd)$; $(ac-bd)$; $(ad-bc)$; $(bc-ad)$; $(bd-ac)$ y $(cd-ab)$

Pues bien, existen más formas de repartir las letras en la distribución $\{2,2\}$ que en la $\{3,1\}$, pudiendo decirse que la distribución $\{2,2\}$ es más desordenada. Un mayor peso para una distribución indica que en ella es mayor el número de formas de repartir las M réplicas que forman el colectivo, por eso se usará W como una medida del desorden.

Combinando las ecuaciones anteriores ((1.6) y (1.7)) se puede obtener ahora la entropía de nuestro colectivo formado por M réplicas:

$$S_{col} = k \ln \frac{M!}{\prod_j m_j!} = k \ln M! - k \ln \prod_j m_j! = k \ln M! - k \sum_j \ln m_j!$$

Para simplificar el empleo de esta ecuación se va a utilizar una relación matemática que facilita el cálculo de logaritmos de factoriales de números muy grandes. Esta relación se conoce como la *aproximación de Stirling*:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad (\text{para } N \text{ grande}) \quad (1.8)$$

Se puede comprobar la validez de esta aproximación comparando, el valor exacto del logaritmo con el proporcionado por la fórmula de Stirling para diferentes valores de N. La Tabla 1.1 muestra cómo, para números suficientemente grandes, la aproximación funciona de forma excelente.

Tabla 1.1.- Comprobación de la validez de la aproximación de Stirling para valores grandes del factorial

N	lnN!	N lnN - N	Error (%)
10	15,104	13,026	13,76
50	148,48	145,60	1,94
100	363,74	360,52	0,89
1000	5912,1	5907,7	0,07

Ejercicio 1.1.- La aproximación de Stirling ($\ln x! \approx x \ln x - x$) permite evaluar el logaritmo de factoriales de números grandes con un error pequeño. Calcula y representa el error relativo (en %) obtenido al utilizar la fórmula de Stirling para calcular $\ln x!$ cuando $1 < x < 100$.

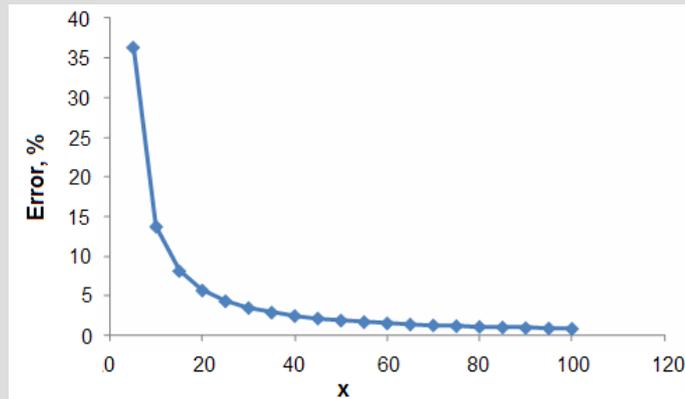
Solución.-

$$\ln x! = \ln[x(x-1)(x-2)\dots 1] = \ln x + \ln(x-1) + \ln(x-2) + \dots + \ln 1 = \sum_{x=1}^x \ln x \approx \int_{x=1}^x \ln x dx =$$

$$= [x \ln x]_1^x - [x]_1^x = [x \ln x - \ln 1] - [x - 1] \approx x \ln x - x$$

x	lnx!	xlnx-x	Error(%)
5	4,78749174	3,04718956	36,35
10	15,1044126	13,0258509	13,76
15	27,8992714	25,620753	8,17
20	42,3356165	39,9146455	5,72
25	58,0036052	55,4718956	4,36
30	74,6582363	72,0359214	3,51
35	92,1361756	89,4371822	2,93
40	110,32064	107,555178	2,51
45	129,123934	126,299812	2,19
50	148,477767	145,60115	1,94

55	168,327445	165,403325	1,74
60	188,628173	185,660674	1,57
65	209,342587	206,335173	1,44
70	230,439044	227,394667	1,32
75	251,890402	248,811609	1,22
80	273,673124	270,562131	1,14
85	295,766601	292,625357	1,06
90	318,15264	314,98287	1,00
95	340,815059	337,618305	0,94
100	363,739376	360,517019	0,89



Aplicando la aproximación de Stirling en nuestra ecuación para la entropía, queda:

$$S_{col} = kM \ln M - kM - k \sum_j m_j \ln m_j + k \sum_j m_j$$

y, asimismo, como la suma de todos los posibles m_j es igual al número total de réplicas (M):

$$S_{col} = kM \ln M - kM - k \sum_j m_j \ln m_j + kM = kM \ln M - k \sum_j m_j \ln m_j$$

Esta será la entropía del colectivo de réplicas, pero, como la entropía es una magnitud extensiva, la entropía de cada réplica, S , se puede obtener como:

$$S = \frac{S_{col}}{M} = k \ln M - k \sum_j \frac{m_j}{M} \ln m_j$$

Introduciendo ahora la probabilidad de que se dé un determinado microestado, $p_i = \frac{m_i}{M}$, queda:

$$\begin{aligned} S &= k \ln M - k \sum_j p_j \ln(M p_j) = k \ln M - k \sum_j p_j \ln p_j - k \sum_j p_j \ln M = \\ &= k \ln M - k \sum_j p_j \ln p_j - k \ln M \sum_j p_j \end{aligned}$$

que teniendo en cuenta que la suma de las probabilidades de todos los microestados posibles debe ser la unidad: $\sum_j p_j = 1$, se simplifica a:

$$S = k \ln M - k \sum_j p_j \ln p_j - k \ln M = -k \sum_j p_j \ln p_j$$

Este resultado nos indica que la entropía depende únicamente de las probabilidades de ocupación, de cómo se ocupan los diferentes microestados posibles (el desorden). Un macroestado perfectamente ordenado corresponde a aquél en que la probabilidad de un microestado es la unidad y la del resto cero. En ese caso se obtiene que su entropía es nula.

Ejercicio 1.2.- Suponga un sistema que dispone de tres posibles estados. Calcule la entropía del mismo (en unidades de k) suponiendo que las probabilidades de ocupación de los estados sean:

- a) $p_1=1, p_2=0, p_3=0$
- b) $p_1=1/2, p_2=1/2, p_3=0$
- c) $p_1=1/2, p_2=1/4, p_3=1/4$
- d) $p_1=1/3, p_2=1/3, p_3=1/3$

¿Cuál de las anteriores distribuciones corresponde a una máxima entropía?

Solución.- La entropía viene dada por la expresión $S = -k \sum_i p_i \cdot \ln p_i$

$$a) S = -k \sum_i p_i \cdot \ln p_i = -k[1 \ln 1 + 0 + 0] = 0$$

$$b) S = -k \sum_i p_i \cdot \ln p_i = -k[0,5 \ln 0,5 + 0,5 \ln 0,5 + 0] = 0,69 k$$

$$c) S = -k \sum_i p_i \cdot \ln p_i = -k[0,5 \ln 0,5 + 0,25 \ln 0,25 + 0,25 \ln 0,25] = 1,0 k$$

$$d) S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k[(1/3) \ln(1/3) + (1/3) \ln(1/3) + (1/3) \ln(1/3)] = 1,1 k$$

Se tienen ya, por tanto, las dos ecuaciones que permiten conectar el mundo microscópico con el macroscópico:

$$U = \sum_j p_j E_j \quad S = -k \sum_j p_j \ln p_j \quad (1.9)$$

Una vez solucionada la ecuación de Newton (clásica) o la de Schrödinger (cuántica) tendremos el conjunto de microestados de nuestro sistema y por lo tanto los posibles valores de la energía E_j . Las ecuaciones (1.9) permiten hacer el tránsito al mundo macroscópico, pues conociendo U y S podemos obtener cualquier propiedad termodinámica de nuestro sistema. Lo único que falta para completar el viaje desde la visión microscópica a la macroscópica es conocer las probabilidades p_j de cada uno de los microestados. Se ilustra este viaje en el esquema de la Figura 1.3.

El problema, por lo tanto, es el cálculo de la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado microestado. El cálculo hay que hacerlo para todos los microestados que sean compatibles con la descripción macroscópica del sistema y eso dependerá de la forma que se elija para describir nuestro sistema. Por ejemplo, si se tiene un sistema aislado, está

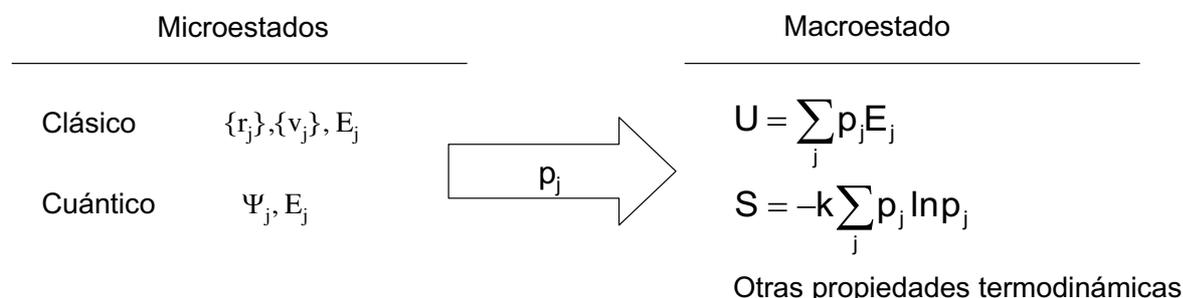


Figura 1.3.- Evaluación de las propiedades de un sistema desde sus microestados

claro que mantendrá la energía interna U constante y, por lo tanto, el sistema sólo podrá visitar aquellos microestados que tengan un determinado valor de la energía E . Sólo aquellos microestados cuya energía E_j tenga ese determinado valor serán compatibles con el sistema. En ese caso, cuando se tiene un colectivo de sistemas en diferentes microestados, todos con la misma energía E , se habla de *colectivo microcanónico*. Si se quiere describir un sistema en un baño térmico con paredes rígidas, impermeables y conductoras, entonces se tiene un sistema de número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constante. En ese caso serán compatibles todos los microestados que correspondan a ese valor de N y V , sin restricción en el valor de la energía, la cual, a nivel microscópico, podría variar. Se tendrá entonces un *colectivo canónico*. Este colectivo es mucho más práctico en Química que el microcanónico y por lo tanto es el que se va a emplear para el cálculo de las probabilidades p_j . Para una discusión sobre los diferentes tipos de colectivos y su utilidad (por ejemplo, para discutir sobre el concepto de temperatura) se pueden consultar los apéndices 3 y 4 del tema.

1.2.1.- Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

En el colectivo canónico, el estado macroscópico queda fijado al conocer N , V y T , por lo que la energía interna se obtendrá macroscópicamente como función de estas tres variables, $U(N,V,T)$. Sin embargo, como ya se ha indicado antes, la energía de los microestados es función únicamente de N y V ($E(N,V)$). Si se piensa en un conjunto de N partículas independientes de masa m en una caja monodimensional de longitud a , la energía será:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8ma^2} n_{x,i}^2$$

De acuerdo con la siguiente igualdad las probabilidades de ocupación de los microestados deben de ser función de la temperatura:

$$U(N,V,T) = \sum_j p_j E_j(N,V) \tag{1.10}$$

Por otra parte, parece lógico suponer que la relación entre el número de sistemas del colectivo que se encuentren en el microestado j y en el microestado i debe depender de las energías de ambos (E_i, E_j). Se puede escribir, por tanto:

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j)$$

¿Cómo deben de combinarse las energías en esta función f ? La energía de un microestado depende de la elección arbitraria del cero de energías potenciales, sin embargo, la relación entre las probabilidades de dos microestados no puede depender de esta elección. En consecuencia, la relación de probabilidades debe ser función de la diferencia de energías:

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j) = f(E_i - E_j)$$

Si se consideran ahora tres microestados distintos (i, j, k), con energías E_i, E_j y E_k , respectivamente, por lo anteriormente dicho, se podrán escribir las siguientes tres relaciones de probabilidades:

$$\frac{p_k}{p_j} = f(E_j - E_k) \quad \frac{p_j}{p_i} = f(E_i - E_j) \quad \frac{p_k}{p_i} = f(E_i - E_k) \quad (1.11)$$

Ahora bien, también se debe cumplir la relación matemática: $\frac{p_k}{p_i} = \frac{p_j}{p_i} \frac{p_k}{p_j}$, por lo que de acuerdo con las relaciones (1.11):

$$f(E_i - E_k) = f(E_i - E_j) f(E_j - E_k)$$

Como se observa, el término que aparece dentro de la primera función es la suma de lo que aparece dentro de las otras dos:

$$(E_i - E_k) = (E_i - E_j) + (E_j - E_k)$$

y la única función matemática que cumple esta relación (el producto de dos funciones es igual a la función de la suma) es la exponencial $e^x \cdot e^y = e^{x+y}$. Por lo tanto, la relación entre las probabilidades de dos microestados vendrá dada por:

$$\frac{p_j}{p_i} = e^{\beta(E_i - E_j)}$$

lo que implica que las probabilidades vienen dadas por:

$$p_i = C e^{-\beta E_i}$$

Para determinar completamente las probabilidades, se necesita pues conocer C y β . β se obtendrá en el apartado siguiente al comparar los resultados obtenidos con la Termodinámica, mientras que C se puede determinar por la condición de normalización. Efectivamente la suma de las probabilidades de todos los microestados debe ser la unidad:

$$1 = \sum_j p_j = C \sum_j e^{-\beta E_j} \rightarrow C = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta E_j}}$$

quedando entonces la probabilidad de ocupación de un determinado microestado como:

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_j}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} \quad (1.12)$$

Al denominador de esta expresión se le conoce como *función de partición canónica* (Q) y es función de β y de las energías de los microestados, es decir, de N y V:

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (1.13)$$

Queda por determinar β que, por lo dicho anteriormente, debe ser función de la temperatura. Para obtener β , se va a establecer la relación entre las funciones termodinámicas obtenidas a partir del colectivo canónico y las expresiones proporcionadas por la Termodinámica.

1.2.2.- Funciones Termodinámicas en el Colectivo canónico.

Utilizando las probabilidades obtenidas en el colectivo canónico, la energía interna puede escribirse como:

$$U = \sum_j p_j E_j = \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \quad (1.14)$$

Esta expresión puede simplificarse teniendo en cuenta que:

$$\left(\frac{\partial Q(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \sum_j e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \sum_j \left(\frac{\partial e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \sum_j -E_j e^{-\beta E_j}$$

con lo que sustituyendo en la ecuación (1.14), queda que la energía interna puede expresarse como función de Q:

$$U = - \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N, V}}{Q} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (1.15)$$

Para la entropía, sustituyendo (1.12) en la expresión (1.9) queda:

$$\begin{aligned}
S &= -k \sum_j p_j \ln p_j = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \ln \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} [-\beta E_j - \ln Q] = \\
&= \beta k \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} + \frac{k \ln Q}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} = \beta k U + k \ln Q
\end{aligned} \tag{1.16}$$

Comparando esta expresión con la que proporciona la Termodinámica para un sistema a N, V y T constante: $S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T}$, siendo A la energía libre de Helmholtz, se llega a la conclusión de que para que ambas expresiones sean compatibles tienen que cumplirse que:

$$\beta = \frac{1}{kT} \tag{1.17}$$

$$A = -kT \ln Q \tag{1.18}$$

Conocido el valor de β , se pueden reescribir las expresiones (1.15) y (1.16), para la energía interna y la entropía, respectivamente:

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \frac{\partial T}{\partial \beta} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)^{-1} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \tag{1.19}$$

$$S = \beta k U + k \ln Q = \frac{U}{T} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \tag{1.20}$$

A partir de estas dos expresiones, que conectan los estados microscópicos con el macroscópico a través de la función de partición canónica, se puede obtener cualquier magnitud termodinámica, como se muestra seguidamente para algunos ejemplos, como la presión, la entalpía, la energía libre de Gibbs o el potencial químico:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \tag{1.21}$$

$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \tag{1.22}$$

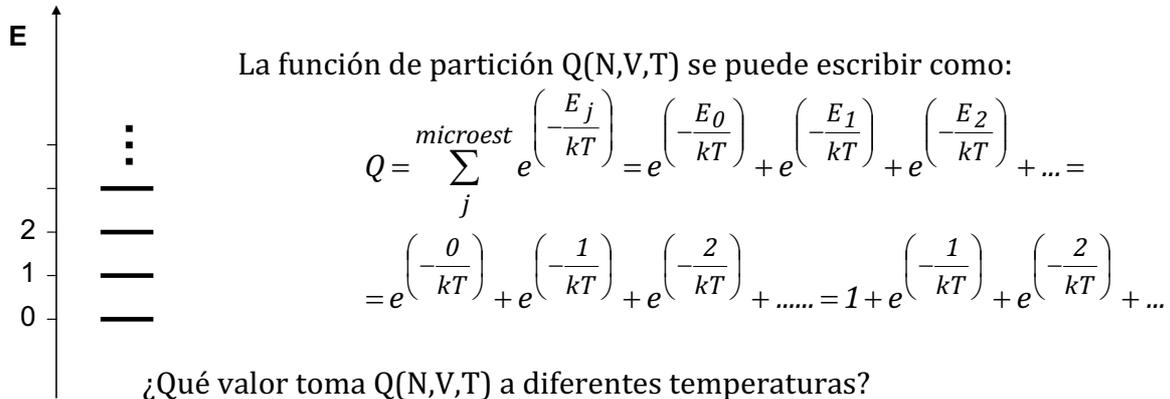
$$G = H - TS = A + PV = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \tag{1.23}$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n} \right)_{T,V} = N_A \left(\frac{\partial A}{\partial N} \right)_{T,V} = -N_A kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{T,V} \tag{1.24}$$

habiéndose tenido en cuenta en la última expresión que el número de moles n es igual al número de moléculas (N) dividido por el número de Avogadro (N_A).

1.2.3.- Propiedades e interpretación de la Función de partición canónica

Se acaba de ver que las propiedades termodinámicas de un sistema pueden expresarse en función de $Q(N,V,T)$ y de sus derivadas (con respecto a T , a V o a N). Analicemos esta función de partición y sus características. Supongamos, para ello, un sistema con niveles de energía no degenerados (es decir, donde no haya dos con la misma energía) y equiespaciados con valores de energía (en unidades arbitrarias) de 0, 1, 2, 3 ... , como se muestra abajo



Si $T \rightarrow 0$, $Q = 1 + e^{-\infty} + e^{-\infty} + \dots = 1$

Si $T \rightarrow \infty$, $Q = 1 + e^0 + e^0 + \dots = 1 + 1 + 1 + \dots = n^\circ$ total microestados

Tomando como origen de energías el nivel más bajo, Q proporciona una estimación del número medio de microestados que son térmicamente accesibles al sistema. A cero kelvin sólo el microestado más bajo es accesible mientras que a temperatura infinita todos los microestados posibles son accesibles para el sistema. A medida que aumenta la temperatura el sistema accede a microestados de mayor energía. Para visualizar qué ocurre a temperaturas intermedias en la Tabla 1.2 se muestran los valores obtenidos para $Q(N,V,T)$ a dos temperaturas diferentes, $kT=1$ y $kT=4$ en las mismas unidades que la energía.

El valor de la función de partición nos da una estimación del número medio de microestados accesibles para el sistema. Si la energía térmica es tal que $kT \approx 1$, entonces el sistema podrá acceder hasta aquellos microestados en que $E \approx 1$, en este caso a los dos primeros ($Q \approx 1,5$). Si aumenta la temperatura de forma que $kT \approx 4$, entonces el sistema puede acceder hasta microestados de energía $E \approx 4$, es decir, a los cinco primeros ($Q \approx 4,5$). De todas formas, se puede notar que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado

microestado j siempre disminuye con la energía $p_j = e^{-\frac{E_j}{kT}} / Q$, como se puede, asimismo visualizar con los valores también incluidos en la Tabla anterior, o con la representación mostrada en la Figura 1.4, que muestra la evolución de la probabilidad frente a la energía a las dos temperaturas antes consideradas.

Tabla 1.2.- Valores de $Q(N, V, T)$ y p_j para las temperaturas $kT=1$ y $kT=4$

E_i	$\exp(-E_i/kT)$		p_j	
	$kT=1$	$kT=4$	$kT=1$	$kT=4$
0	1,0	1,0	0,632	0,221
1	0,368	0,779	0,233	0,172
2	0,135	0,607	0,085	0,134
3	0,050	0,472	0,032	0,104
4	0,018	0,368	0,011	0,081
...				
20	$2,06 \cdot 10^{-9}$	$6,73 \cdot 10^{-3}$		
...				
$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$	1,582	4,521		

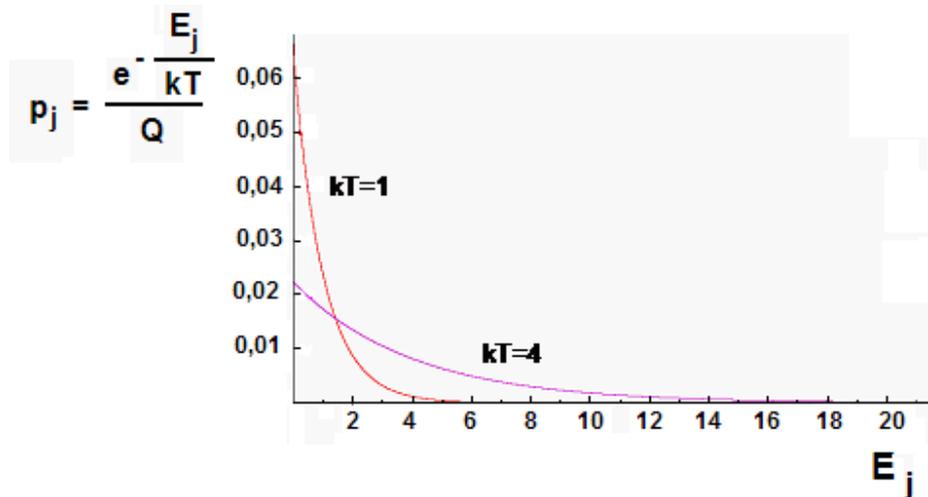


Figura 1.4.- Evolución de la probabilidad de ocupación con la energía para dos temperaturas

Como muestra la figura, la probabilidad de ocupación de un microestado disminuye con la temperatura. Siempre que se esté en una situación de equilibrio, el microestado más poblado será el de menor energía, disminuyendo la probabilidad de ocupación del microestado a medida que aumenta la energía. Cuando aumenta la temperatura, aumenta la probabilidad de ocupación de los microestados más altos en energía y disminuye la de los microestados más bajos, pero siempre mantienen una mayor probabilidad los microestados de menor energía.

La relación entre las probabilidades de ocupación de dos microestados (k y l) de diferente energía es:

$$\frac{p_k}{p_l} = \frac{e^{-\frac{E_k}{kT}} / Q}{e^{-\frac{E_l}{kT}} / Q} = e^{-\left(\frac{E_k}{kT} - \frac{E_l}{kT}\right)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (1.25)$$

Esta expresión, conocida como *Distribución de Boltzmann*, establece que, en situación de equilibrio, siempre que la diferencia de energía entre dos microestados ($\Delta E = E_k - E_l$) sea positiva, la relación entre probabilidades p_k/p_l será menor que la unidad. Siempre será más probable el microestado de menor energía.

Supongamos ahora un sistema cuyos microestados pueden estar degenerados (existen más de uno con la misma energía). Además tomaremos como cero de energías el microestado con menor energía, como se esquematiza en la Figura 1.5.

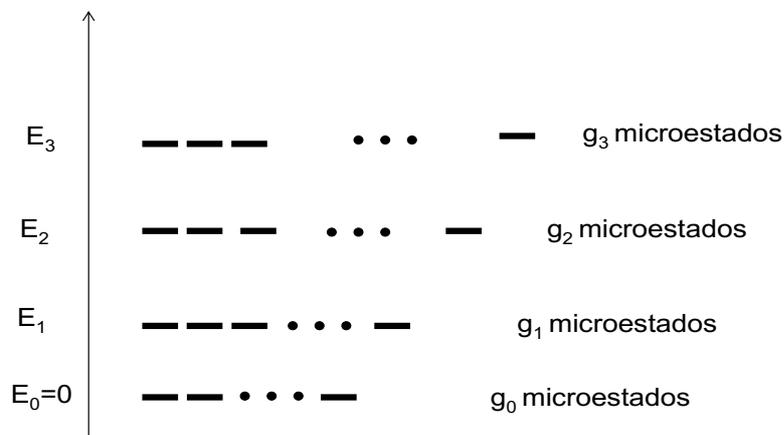


Figura 1.5.- Esquema de un sistema con microestados degenerados

La función de partición es la suma sobre todos los microestados de la exponencial de menos la energía dividida por kT . Ahora bien, en esta suma todos los microestados degenerados contribuyen igual por lo que se pueden agrupar los términos a sumar por *niveles* de energía:

$$\begin{aligned} Q &= \sum_j^{\text{microest}} e^{-\frac{E_k}{kT}} = \underbrace{e^{-\frac{E_0}{kT}} + \dots + e^{-\frac{E_0}{kT}}}_{g_0} + \underbrace{e^{-\frac{E_1}{kT}} + \dots + e^{-\frac{E_1}{kT}}}_{g_1} + \\ &+ \underbrace{e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots + e^{-\frac{E_2}{kT}}}_{g_2} + \dots = g_0 e^{-\frac{E_0}{kT}} + g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots = \\ &= \sum_i^{\text{niveles}} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \end{aligned}$$

Es decir, la función de partición puede expresarse también como una suma por niveles teniendo en cuenta la degeneración de cada nivel:

$$Q = \sum_i^{\text{microest}} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_i^{\text{niveles}} g_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \quad (1.26)$$

¿Qué valor toma en este caso $Q(N,V,T)$ a diferentes temperaturas? Usando la expresión que depende de los niveles y teniendo en cuenta que la energía del nivel fundamental es cero:

$$\begin{aligned} Q &= g_0 e^{(0)} + g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots = \\ &= g_0 + g_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots \end{aligned}$$

$$\text{Si } T \rightarrow 0, Q = g_0 + g_1 e^{(-\infty)} + g_2 e^{(-\infty)} + \dots = g_0$$

$$\text{Si } T \rightarrow \infty, Q = g_0 + g_1 e^{(0)} + g_2 e^{(0)} + \dots = g_0 + g_1 + g_2 + \dots = n^\circ \text{ total microestados.}$$

Es decir, como se concluyó anteriormente, tomando como origen de energías el nivel más bajo, Q proporciona una estimación del número medio de microestados que son térmicamente accesibles al sistema. A cero kelvin sólo el nivel fundamental es accesible mientras que a temperatura infinita todos los microestados posibles son accesibles para el sistema.

Antes se había concluido que los microestados son tanto más probables cuanto menor es su energía. Esta afirmación no se mantiene cuando se habla de niveles. Para saber la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado nivel de energía se tienen que sumar las probabilidades de todos los microestados que pertenecen a ese nivel, y al ser todas iguales (tienen la misma energía) la probabilidad de ocupación del nivel i viene dada por la expresión:

$$p_i = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} \quad (1.27)$$

y la ley de distribución de Boltzmann se escribe:

$$\frac{p_k}{p_l} = \frac{g_k}{g_l} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \Delta E = E_k - E_l \quad (1.28)$$

Para saber cuál es el nivel de energía más probable se necesitan conocer las degeneraciones de todos los niveles. Piénsese, en este contexto, en un sistema formado por dos partículas distinguibles e independientes en una caja cúbica de lado a . La energía del sistema es la suma de las energías de las dos partículas:

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 = \frac{h^2}{8ma^2} \left[n_{x,1}^2 + n_{y,1}^2 + n_{z,1}^2 \right] + \frac{h^2}{8ma^2} \left[n_{x,2}^2 + n_{y,2}^2 + n_{z,2}^2 \right]$$

El nivel fundamental sólo se tiene si todos los valores de los números cuánticos son iguales a la unidad (partícula 1 (1,1,1), partícula 2(1,1,1)). El nivel fundamental es no

degenerado y contiene un solo microestado. En cambio el primer nivel no fundamental se puede conseguir con varias combinaciones de números cuánticos:

	Microestado 1	Microestado 2	Microestado 3	Microestado 4	...
Partícula 1	(2,1,1)	(1,2,1)	(1,1,2)	(1,1,1)	...
Partícula 2	(1,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)	(2,1,1)	...

El primer nivel excitado está mucho más degenerado que el fundamental, de forma que aunque el microestado más probable sea el (1,1,1)(1,1,1), puede ocurrir que el nivel fundamental no sea el más probable. Por ejemplo, la probabilidad del microestado fundamental puede ser del 10 % y la de los que aparecen en el primer nivel excitado sea del 2%, pero como resulta que hay 6 posibles microestados la probabilidad del primer nivel excitado (12%) resulta ser mayor que la del nivel fundamental.

En los sistemas macroscópicos (con un número de partículas de $\sim 10^{23}$) la degeneración aumenta muy rápidamente con la energía (al aumentar la energía aumenta también el número de formas de distribuirla entre las partículas). En concreto, se puede demostrar que la degeneración aumenta como $E^{3N/2}$, V^N , $m^{3N/2}$, siendo N el número de partículas (ver apéndice 1). Por lo tanto, la probabilidad de ocupación de un nivel ya no es una función que decrece con la energía (como en la figura anterior) sino la combinación de una función decreciente ($e^{-E/kT}$) y otra creciente (g), con el resultado que se muestra en forma esquemática en la Figura 1.6.

Se ha comentado anteriormente que el origen de energías (potenciales) es arbitrario por lo que, en principio, podremos escoger uno u otro, cambiando el valor de las energías de los microestados. Por otra parte, se acaba de ver que, tomando como cero el microestado de energía más baja, se puede interpretar la función de partición como el número de microestados accesible. ¿Cómo afecta la elección del origen de energías a la función de partición? Y lo que es más importante ¿afecta a las propiedades termodinámicas calculadas para el sistema? Supongamos que tenemos un sistema cuyos microestados tienen como ener

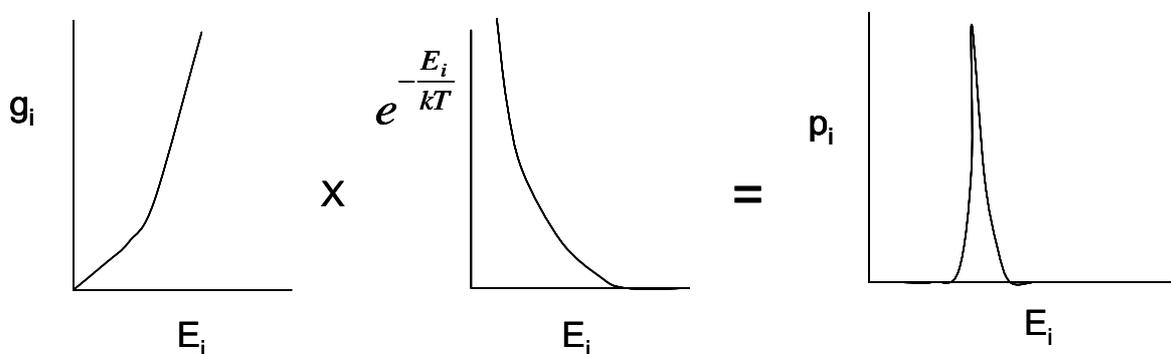


Figura 1.6.- Evolución de la probabilidad de ocupación con la energía en sistemas macroscópicos

gía (en un determinado origen): E'_0, E'_1, E'_2, \dots . Si decidimos cambiar el origen y situarlo en el microestado de menor energía, ahora tendremos los valores: $0, E_1 = E'_1 - E'_0, E_2 = E'_2 - E'_0, \dots$, como se ilustra en el esquema de la Figura 1.7. E_0 es la energía que tendría el sistema en la

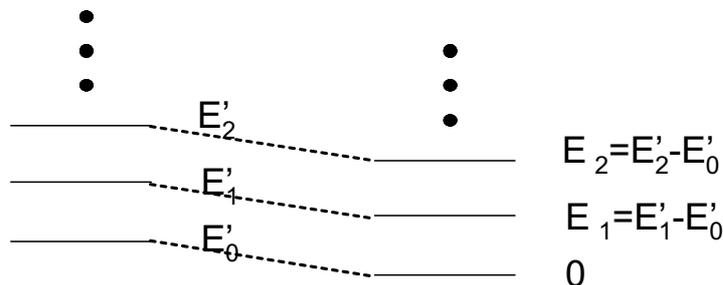


Figura 1.7.- Cambio del origen de energías

escala de la izquierda cuando estuviese siempre en el estado fundamental, es decir, cuando $T=0$. Por lo tanto, la magnitud que puede determinarse será siempre la energía respecto al nivel fundamental, es decir, con respecto al que ocuparía el sistema a $T=0$. Esa energía es justamente la energía interna a 0 K , $U(0)$. Así, es más correcto expresar la ecuación (1.19) como:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.29)$$

Lo mismo tendremos para cualquier magnitud que dependa de U , por ejemplo, las energías libres y la entalpía:

$$A - A(0) = -kT \ln Q \quad (1.30)$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.31)$$

$$H - H(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.32)$$

Como conclusión, habitualmente tomaremos el microestado más bajo como origen de energías, ya que es lo más práctico. Si tenemos que comparar dos conjuntos diferentes de microestados (por ejemplo, al comparar dos especies químicas que den lugar a un equilibrio) el origen sólo se podrá definir lógicamente una vez, por lo que, como veremos, será necesario tener en cuenta el desplazamiento de un conjunto respecto al otro.

1.3.-Función de Partición en Sistemas de Partículas no Interactuantes

La termodinámica estadística que se ha presentado hasta ahora es aplicable a cualquier sistema que se encuentre en equilibrio. En este apartado se van a particularizar las expresiones anteriores para un sistema concreto: el formado por partículas no interactuantes.

En un sistema de partículas no interactuantes el hamiltoniano del sistema puede escribirse como la suma de términos independientes, correspondientes a cada una de las partículas:

$$\hat{H} = \hat{h}_a + \hat{h}_b + \dots + \hat{h}_N$$

como sería el caso de un gas ideal, donde no existen fuerzas intermoleculares. Así pues, para cada una de las partículas se podría plantear su propia ecuación de Schrödinger, encontrando sus estados cuánticos (funciones de onda y valores de la energía):

$$\hat{h}_a \psi_{a,i} = \varepsilon_{a,i} \psi_{a,i}$$

La energía del sistema, cuando éste se encuentre en un determinado microestado k, vendrá dada por la suma de las energías de las partículas:

$$E_K = \varepsilon_{a,i} + \varepsilon_{b,j} + \dots + \varepsilon_{N,w}$$

Así pues, para calcular la función de partición del sistema, la suma sobre todos los microestados se puede transformar en una suma sobre los estados de las partículas:

$$Q = \sum_K e^{-\frac{E_K}{kT}} = \sum_{i,j,\dots} e^{-\frac{(\varepsilon_{a,i} + \varepsilon_{b,j} + \dots + \varepsilon_{N,w})}{kT}}$$

Si las partículas son *distinguibles*, además de no interactuantes, el microestado del sistema queda definido conociendo el estado de cada una de las partículas que lo forman: la partícula a se encuentra en su estado i, la partícula b en el j y así sucesivamente. En este caso no existen restricciones acerca de los estados que pueden ocupar las partículas y en el sumatorio de la ecuación anterior se tendrán todas las combinaciones posibles entre estados de las partículas. De esa forma, se podrá separar la suma en un producto de términos para cada una de las partículas:

$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{a,i}}{kT}} \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_{b,j}}{kT}} \dots \sum_w e^{-\frac{\varepsilon_{N,w}}{kT}} = q_a(V, T) q_b(V, T) \dots q_N(V, T) \quad (1.33)$$

Es decir, la función de partición de un sistema de N partículas distinguibles no interactuantes se puede escribir como el producto de N términos denominados *función de partición de la partícula* (*función de partición molecular* si las partículas que consideramos son moléculas).

Veámoslo para un caso particular, el sistema formado por dos partículas diferentes X e Y, la primera de ellas con dos posible estados (i=1,2) y la segunda con 3 (j=1,2,3). El conjunto de microestados que podemos tener en nuestro sistema aparece representado en la Figura 1.8, teniendo un total de 6 microestados (número de microestados = número de estados de la partícula Y x el número de estados de la partícula X), con las energías que se ven en la figura.

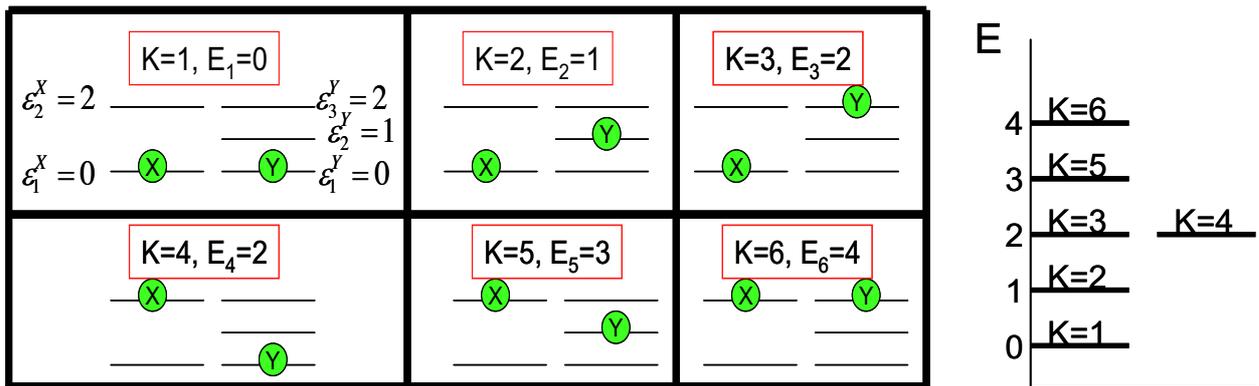


Figura 1.8.- Microestados posibles en un sistema de dos partículas X e Y y niveles energéticos resultantes

De acuerdo con la definición de función de partición, podemos calcularla sumando sobre los microestados:

$$Q = \sum_{K=1}^6 e^{-\frac{E_K}{kT}} = e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} + e^{-\frac{E_4}{kT}} + e^{-\frac{E_5}{kT}} + e^{-\frac{E_6}{kT}}$$

Ahora bien, para cada microestado la energía se puede calcular como la suma de las energías de las partículas $E = \varepsilon_x + \varepsilon_y$ con lo que la función de partición queda:

$$\begin{aligned} Q &= e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \\ &= e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} \left(e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \right) + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} \left(e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \right) = \\ &= \left(e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \right) = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{x,i}}{kT}} \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_{y,j}}{kT}} = q_X q_Y \end{aligned}$$

En general si las partículas que forman el sistema son iguales (pero distinguibles, por ejemplo por ocupar posiciones fijas en un cristal) se puede escribir la función de partición del sistema como:

$$\left. \begin{aligned} Q(N, V, T) &= [q(V, T)]^N \\ q(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_j} \end{aligned} \right\} \quad (1.34)$$

Si las partículas no fuesen todas iguales, sino que hubiera N_B de la especie B, N_C de la especie C:

$$\left. \begin{aligned}
 Q(N, V, T) &= q_B(V, T)^{N_B} q_C(V, T)^{N_C} \\
 q_B(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{B,i}} \\
 q_C(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{C,i}}
 \end{aligned} \right\} \quad (1.35)$$

Sin embargo, ¿qué ocurre cuando las partículas son *indistinguibles*? En este caso existen restricciones sobre los estados cuánticos que pueden ocupar las partículas. Esas restricciones provienen del Principio de Exclusión de Pauli. De acuerdo con este principio: 'la función de onda de un conjunto de fermiones (partículas con espín semientero) debe ser antisimétrica respecto al intercambio de dos partículas y la función de onda de un conjunto de bosones (partículas con espín entero) debe ser simétrica respecto al intercambio de dos partículas'. Veamos las consecuencias prácticas de este principio. Supongamos dos partículas iguales cuyos posibles estados son ϕ_1 y ϕ_2 . Si estas partículas son indistinguibles no podemos afirmar que la partícula 1 esté en el estado ϕ_1 y la 2 en el ϕ_2 porque la función de onda resultante no es válida.

$$\Psi_1 = \phi_1(1)\phi_2(2) \xrightarrow{\text{intercambio } 1 \rightarrow 2} \Psi_1' = \phi_1(2)\phi_2(1)$$

la función resultante de intercambiar las dos partículas no es ni igual a la original (simétrica) ni igual pero de signo contrario (antisimétrica). Podemos escribir funciones de onda simétricas y antisimétricas pero perdiendo el concepto de 'una partícula en un estado':

$$\begin{aligned}
 \Psi_2 &= \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) \xrightarrow{\text{intercambio } 1 \rightarrow 2} \Psi_2' = \phi_1(2)\phi_2(1) + \phi_1(1)\phi_2(2) = \Psi_2 \\
 \Psi_3 &= \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) \xrightarrow{\text{intercambio } 1 \rightarrow 2} \Psi_3' = \phi_1(2)\phi_2(1) - \phi_1(1)\phi_2(2) = -\Psi_3
 \end{aligned}$$

La función 2 es apropiada para describir bosones (es simétrica respecto al intercambio de dos partículas) y la función 3 es apropiada para describir fermiones (por ejemplo los electrones, ya que tienen espín=1/2). En ninguno de los dos casos podemos afirmar que la partícula 1 está en el estado 1 y la 2 en el 2 o al contrario. Las dos partículas se encuentran en los dos estados.

En el caso de los fermiones el principio de exclusión de Pauli tiene otra consecuencia adicional: no podemos situar dos fermiones en el mismo estado cuántico, ya que entonces la función de onda se anula. Efectivamente, tomando una función antisimétrica (la adecuada para fermiones) del tipo 3 y haciendo $\phi_2 = \phi_1$

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) - \phi_1(2)\phi_1(1) = 0$$

¿Cuál es la consecuencia práctica de este principio a la hora de calcular la función de partición?. Supongamos un sistema formado por dos partículas idénticas con dos estados cuánticos (de energías ε_1 y ε_2) que puedan ser discernibles o indiscernibles (y en este último

caso puedan ser bosones o fermiones). Veamos cuántos microestados (esquematisados en la Figura 1.9) podemos obtener para el sistema y cuánto valdría su función de partición.

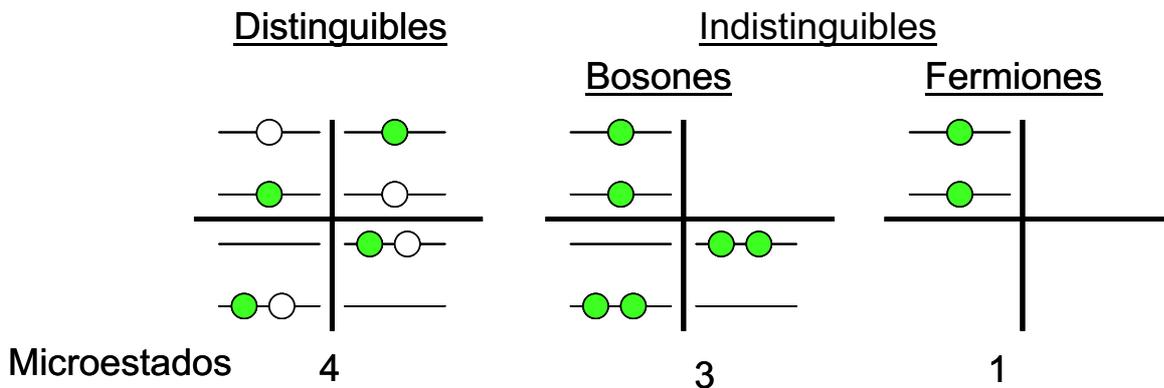


Figura 1.9.- Microestados de dos partículas con energías ϵ_1 y ϵ_2

La función de partición se obtiene sumando para todos los microestados posibles en cada caso. Si las partículas son distinguibles:

$$Q_{dis} = \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2+\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2+\epsilon_2}{kT}} = \left(e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) \left(e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) = q^2$$

Si las partículas son indistinguibles ahora sumaremos tres términos o un término en vez de cuatro y la función de partición no se puede escribir como q^N :

$$Q_{bos} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2+\epsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

$$Q_{fer} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

El problema surge debido a que cuando las partículas son indistinguibles el número de microestados posibles es mucho menor que cuando son distinguibles. Si intercambiamos dos partículas distinguibles tenemos un microestado diferente pero si intercambiamos partículas indistinguibles el microestado sigue siendo único. Como la función de partición nos da el número de microestados accesibles, es de esperar que el valor de esta función de partición sea mucho menor en los sistemas de partículas indistinguibles que en los de distinguibles. ¿Cómo podemos evaluar ahora la función de partición? Supongamos por un momento que las partículas siempre estuviesen en estados diferentes (N partículas en N estados diferentes). En ese caso si las partículas son distinguibles podemos tener N! situaciones (microestados) diferentes permutando partículas entre sí. Todas esas permutaciones no deberían contarse si las partículas fuesen indistinguibles. Supongamos que tenemos 3 partículas en tres estados diferentes, el número de microestados dependerá de si son distinguibles o no. Si sólo tuviésemos situaciones de este tipo, entonces la función de partición de un sistema de partículas indistinguibles podría calcularse como:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (1.36)$$

El problema surge con aquellos microestados en que dos o más partículas están en el mismo estado, cual es el caso esquematizado en la Figura 1.10. ¿Qué error se introduce al ig-

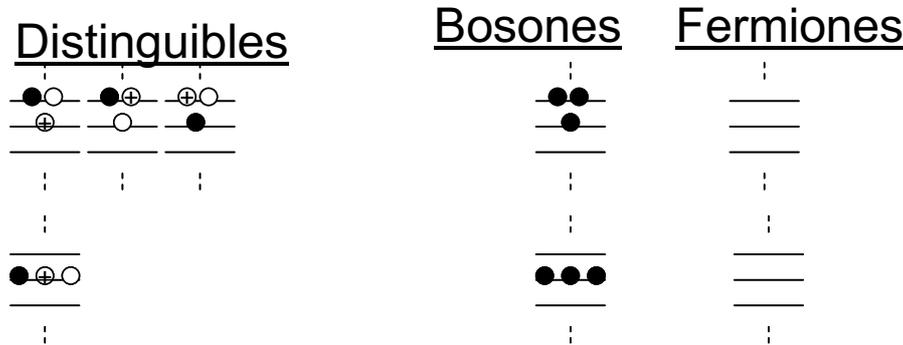


Figura 1.10.- Microestados con varias partículas en el mismo estado

norar este tipo de situaciones? Si el número de estados accesibles (N_{acc}) a las partículas es mucho más grande que el número de éstas, la probabilidad de que se den situaciones con dos o más partículas en un mismo estado será muy pequeña, y el error cometido al calcular la función de partición en sistemas de partículas indistinguibles e independientes de acuerdo con la ecuación 36 será despreciable. En general, el movimiento de traslación proporciona un número enorme de estados accesibles incluso a muy bajas temperaturas (la separación entre estados de traslación para cajas de tamaño macroscópico es tan pequeña que resulta imposible la detección de las transiciones entre ellos, formando prácticamente un continuo energético). Por lo tanto, para partículas indistinguibles:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad \text{si } N_{acc} \gg N \quad (1.37)$$

Ejercicio 1.3.- Se tiene un sistema formado por 2 partículas iguales, con 10^6 niveles energéticos no degenerados. a) Calcular el número exacto de microestados (M) en los tres casos siguientes: partículas distinguibles, fermiones indistinguibles, bosones indistinguibles. b) Repetir el cálculo, para los dos últimos casos haciendo uso de la expresión aproximada $M = n^N / N!$.

Solución.-

a) .../...

.../...

	1	2	3	4	...	10 ⁶
1	●	●	●	●	●	●
2	●	●	●	●	●	●
3	●	●	●	●	●	●
4	●	●	●	●	●	●
...	●	●	●	●	●	●
10 ⁶	●	●	●	●	●	●

	1	2	3	4	...	10 ⁶
1		●	●	●	●	●
2			●	●	●	●
3				●	●	●
4					●	●
...						●
10 ⁶						

	1	2	3	4	...	10 ⁶
1	●	●	●	●	●	●
2		●	●	●	●	●
3			●	●	●	●
4				●	●	●
...					●	●
10 ⁶						●

Distinguibles (1)

Fermiones (2)

Bosones (3)

$$(1) \quad M = 10^6 \times 10^6 = 1 \times 10^{12};$$

$$(2) \quad M = \frac{10^6 \times 10^6 - 10^6}{2} = 4,999995 \times 10^{11};$$

$$(3) \quad M = \frac{10^6 \times 10^6 - 10^6}{2} + 10^6 = 5,000005 \times 10^{11}$$

b) Cálculo aproximado de microestados totales para INDISTINGUIBLES:

$$M = \frac{(10^6)^2}{2!} = 5 \times 10^{11} \quad ; \quad \text{Error} = \pm 0,00001\%$$

La desigualdad $N_{acc} \gg N$ se cumple excepto en situaciones de i) temperaturas extremadamente bajas; ii) densidades de partículas muy altas; iii) partículas de masa muy pequeña. Cuando la desigualdad es válida se dice que las partículas obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann. En caso contrario se han de usar estadísticas especiales: de Fermi-Dirac para los fermiones y de Bose-Einstein para los bosones. Como ejemplos de sistemas donde no se puede utilizar la relación (1.37) se puede citar el gas de electrones (masa muy pequeña), el helio líquido (temperatura baja), estrellas de neutrones (densidades muy altas). Una discusión más detallada sobre el cumplimiento de la desigualdad $N_{acc} \gg N$ se puede encontrar en el libro 'Physical Chemistry' de McQuarrie & Simon (p 710 y ss.) y en el apéndice 1.

Finalmente, se puede generalizar la expresión (1.37) para una mezcla de N_B partículas de clase B indistinguibles e independientes con N_C partículas de clase C indistinguibles e independientes. Se debe tener en cuenta que es posible distinguir las partículas de tipo B de las de tipo C, pero se han de descontar las permutaciones de partículas de clase B entre sí y las de clase C entre sí:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q_B(V, T)]^{N_B}}{N_B!} \frac{[q_C(V, T)]^{N_C}}{N_C!} \quad (1.38)$$

Se puede extraer más información de la función de partición de la partícula haciendo un paralelismo con la función de partición del sistema. Efectivamente, habíamos visto que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado microestado viene dada por:

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q(N, V, T)}$$

De igual forma se puede calcular la probabilidad de que una molécula se encuentre en un determinado estado molecular w . Esta probabilidad será igual a la fracción de moléculas que en promedio se encuentran en ese estado molecular w :

$$p_w = \frac{\langle N_w \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)} \quad (1.39)$$

siendo N el número total de moléculas y $\langle N_w \rangle$ el número medio de moléculas en el estado molecular w . La relación entre el número medio de moléculas que se encuentran en dos estados moleculares cualesquiera es una extensión de la ley de distribución de Boltzmann:

$$\left. \begin{array}{l} \langle N_w \rangle = N \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)} \\ \langle N_v \rangle = N \frac{e^{-\beta \epsilon_v}}{q(V, T)} \end{array} \right\} \frac{\langle N_w \rangle}{\langle N_v \rangle} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{e^{-\beta \epsilon_v}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}} \quad (1.40)$$

Si estamos interesados en la probabilidad de ocupación de un nivel molecular, lo que tenemos que hacer es sumar las poblaciones de todos los estados que pertenezcan a ese nivel

c	v	w	x	$\frac{\langle N_b \rangle}{N} = \frac{\langle N_v \rangle}{N} + \frac{\langle N_w \rangle}{N} + \frac{\langle N_x \rangle}{N}$ $\frac{\langle N_b \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_v}}{q(V, T)} + \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)} + \frac{e^{-\beta \epsilon_x}}{q(V, T)}$ $\frac{\langle N_b \rangle}{N} = \frac{g_b e^{-\beta \epsilon_b}}{q(V, T)}$	(1.41)
b					
a					

De igual forma que para la función de partición canónica, la función de partición molecular puede expresarse como suma sobre los estados o sobre los niveles moleculares:

$$q(V,T) = \sum_j^{\text{estados}} e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_i^{\text{niveles}} g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \quad (1.42)$$

En el apéndice 5 se muestra una aplicación de la ley de distribución de Boltzmann al estudio de la intensidad de las señales espectroscópicas, en concreto en RMN. La intensidad de estas señales depende de la diferencia de población entre los niveles de partida y de llegada en la transición.

1.4.- Función de Partición Molecular

Supongamos que tenemos una muestra de N moléculas de un gas ideal puro. Tenemos entonces un sistema de partículas (moléculas) no interactuantes (es un gas ideal) e indistinguibles (son iguales y pueden intercambiar posiciones). De acuerdo con lo que acabamos de ver la función de partición se obtendrá como:

$$Q(N,V,T) = \frac{[q(V,T)]^N}{N!}$$

donde $q(V,T)$ es la *función de partición molecular* y se calcula sumando sobre todos los estados moleculares posibles:

$$q(V,T) = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$

En el caso de moléculas, en general la energía se puede escribir en buena aproximación como la suma de sus diferentes componentes: traslacional, rotacional, vibracional y electrónica (también la nuclear, pero los químicos trabajamos en procesos en los que los núcleos se mantienen por lo que habitualmente no hace falta considerar sus niveles de energía):

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\text{tras},s} + \varepsilon_{\text{rot},t} + \varepsilon_{\text{vib},v} + \varepsilon_{\text{ele},u} \quad (1.43)$$

donde s, t, v, u indican los estados traslacional, rotacional, vibracional y electrónico de la molécula. Así, el estado molecular j queda definido por el conjunto de números cuánticos s, t, v, u. La suma extendida a todos los microestados implica sumar para todas las combinaciones posibles de los números cuánticos traslacional, rotacional, vibracional y electrónico:

$$\begin{aligned} q(V,T) &= \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_{s,t,v,u} e^{-\beta(\varepsilon_{\text{tras},s} + \varepsilon_{\text{rot},t} + \varepsilon_{\text{vib},v} + \varepsilon_{\text{ele},u})} \\ &= \sum_s \sum_t \sum_v \sum_u e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},s}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{rot},t}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{vib},v}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{ele},u}} \end{aligned}$$

Los estados traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos son, en principio, independientes, lo que implica que no existe ninguna restricción entre ellos. O lo que es lo mismo, en el sumatorio que aparece en la ecuación anterior estarán presentes todas las combinaciones posibles de números cuánticos, lo que implica que podremos separarlo en factores:

$$q(V, T) = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{tras,s}} \sum_t e^{-\beta \varepsilon_{rot,t}} \sum_v e^{-\beta \varepsilon_{vib,v}} \sum_u e^{-\beta \varepsilon_{ele,uj}} = \quad (1.44)$$

$$= q_{tras}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{ele}(T)$$

Este resultado es general, cuando la energía se puede escribir como suma de diferentes contribuciones (ecuación 43), la función de partición se puede escribir como el producto de distintos factores (ecuación 44), correspondiendo cada uno a las distintas contribuciones. Por supuesto, para ello es necesario que no existan restricciones entre los estados que se pueden ocupar. Otro hecho a resaltar es que, de las diferentes contribuciones a la función de partición molecular, sólo la traslacional depende del volumen, mientras que todas dependen de la temperatura. El motivo es que sólo los niveles de energía traslacionales son función de las dimensiones del recipiente. Ni en el rotor rígido, ni en el oscilador armónico aparecen estas dimensiones.

Para ser capaces de calcular las propiedades termodinámicas de un gas ideal necesitamos la función de partición del sistema. Esta se puede escribir a partir de la función de partición molecular y ésta a su vez como producto de las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. Para poder pasar a la obtención de las propiedades termodinámicas necesitamos calcular cada una de estas funciones de partición.

1.4.1.-Cálculo de la función de partición traslacional

El cálculo de la función de partición traslacional requiere de la evaluación del sumatorio sobre los estados traslacionales. Para una partícula encerrada en un paralelepípedo de dimensiones a, b, y c en los ejes x, y, z respectivamente la energía viene expresada en función de tres números cuánticos:

$$\varepsilon_{tras} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) = \frac{h^2 n_x^2}{8ma^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8mb^2} + \frac{h^2 n_z^2}{8mc^2} = \varepsilon_{tras,x} + \varepsilon_{tras,y} + \varepsilon_{tras,z}$$

donde n_x , n_y , y n_z toman valores enteros positivos desde 1 hasta infinito. Así pues, el cálculo de la función de partición traslacional será:

$$\begin{aligned}
 q_{tras}(V,T) &= \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{tras,s}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{tras,x} + \varepsilon_{tras,y} + \varepsilon_{tras,z})} = \\
 &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{tras,x}} e^{-\beta \varepsilon_{tras,y}} e^{-\beta \varepsilon_{tras,z}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{tras,x}} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{tras,y}} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{tras,z}} = q_x q_y q_z
 \end{aligned}
 \tag{1.45}$$

Es decir, al ser la energía de traslación suma de las energías debidas a las componentes x, y, z del movimiento, la función de partición se puede expresar como producto de las tres funciones de partición. Evaluaremos únicamente una de ellas (q_x) ya que todas se calculan de forma idéntica. Lo primero que vamos a hacer es tomar como origen de energías el estado traslacional más bajo, como se muestra esquemáticamente en la Figura 1.11.

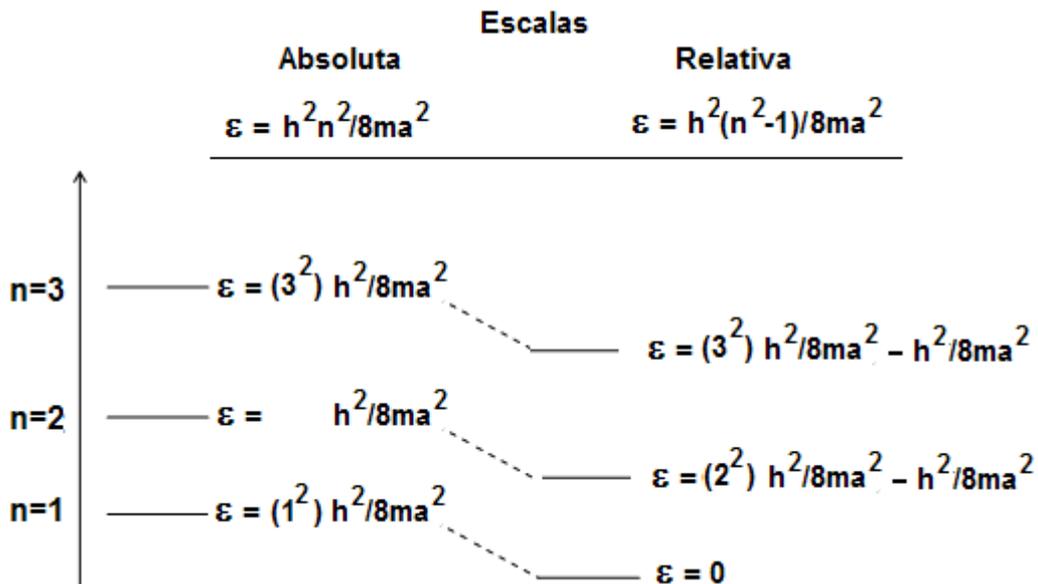


Figura 1.11.- Energías de los niveles traslacionales respecto al de menor energía

Utilizando la escala de energías de la derecha, la energía de los estados traslacionales asociados al movimiento a lo largo del eje x se expresa como:

$$\varepsilon_{tras,x} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 - 1)$$

con lo que la función de partición queda:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2 kT} (n_x^2 - 1)}
 \tag{1.46}$$

El término $h^2/8ma^2k$ es una constante que depende de la masa de la molécula considerada y las dimensiones del recipiente. Esta constante tiene unidades de temperatura y

se suele denominar temperatura característica traslacional: $\theta_{\text{tras},x}$, quedando la función de partición:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2-1)} \quad (1.47)$$

Esta temperatura característica da una estimación de a qué valor de la temperatura empiezan a ocuparse estados traslacionales distintos del fundamental. Efectivamente, de acuerdo con la ecuación 47 la función de partición es:

$$q_x = 1 + e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(2^2-1)} + e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(3^2-1)} + \dots$$

A $T=0$, la función de partición vale $q_x=1$ (sólo está accesible para las moléculas el estado fundamental) y si $T=\infty \rightarrow q_x=\infty$ (están accesibles todos los estados traslacionales, que son infinitos). Cuando $T=\theta_{\text{tras},x}$, $q_x=1+0,0498+0,00034+ \dots \approx 1,0501$, es decir, empiezan a ser accesibles estados por encima del fundamental y la función de partición empieza a diferir de la unidad. La pregunta es ¿cuánto vale habitualmente esta temperatura característica? Depende de la molécula y de las dimensiones del recipiente, pero si estamos trabajando con recipientes macroscópicos toma un valor muy pequeño. Así, para el hidrógeno ($m=1$ uma) en una caja con $a=1$ cm, la temperatura característica es de $\sim 10^{-14}$ K, lo que quiere decir que incluso a temperaturas muy cercanas al cero absoluto tendremos un gran número de estados traslacionales accesibles. Esta característica resulta fundamental para poder estimar la función de partición traslacional sin necesidad de tener que sumar un número enorme de términos en el sumatorio. Así, de acuerdo con (1.47) podemos escribir:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2-1)} = e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}n_x^2}$$

Ahora bien, por lo que acabamos de decir, excepto en las cercanías del cero absoluto $\theta_{\text{tras},x} \ll T$, o lo que es lo mismo $\theta_{\text{tras},x}/T \ll 1$. Esto nos permite realizar dos simplificaciones en la expresión anterior. La primera implica al término que hay fuera del sumatorio, si

$\theta_{\text{tras},x}/T \ll 1$, entonces $e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} \cong 1$, lo que viene a indicar que la energía del estado fundamental traslacional es despreciable en las condiciones más habituales en química, quedando la

función de partición como $q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}n_x^2}$. La segunda es considerar que en el

sumatorio vamos a realizar la suma de muchos términos, cada uno muy parecido al siguiente

ya que $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} + \dots$. Así por ejemplo los dos primeros términos del sumatorio serían:

$$e^{-\frac{\theta_{trans,x}}{T} 1^2} \approx 1 - \frac{\theta_{trans,x}}{T} 1^2 \approx 1$$

$$e^{-\frac{\theta_{trans,x}}{T} 2^2} \approx 1 - \frac{\theta_{trans,x}}{T} 2^2 \approx 1$$

ya que $\frac{\theta_{trans,x}}{T} \ll 1$

Este hecho nos permite transformar el sumatorio de la ecuación 47 en una integral. Además, puesto que sumamos muchos términos podemos añadir uno más sin efectuar un error muy grande, por lo que la integral se puede extender desde 0 hasta ∞ :

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{tras,x}(n_x^2)}{T}} \cong \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{tras,x}(n_x^2)}{T}} \cong \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{tras,x}(n_x^2)}{T}} dn_x$$

Los detalles matemáticos que permiten la transformación del sumatorio en una integral se pueden encontrar en el libro *Fisicoquímica* de I. N. Levine, pp. 1035 y 1036 (5ª Ed.). Desde un punto de vista físico, podemos interpretar este cambio teniendo en cuenta que a las temperaturas habituales de trabajo el número de estados traslacionales accesibles es tan alto que prácticamente tenemos un continuo de energía, y así la suma sobre ellos puede transformarse en una integral. Dicho de otra forma, pasamos de estados cuantizados a continuos de energía, de la mecánica cuántica al tratamiento clásico. La resolución de esta integral es fácil con la ayuda de tablas:

$$q_x = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{tras,x}(n_x^2)}{T}} dn_x = \frac{\pi^{1/2}}{2 \left(\frac{\theta_{tras,x}}{T} \right)^{1/2}} = \frac{\pi^{1/2}}{2 \left(\frac{h^2}{8ma^2kT} \right)^{1/2}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} a \quad (1.48)$$

De igual forma se calcularían las funciones de partición q_y y q_z : $q_y = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} b$ y

$q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{1/2} c$, quedando para la función de partición traslacional total:

$$q_{tras}(V, T) = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} abc = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1.49)$$

siendo V el volumen ($V=abc$). Esta expresión de la función de partición traslacional es válida para cualquier molécula siempre que estemos a una temperatura muy por encima de la temperatura característica traslacional. Esta condición se cumple ya desde temperaturas extraordinariamente bajas (siempre que $T \gg \theta_{tras}$).

Como ejemplo, si tomamos la molécula $^{35}\text{Cl}_2$ ($m=71$ uma) a 300 K y un volumen de 1 L, la función de partición traslacional nos da $5,71 \cdot 10^{29}$, lo que nos da una idea del gran número de estados traslacionales accesibles en condiciones normales de trabajo, permitiendo que se

cumpla la condición de que el número de estados accesibles sea mucho mayor que el de moléculas.

Ejercicio 1.4.- Un átomo de argón se encuentra atrapado en una caja cúbica de volumen V . ¿Cuál es su función de partición traslacional a: a) 100 K; b) 298 K; c) 10000 K; d) 0 K, si el lado de la caja es 1 cm?.

Solución.- $q_{\text{tras}}(V, T) = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} abc = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$

Dado que:

$$m = 39,95 \times 10^{-3} / N_A \text{ Kg} ; k = 1,38066 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} ; h = 6,62618 \cdot 10^{-34} \text{ J s} ;$$

$$V = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3, q_{\text{tras}} = 4,745 \times 10^{22} \text{ T}^{3/2} \text{ resultan los siguientes valores:}$$

- a) $q_{\text{tras}}(100\text{K}) = 4,745 \times 10^{25}$
- b) $q_{\text{tras}}(298\text{K}) = 2,441 \times 10^{26}$
- c) $q_{\text{tras}}(1000\text{K}) = 4,745 \times 10^{28}$
- d) $q_{\text{tras}}(0\text{K}) = 0! ?? \rightarrow T \text{ no es } \gg \theta_{\text{tras}} \text{ por lo que no es aplicable la aproximación de alta temperatura. A } 0\text{K sólo está ocupado el nivel fundamental } (n_x=1; n_y=1; n_z=1) \text{ por lo que } q_{\text{tras}}=1.$

1.4.2.-Función de partición rotacional

Para calcular la función de partición rotacional tenemos que realizar el sumatorio sobre todos los estados rotacionales:

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_t e^{-\frac{\epsilon_{\text{rot},t}}{kT}} \quad (1.50)$$

La expresión que nos da la energía rotacional depende del tipo de molécula que estemos considerando. Empezaremos por la más sencilla, la molécula diatómica, que presenta rotación alrededor de dos ejes, siendo los momentos de inercia iguales. Suponiendo que se trata de un rotor rígido, el estado cuántico rotacional de una molécula diatómica está definido por los números $J(0, 1, 2, 3\dots)$ y $M_J(0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J)$. La energía es función únicamente del número cuántico J por lo que cada nivel está $2J+1$ veces degenerado (los diferentes valores de M_J definen estados distintos pero con la misma energía):

$$\epsilon_J = hB J(J+1)$$

La escala de energías, tal y como aparece representada en la Figura 1.12, tiene como cero el valor del nivel fundamental:

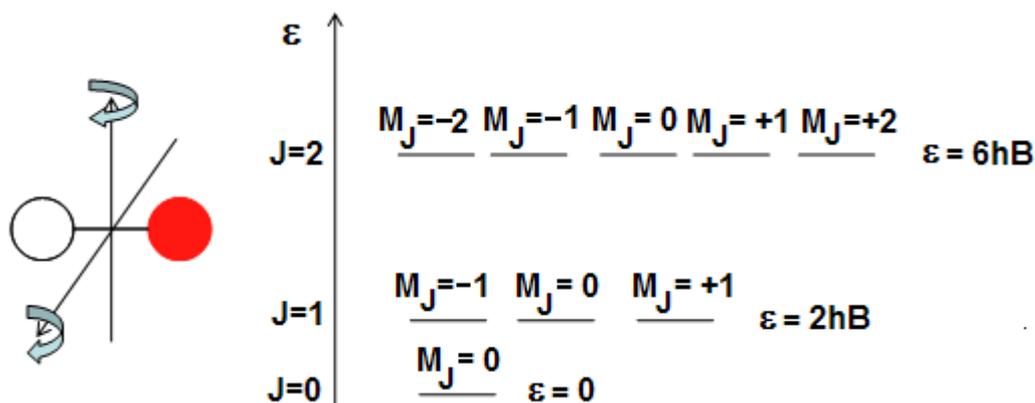


Figura 1.12.- Energía de los primeros niveles del rotor rígido

siendo B la constante rotacional, con dimensiones de s^{-1} , y valor:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (1.51)$$

con I = momento de inercia. Así pues, para una molécula diatómica, la función de partición rotacional, de acuerdo con la ecuación 50, se calculará como:

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M_J=-J}^{+J} e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}J(J+1)} \quad (1.52)$$

donde se ha definido la temperatura característica rotacional $\theta_{rot} = hB/k = h^2/8\pi^2 kI$. Esta constante (propia de cada molécula, pues depende de B, es decir del momento de inercia) nos da una idea de la temperatura necesaria para que se pueblen estados rotacionales distintos del fundamental. Si $\theta_{rot} \ll T$, entonces nos ocurre lo mismo que en el cálculo de la función de partición traslacional. La separación entre estados es muy pequeña comparada con kT , tendremos muchos estados accesibles y el sumatorio se podrá sustituir por una integral. En la Tabla 1.3 se muestran las temperaturas características rotacionales de algunas moléculas diatómicas.

Tabla 1.3.-Temperaturas características rotacionales, θ_{rot} , de algunas moléculas diatómicas

Moléculas	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	³⁵ Cl ₂	I ₂
θ_{rot} (K)	85,35	15,02	2,862	0,350	0,054

Evidentemente cuanto mayor es el momento de inercia, menor es la constante rotacional y menor la temperatura característica. Podemos observar que a temperatura ambiente para la mayor parte de moléculas $T \gg \theta_{rot}$ por lo que podremos calcular la función de partición

asumiendo un continuo de energía rotacional (ignorando la cuantización). Sin embargo, esta aproximación no será válida a temperaturas bajas.

$$q_{rot}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}J(J+1)} \approx \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{rot}}{T}J(J+1)} dJ = \frac{T}{\theta_{rot}} = \frac{kT}{hB} \quad (1.53)$$

Se ha de hacer notar que la integral se resuelve de forma inmediata haciendo el cambio de variable $x=J(J+1)$.

La expresión anterior da la función de partición rotacional para moléculas diatómicas, sin embargo no es válida para aquellas moléculas diatómicas que tienen los dos átomos iguales (moléculas diatómicas homonucleares), sino únicamente para las heteronucleares. El problema que surge en las diatómicas homonucleares es que los dos núcleos son indistinguibles por rotación, con lo que se ha de tener en cuenta que no se pueden contar todos los posibles estados rotacionales. Desde un punto de vista clásico, se podría decir que el estado que se obtiene al girar 180 grados alrededor de un eje de simetría es idéntico al de partida por lo que sólo se pueden contar la mitad de estados, como se ilustra en la Figura 1.13.

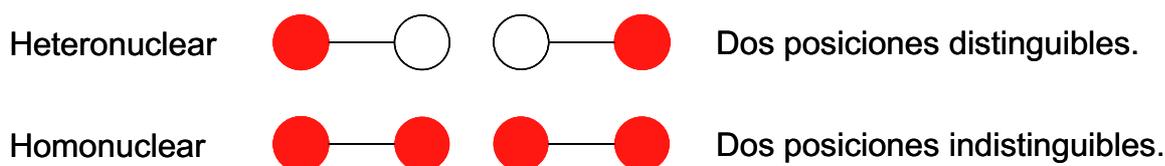
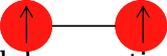


Figura 1.13.- Diferencias en la rotación entre moléculas diatómicas homo- y heteronucleares

Así pues, para una molécula diatómica homonuclear como el hidrógeno la función de partición rotacional sería la mitad de la antes calculada:

$$q_{rot,H_2}(T) = \frac{kT}{2hB}$$

Desde un punto de vista cuántico el problema tiene que ver con el principio de Pauli. La función de onda tiene que ser antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas de los núcleos si éstos son fermiones (tienen espín semientero) y simétrica si son bosones (si los núcleos tienen espín entero). La función de onda total de la molécula se puede escribir como el producto de varios factores (espín nuclear, traslación, rotación, vibración y electrónica): $\Psi = \Psi_{sn}\Psi_{tras}\Psi_{rot}\Psi_{vib}\Psi_{ele}$. De todos estos factores sólo el de espín nuclear y el de rotación implican un intercambio en la posición de los núcleos. Analicemos la función de onda de espín nuclear para un caso concreto, el hidrógeno molecular. Los núcleos de hidrógeno tienen espín $\frac{1}{2}$ por lo que en principio son posibles dos orientaciones $+1/2(\alpha)$ y $-1/2(\beta)$, dos tipos de hidrógenos molecular el ortohidrógeno,  y el parahidrógeno, , según los espines de los dos núcleos estén paralelos o antiparalelos.

La función de espín nuclear válida para el parahidrógeno (con espín total nulo) es antisimétrica (el espín del núcleo 1 en α y el del 2 en β o viceversa: $\alpha(1)\beta(2)-\alpha(2)\beta(1)$). En el ortohidrógeno el espín total es 1 y tenemos tres posibles funciones de onda de espín nuclear correspondientes a las tres posibles orientaciones del espín +1, 0, -1. Estas funciones son simétricas y corresponden a los dos núcleos en α ($\alpha(1)\alpha(2)$), los dos en β ($\beta(1)\beta(2)$) o la combinación simétrica de uno en α y otro en β ($\alpha(1)\beta(2)+\alpha(2)\beta(1)$). Como la función de onda total debe ser siempre antisimétrica (los núcleos de hidrógenos son fermiones) esto obliga a que la función de rotación del parahidrógeno sea simétrica y la función rotacional del ortohidrógeno sea antisimétrica. Dicho de otro modo, para el ortohidrógeno sólo son posibles los valores de J impares y para el para-hidrógenos sólo son posibles los J pares, como se resume en la Tabla 1.4. Así pues al calcular sus funciones de partición cuando se suman los niveles

Tabla 1.4.- Funciones de onda en el para- y orto-hidrógeno

	Ψ_{total}	$\Psi_{\text{spin-nuclear}}$	$\Psi_{\text{rotación}}$
Parahidrógeno	Antisimétrica	Antisimétrica	Simétrica (J par)
Ortohidrógeno	Antisimétrica	Simétrica	Antisimétrica (J impar)

rotacionales, en el caso del para-hidrógenos sólo se podrán sumar los de J par, mientras que en el caso del orto-hidrógeno sólo los de J impar, lo que equivale a dividir por dos el resultado de la integral:

$$q_{\text{rot}}^{\text{para}} = \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} dJ = \frac{kT}{2hB}$$

$$q_{\text{rot}}^{\text{orto}} = \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} dJ = \frac{kT}{2hB}$$

El hidrógeno natural es una mezcla de ambas formas por lo que su función de partición es la media ponderada de ambos valores. Como son iguales, la función de partición del hidrógeno sería:

$$q_{\text{rot},H_2}(T) = \frac{kT}{2hB}$$

que es la misma fórmula que ya se había visto anteriormente. De forma general, pues, se puede decir que la función de partición rotacional de una molécula diatómica viene expresada por:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\sigma\theta_{\text{rot}}} = \frac{kT}{\sigma hB} \quad (1.54)$$

donde σ es el número de simetría y vale 1 para moléculas heteronucleares y 2 para homonucleares. En la Tabla 1.5 se muestran valores de la función de partición rotacional de algunas moléculas diatómicas.

Tabla 1.5.-Función de partición rotacional de algunas moléculas diatómicas

	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	O ₂	³⁵ Cl ₂	Na ₂	I ₂
Θ_{rot}/K	85,35	15,02	2,862	2,069	0,35	0,2220	0,05369
$q_{rot}(300K)$	1,76	20,0	52	72	429	676	2794
$q_{rot}(1000K)$	5,86	66,6	175	242	1429	2252	9313

Como se puede observar a las temperaturas habituales de trabajo, excepto para el H₂, la aproximación de alta temperatura parece funcionar ya que existe un número alto de estados rotacionales accesibles.

Ejercicio 1.5.- La constante rotacional de la molécula de HCl es $3,13 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$

- Calcular la temperatura característica rotacional.
- Utilizando la aproximación de alta temperatura obtener la función de partición rotacional a 298 K. ¿Podría usarse esta expresión para calcular la función de partición rotacional a 10 K?
- Calcular la probabilidad de ocupación de los niveles rotacionales $J=0, 1, 2, 3, \dots, 10$ a 298 K. Haz una representación de la probabilidad frente a J y deduce cuál es el nivel más probable.

Solución.-

a) La temperatura característica rotacional se define como:

$$\theta_{rot} = \frac{hB}{k} = \frac{6.626068 \cdot 10^{-34} \text{ J s } 3,13 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}}{1,38023 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} = 15,02 \text{ K}$$

b) La función de partición a alta temperatura es

$$q_{rot} = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{T}{\sigma \theta_{rot}} = \frac{298}{15,02} = 19,84$$

A 10 K no puede utilizarse esta expresión porque no se cumple la condición de que $T \gg \theta_{rot}$

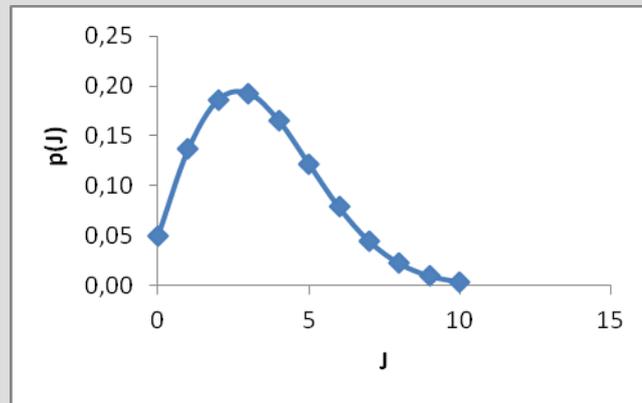
c) La probabilidad de un nivel se calcula como:

$$p_J = \frac{g_J e^{-\frac{\epsilon_J}{kT}}}{q_{rot}} = \frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{hB}{kT} J(J+1)}}{q_{rot}} = \frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}}{q_{rot}}$$

Para la molécula de HCl a 298 K tendremos:

$$p_J = \frac{(2J+1)e^{-0,0504J(J+1)}}{19,84}$$

Con esta expresión se puede construir una tabla de probabilidades frente a J y dibujar la función resultante:



Como puede comprobarse el nivel más probable no es el fundamental si no el J=3. Esto es debido a que aunque la probabilidad de cada estado disminuye con la energía (y por tanto con J) la degeneración aumenta con J. La compensación entre ambos efectos hace que la probabilidad primero aumente y luego disminuya.

Respecto a las moléculas poliatómicas, si son lineales, es válida la ecuación (1.54), ya que al igual que las diatómicas tienen dos momentos de inercia idénticos. Para las moléculas poliatómicas no lineales, la función de partición rotacional en el límite de temperatura alta ($T \gg \theta_{rot}$) es:

$$q_{rot}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_a \theta_b \theta_c}} \quad (1.55)$$

donde θ_a , θ_b y θ_c son las temperaturas características correspondientes a las rotaciones alrededor de los tres ejes principales de inercia (a, b, c). A cada eje de inercia le corresponde un momento de inercia (que son iguales en las moléculas trompo-simétricas):

$$\theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i} \quad (1.56)$$

El número de simetría para moléculas poliatómicas se obtiene como el número de configuraciones indistinguibles obtenidas por rotación de la molécula. Así $\sigma=2$ para el agua y $\sigma=3$ para la molécula de amoníaco, como se ilustra en la Figura 1.14.

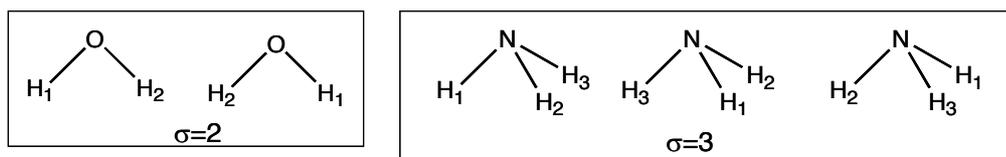


Figura 1.14.- Números de simetría para H₂O y NH₃

Para moléculas más complicadas este número de simetría puede obtenerse de forma más sistemática contando el número de elementos en el subgrupo rotacional de simetría. El subgrupo está formado por la operación identidad y los giros alrededor de los ejes de simetría. Hay que tener en cuenta que por cada eje C_n podemos hacer (n-1) giros distintos. Por ejemplos, alrededor de un eje ternario podemos hacer un giro de 120 y de 240 grados. El giro de 360 grados equivale a la operación identidad. Así para la molécula de CH₄ que tiene 4 ejes C₃ y 3 ejes C₂ el número de elementos en el subgrupo rotacional es:

$$\begin{aligned} \text{Identidad} &= 1 \\ 4 \text{ ejes } C_3 \times 2 \text{ operaciones} &= 8 \\ 3 \text{ ejes } C_2 \times 1 \text{ operación} &= 3 \end{aligned}$$

y el número de simetría es, por tanto, 12. En la Tabla 1.6 se incluyen otros ejemplos.

Tabla 1.6.- Evaluación del número de simetría de algunas moléculas

Molécula	Grupo Puntual	σ
H ₂ O	C _{2v} [E, C ₂ , σ_v , σ_v']	2
NH ₃	C _{3v} [E, 2C ₃ , 3 σ_v]	3
CH ₄	T [E, 8C ₃ , 3C ₂ , 6 σ_d , 6S ₄]	12

1.4.3.- Función de partición vibracional

Para el cálculo de la función de partición vibracional comenzaremos también por la molécula más simple, la diatómica. Dentro de la aproximación del oscilador armónico, se obtienen una serie de estados vibracionales caracterizados por un número cuántico v (0, 1, 2, ..., ∞) cuya energía es:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h \nu_e$$

donde ν_e es la frecuencia de vibración fundamental del oscilador armónico (en s⁻¹). Esta escala de energías no tiene como origen el estado fundamental (para v=0, la energía es 1/2h ν_e ,

conocida como energía de punto cero), así que antes de sustituir esta expresión para el cálculo de la función de partición haremos un cambio de escala, como se muestra en la Figura 1.15,

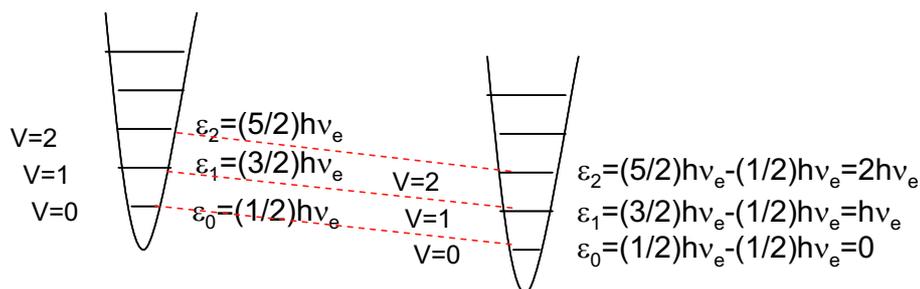


Figura 1.15.- Cambio de escala de los primeros niveles vibracionales del oscilador armónico

expresándose la energía en la nueva escala como $\varepsilon_v = v h \nu_e$. Así pues, la función de partición vibracional de la molécula diatómica usando el modelo de oscilador armónico será:

$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{v h \nu_e}{kT}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{vib}}{T}} \quad (1.57)$$

donde se ha introducido la temperatura característica vibracional $\theta_{vib} = \frac{h \nu_e}{k}$, con un significado equivalente al de las temperaturas características de traslación y rotación. La pregunta ahora es si se puede sustituir el sumatorio por una integral como se hizo en el caso de la traslación y la rotación. En la Tabla 1.7 se incluyen valores de la temperatura característica vibracional de algunas moléculas diatómicas.

Tabla 1.7.- Temperaturas características vibracionales de algunas moléculas diatómicas

Molécula	H ₂	HCl	N ₂	Cl ₂	I ₂
$\theta_{vib}(K)$	5990	4151	3352	798	307

De los valores de la tabla se puede deducir que a temperatura ambiente no se cumple la condición de que $T \gg \theta_{vib}$, por lo que no se puede asumir que existan muchos estados vibracionales accesibles para suponer que se tiene un continuo de energías. Por lo tanto, para calcular la función de partición vibracional se debe realizar el sumatorio:

$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{vib}}{T}} = 1 + e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}} + e^{-2 \frac{\theta_{vib}}{T}} + e^{-3 \frac{\theta_{vib}}{T}} + \dots$$

Afortunadamente, la expresión anterior es la suma de una progresión geométrica cuya razón $e^{(-\theta_{vib}/T)}$ es menor que la unidad. La suma de n términos de una progresión geométrica de razón r ($a + ar + ar^2 + \dots$) puede obtenerse como $S = \frac{a(1-r^n)}{1-r}$; si

se suman $n \rightarrow \infty$ términos, sabiendo que $r < 1$ entonces:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a(1-r^n)}{1-r} = \frac{a(1-0)}{1-r} = \frac{a}{1-r}$$

que aplicada a la fórmula de la función de partición vibracional da finalmente para esta última:

$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{vib}}{T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} \quad (1.58)$$

Para la mayoría de moléculas la función de partición vibracional toma un valor cercano a la unidad (para el Cl_2 a 298 K es 1,07) lo que puede interpretarse como que prácticamente sólo está accesible el estado vibracional fundamental (por eso los espectros vibracionales se interpretan partiendo de la base de que la mayor parte de moléculas se encuentran en $v=0$ y desde ese estado se excitan).

La expresión (1.58) de la función de partición vibracional es válida mientras sea aplicable la aproximación del oscilador armónico. A altas temperaturas se poblarán los niveles vibracionales más altos, que son en los que se ponen más de manifiesto los efectos de anarmonicidad. Tal y como se representa en la figura siguiente la curva parabólica que da los niveles energéticos de un oscilador armónico se ajusta bien a la curva real de energía de la molécula (en rojo) cerca del fondo del pozo. A medida que ascendemos en energía la curva se desvía de la forma parabólica reflejando la disociación de la molécula. Entonces los niveles vibracionales dejan de estar equiespaciados para ir juntándose, llegándose a un continuo cuando el enlace se rompe. Además se debe tener en cuenta que la suma se ha realizado

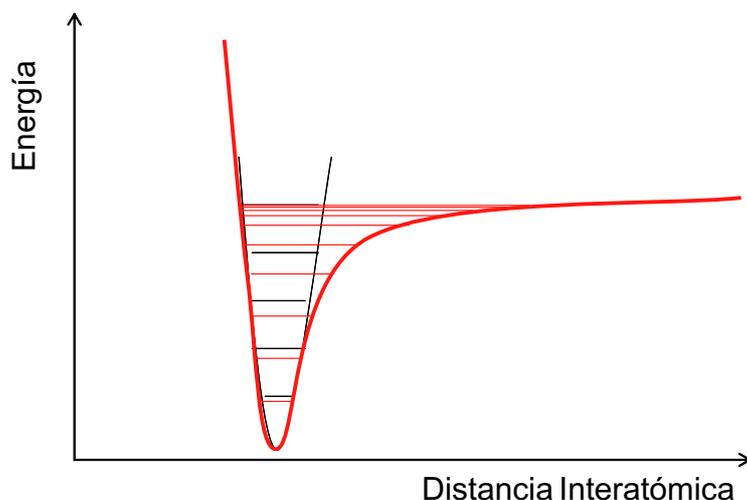


Figura 1.16.- Diferencia entre los niveles vibracionales reales (en rojo) de los del oscilador armónico (en negro).

Ejercicio 1.6.- Los niveles de energía vibracional de la molécula de I₂ respecto al estado fundamental tienen los siguientes números de ondas: 213,30, 425,39, 636,27, 845,39, 1054,38 cm⁻¹. Obtener la función de partición vibracional calculando explícitamente la suma en la expresión de la función de partición molecular, q, a 100 K y 298 K. Compararla con la función de partición obtenida, suponiendo que la vibración de la molécula de iodo se puede considerar armónica, siendo $\bar{\nu} = 214,6$ cm⁻¹

Solución.-

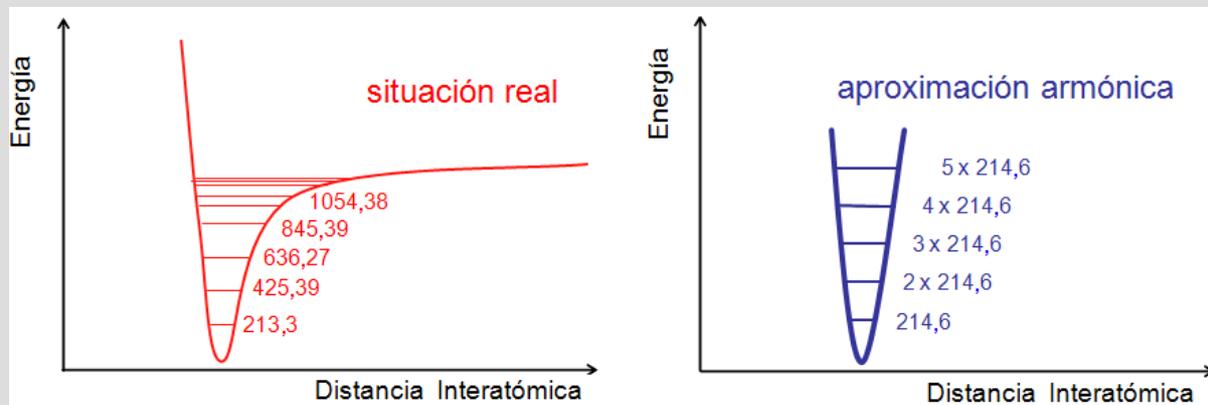
$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_v e^{-\frac{\epsilon_{\text{vib},v}}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} + \dots = 1 + e^{-\frac{hc\bar{\nu}_1}{kT}} + e^{-\frac{hc\bar{\nu}_2}{kT}} + \dots$$

En el oscilador armónico:

$$\epsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e = \left(v + \frac{1}{2}\right) hc\bar{\nu}_e \text{ y tomando como cero el nivel fundamental se reduce a}$$

$$\epsilon_v = vhc\bar{\nu}_e$$

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_v e^{-\frac{\epsilon_{\text{vib},v}}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} + \dots = 1 + e^{-\frac{hc\bar{\nu}_1}{kT}} + e^{-\frac{hc\bar{\nu}_2}{kT}} + \dots = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}_e}{kT}}}$$



A T = 100 K

v	v (cm ⁻¹)	$e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}$
0	0	1
1	213,30	0,04647
2	425,39	0,00219
3	636,27	0,00011
4	845,39	0,000005
5	1054,38	0,0000003

→ de donde se obtiene $q_v = 1,04878$, mientras que para la aproximación del oscilador armónico el valor obtenido es $q_v(\text{osc. arm.}) = 1,0473$, se ha cometido un error del 0,09%

A T = 298 K

v	v (cm ⁻¹)	$e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}$
0	0	1
1	213,30	0,3571
2	425,39	0,1282
3	636,27	0,0463
4	845,39	0,0169
5	1054,38	0,0062

→ de donde se obtiene $q_v = 1,5547$, mientras que para la aproximación del oscilador armónico el valor obtenido es $q_v(\text{osc. arm.}) = 1,5498$, se ha cometido un error del 0,31%

sobre infinitos estados vibracionales, mientras que en realidad sólo existe un número finito de estados vibracionales antes de alcanzarse la disociación. Por lo tanto, la expresión obtenida será tanto más correcta cuanto menor sea la temperatura (al contrario de lo que ocurría en la traslación y en la rotación).

En una molécula poliatómica existen más de una vibración. En concreto, si la molécula contiene N átomos, en principio, 3N grados de libertad (las 3 traslaciones de cada uno de los átomos). Al tratar la molécula como un conjunto esos 3N grados de libertad se describen como 3 traslaciones, 3 rotaciones (2 si la molécula es lineal) y el resto son los modos de vibración de la molécula: 3N-6 (no lineal) ó 3N-5 (lineal). En primera aproximación se pueden tratar estas vibraciones como independientes (modos normales de vibración); describiendo cada una de ellas como una vibración armónica. Si son independientes, entonces la energía total de vibración se obtiene como suma de las energías correspondientes a cada una de las vibraciones y la función de partición vibracional total será el producto de los términos de cada una de las vibraciones. Así para una molécula poliatómica no lineal (con 3N-6 vibraciones):

$$q_{vib}(T) = q_{vib,1} q_{vib,2} \dots q_{vib,3N-6} = \prod_{i=1}^{3N-6} q_{vib,i} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_{e,i}}{kT}}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib,i}}{T}}} \quad (1.59)$$

1.4.4.- Función de partición electrónica

Para los niveles de energía electrónicos no se dispone de una expresión analítica general que dé sus respectivas energías, así que el cálculo de la función de partición requiere sumar cada uno de los términos que contribuyan de forma significativa. Así, tomando como origen de energía el nivel electrónico fundamental, la función de partición electrónica sería:

$$q_{ele}(T) = \sum_s^{\text{niveles}} g_{ele,s} e^{-\beta \epsilon_{ele,s}} = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\epsilon_{ele,1}}{kT}} + g_{ele,2} e^{-\frac{\epsilon_{ele,2}}{kT}} + \dots \quad (1.60)$$

donde $g_{ele,s}$ es la degeneración del nivel electrónico s . Para la mayor parte de casos, la energía de los estados electrónicos excitados es mucho mayor que kT por lo que se pueden despreciar

todos los términos del tipo $e^{-\frac{\epsilon_{ele,s}}{kT}}$ quedando la función de partición igual a la degeneración del nivel electrónico fundamental:

$$q_{ele} \approx g_{ele,0} \quad (1.61)$$

Para obtener la degeneración del nivel electrónico fundamental se deben diferenciar los casos de átomos y de moléculas:

- En los átomos, en ausencia de campos magnéticos la degeneración viene dada por las posibles orientaciones del momento angular electrónico total (combinación del orbital y de espín), que viene dado por el número cuántico J :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J = |L + S|, \dots, |L - S|$$

Así, la degeneración es $g_{ele} = 2J + 1$ (los posibles valores de M_J). Sin embargo, en átomos es habitual encontrarse con estados electrónicos excitados de baja energía, por lo que habría que utilizar la expresión 60 para el cálculo de la función de partición electrónica. Por ejemplo, el átomo de oxígeno tiene tres términos de baja energía, con las características que se muestran en la Figura 1.17. Para calcular su función de partición electrónica se han de tener en cuenta

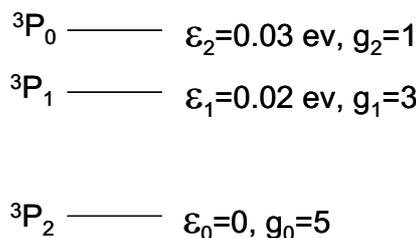


Figura 1.17.- Términos del átomo de Oxígeno

estos tres niveles de baja energía. Así, a $T=298 \text{ K}$

$$q_{ele}(T) = \sum_u^{niveles} g_{ele,u} e^{-\beta \epsilon_{ele,u}} = 5 + 3e^{-\frac{\epsilon_{ele,1}}{kT}} + 1e^{-\frac{\epsilon_{ele,2}}{kT}} = 6,688$$

- En el caso de moléculas, la degeneración viene dada por la posible orientación del espín electrónico total o multiplicidad $(2S+1)$. Como la mayor parte de moléculas tienen todos los electrones apareados en el estado fundamental, el espín total es nulo y $g_{ele,0}=1$. Por supuesto existen excepciones. Un caso interesante es la molécula de NO. Esta molécula tiene un electrón desapareado, por lo que $S=1/2$ y la degeneración del nivel fundamental es $g_{ele,0}=2$. Pero, además, en esta molécula existe un nivel electrónico excitado de baja energía, separado del primero por 121 cm^{-1} . La existencia de este nivel electrónico excitado se debe a que el electrón desapareado se encuentra en un orbital de tipo π , con lo que tiene momento angular orbital. Este momento angular puede acoplarse con el de espín de dos formas: en paralelo o antiparalelo a lo largo del eje molecular, dando lugar a dos niveles que se diferencian en poca

energía (el acoplamiento entre momentos angulares es débil), como se ilustra en la Figura 1.18.

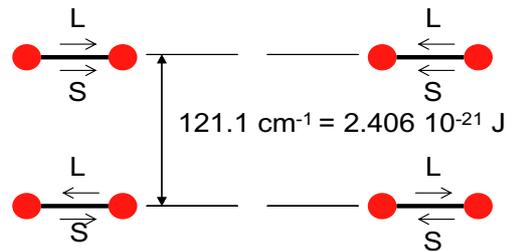


Figura 1.18.- Acoplamiento momento angular y de espín del electrón desapareado de la molécula de NO.

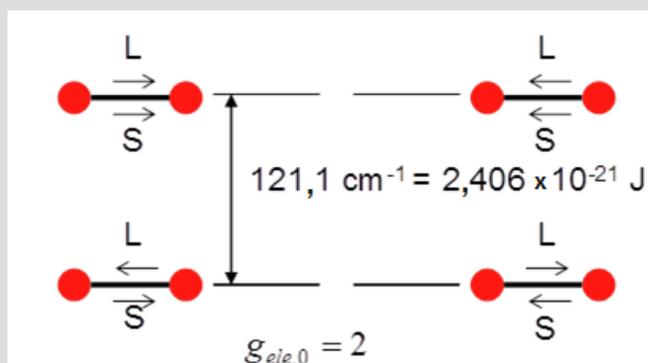
La función de partición electrónica en este caso será:

$$q_{ele}(T) = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} = 2 + 2e^{-\frac{174,2}{T}}$$

Si $T \rightarrow 0$, $q_{ele} = 2$ (sólo está accesible el nivel fundamental, es decir 2 estados). Si $T \rightarrow \infty$, $q_{ele} = 4$ (están accesibles todos los estados, en este caso los 4 que se han considerado). Si $T = 298K$, $q_{ele} = 3,1$ (a temperatura ambiente los estados excitados están accesibles de una forma significativa).

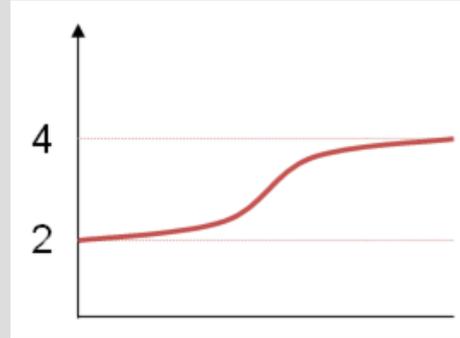
Ejercicio 1.7.- La mayoría de las moléculas tienen estados electrónicos que están muy altos en energía respecto del fundamental, de manera que solo hay que considerar este último para calcular sus propiedades termodinámicas. Hay diversas excepciones. Un caso interesante es la molécula de NO que tiene un estado electrónico excitado solo $121,1 \text{ cm}^{-1}$ por encima del estado fundamental, siendo este estado excitado y el fundamental doblemente degenerados. Calcular y dibujar la función de partición electrónica desde cero a 1000 K. ¿Cuál es la distribución de poblaciones a temperatura ambiente?

Solución.-



$$q_{ele}(T) = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} = 2 + 2e^{-\frac{174,2}{T}} \quad ; \quad q_{ele}(298K) = 3,1$$

T(K)	q _{ele} (T)
0	2
100	2,35
298	3,11
400	3,29
600	3,50
800	3,61
1000	3,68



Distribución a T ambiente:

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_0 e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}}}{q} = \frac{2 \cdot 1}{3,11} = 0,6422 = 64,22\% ; \quad \frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_1 e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}}}{q} = \frac{2 \times 0,557}{3,11} = 0,3578 = 35,78\%$$

1.4.5.- Función de partición nuclear

Si es necesario considerar la función de partición nuclear, se deben tener en cuenta estados nucleares y su separación energética. Normalmente esta separación es mucho mayor que kT por lo que la función de partición puede tomarse igual a la degeneración del nivel nuclear fundamental:

$$q_{nuc} \approx g_{nuc,0}$$

Aquí, la degeneración viene dada por las posibles orientaciones del espín nuclear (I) y por lo tanto será $2I+1$ para cada uno de los núcleos existentes. Así para un átomo la función de partición nuclear será $q_{nuc} \approx (2I+1)$ y para una molécula con N átomos $q_{nuc} \approx \prod_{i=1}^N (2I_i + 1)$.

1.5.- Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal.

Conocida ya la función de partición molecular, conocemos la función de partición canónica de un gas ideal y por tanto podemos calcular sus propiedades termodinámicas. Supongamos que tenemos N moléculas de un gas ideal puro. Las propiedades termodinámicas dependen de la función de partición canónica, la cual se puede escribir en este caso a partir de la función de partición molecular:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (1.62)$$

y la función de partición molecular será:

$$q(V, T) = q_{tras}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{ele}(T) \quad (1.63)$$

A partir de las expresiones conocidas vamos a obtener diferentes propiedades termodinámicas. Si no indicamos lo contrario supondremos que nuestras moléculas son diatómicas y que no existen estados electrónicos de baja energía.

1.5.1.-Presión

Tal y como habíamos visto la expresión se obtiene a partir de la derivada de $\ln Q$ respecto del volumen:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (1.64)$$

Sustituyendo la expresión (1.62) en (1.64) y teniendo en cuenta que derivamos a N constante podemos obtener:

$$\begin{aligned} P &= kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial V} \right)_{N,T} - kT \left(\frac{\partial \ln N!}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial N \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} - 0 = \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} \end{aligned}$$

El subíndice N constante lo podemos omitir pues q es sólo función de V y T , no de N . Si ahora sustituimos la expresión (1.63) y tenemos en cuenta que sólo la función de partición traslacional depende del volumen, nos quedará:

$$\begin{aligned} P &= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln [q_{tras}(V,T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{ele}(T)]}{\partial V} \right)_T = \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}(V,T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{rot}(T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{vib}(T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{ele}(T)}{\partial V} \right)_T = \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}(V,T)}{\partial V} \right)_T + 0 + 0 + 0 = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}(V,T)}{\partial V} \right)_T \end{aligned}$$

Si sustituimos ahora la expresión que hemos encontrado para la función de partición traslacional (1.49):

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial V} \right)_T = NkT \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V} = \frac{NkT}{V} \quad (1.65)$$

Esta expresión ($PV=NkT$) es la que cabía esperar para un gas ideal. Fijémonos que en la presión sólo contribuye el movimiento de traslación, resultado lógico ya que el origen físico son las colisiones de las moléculas con las paredes. Segundo, comparando con la expresión ya conocida ($PV=nRT$, siendo n el número de moles), tenemos una forma de calcular la constante de Boltzmann:

$$Nk = nR \Rightarrow k = \frac{R}{N_A}, \text{ donde } N_A \text{ es el número de Avogadro.}$$

1.5.2.- Energía Interna

Habíamos encontrado para la energía interna la expresión:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Sustituyendo la expresión (1.61) y operando como antes (derivamos respecto a T manteniendo N y V constante):

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

Si ahora sustituimos la expresión (1.63) podemos ver que la energía interna es la suma de diferentes contribuciones (traslacional, rotacional, vibracional y electrónica):

$$\begin{aligned} U - U(0) &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tras}(V,T)q_{rot}(T)q_{vib}(T)q_{ele}(T)}{\partial T} \right)_V = \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tras}(V,T)}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \frac{d \ln q_{rot}(T)}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_{vib}(T)}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_{ele}(T)}{dT} = \\ &= U_{tras} + U_{rot} + U_{vib} + U_{ele} \end{aligned}$$

Calculemos cada una de estas contribuciones:

• Traslacional:

$$U_{tras} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{tras}(V, T)}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial T} \right)_V =$$

$$= NkT^2 \frac{\left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{3}{2} T^{1/2}}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V} = NkT^2 \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

y si estamos interesados en la energía interna molar (de un mol), la contribución traslacional se obtiene tomando $n=1$ o $N=N_A$:

$$U_{m,tras} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT \quad (1.66)$$

• Rotacional

$$U_{rot} = NkT^2 \frac{d \ln q_{rot}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma hB}}{dT} = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT = nRT$$

y la contribución molar sería:

$$U_{m,rot} = N_A kT = RT \quad (1.67)$$

• Vibracional

$$U_{vib} = NkT^2 \frac{d \ln q_{vib}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}}{dT} = NkT^2 \frac{\frac{h\nu_e}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} =$$

$$= NkT^2 \frac{\frac{h\nu_e}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} = Nk \frac{h\nu_e}{k} \frac{e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} = Nk \frac{h\nu_e}{k} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_e}{kT}} - 1} = nR \frac{h\nu_e}{k} \frac{1}{e^{\frac{h\nu_e}{kT}} - 1}$$

donde en el último paso hemos multiplicado numerador y denominador por $e^{\frac{h\nu_e}{kT}}$. Introduciendo la temperatura característica $\theta_{vib} = h\nu_e/k$ y calculando la contribución por mol, nos queda:

$$U_{m,vib} = N_A k \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1} = R \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1} \quad (1.68)$$

• Electrónica

Si no hay estados electrónicos de baja energía, la función de partición electrónica es igual a la degeneración del nivel fundamental, con lo que la derivada con respecto a la temperatura es cero y la contribución electrónica a la energía interna es nula:

$$U_{ele} = NkT^2 \frac{d \ln q_{ele}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln g_{ele,0}}{dT} = 0 \quad (1.69)$$

Este resultado es lógico. Si los estados electrónicos excitados están muy altos, todas las moléculas estarán en el nivel fundamental. La contribución electrónica a la energía interna (sobre el valor cero) será nula.

En este punto es interesante realizar un análisis de los resultados obtenidos para las contribuciones traslacionales, rotacionales y vibracionales. Podemos observar, cómo tanto para la rotación como para la traslación el resultado molar es del tipo número \times RT, mientras que la vibración presenta un resultado distinto. De hecho, el resultado que hemos obtenido para la traslación y la rotación es el que podía esperarse desde un punto de vista clásico. Efectivamente, en la mecánica clásica existe un teorema denominado de la equipartición de la energía que afirma que cada término cuadrático de la energía contribuye con $(1/2)RT$ a la energía interna molar. ¿Qué quiere decir esto? Pensemos primero en la traslación. Desde el punto de vista clásico la energía de traslación se escribe como la suma de tres términos cuadráticos de la velocidad o del momento:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Así la traslación debería contribuir con $3 \times (1/2)RT$ a la energía interna molar, justo el resultado que hemos obtenido a partir de nuestras funciones de partición basadas en expresiones cuánticas de los niveles de energía traslacionales. Para la rotación, en una molécula diatómica tenemos dos momentos de inercia idénticos, por lo que la energía en función de la velocidad angular o el momento angular es:

$$\frac{I\omega^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I} + \frac{L^2}{2I}$$

Así, desde el punto de vista clásico, la contribución rotacional a la energía interna molar debería ser $2 \times (1/2)RT$, que coincide con lo obtenido a partir de nuestra función de partición obtenida con expresiones de energía del rotor rígido derivadas de un tratamiento cuántico. ¿Qué ocurre con la vibración? La expresión clásica de la energía (para una masa m que vibra en la dirección x , con una constante de fuerza k_f) implica dos términos cuadráticos, uno dependiente del desplazamiento y otro de la velocidad:

$$\frac{1}{2}k_f x^2 + \frac{p_x^2}{2m}$$

Así, clásicamente, la contribución vibracional a la energía interna molar debería ser $2 \times (1/2)RT$, que no es lo que hemos obtenido usando la función de partición de origen cuántico. ¿Por qué la traslación y la rotación dan resultados coincidentes con lo esperado clásicamente y la vibración no? La diferencia fundamental que hemos introducido en el cálculo de las funciones de partición es que tanto en el caso de la traslación como de la rotación hemos tomado el límite de alta temperatura ($\theta_{\text{tras}} \ll T$ y $\theta_{\text{rot}} \ll T$), suponiendo que habían tantos estados accesibles que podíamos ignorar la cuantización de la energía y tratarla como un continuo. Sustituíamos el sumatorio por una integral. Esto equivale a pasar del mundo cuántico al clásico, por lo que no es de extrañar que las predicciones del teorema de equipartición coincidan con nuestro resultado. Sin embargo, en la vibración vimos que a las temperaturas a las que normalmente vamos a trabajar no se cumple que $\theta_{\text{vib}} \ll T$ por lo que no podemos ignorar la cuantización de la energía.

Ejercicio 1.8.- Calcular la energía interna molar electrónica del NO a 298 K. Obtener primero una expresión para U a una temperatura cualquiera, T , (utilizando la función de partición del Ejercicio 1.7).

Solución.-

$$q_{\text{elec}}(T) = g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \quad ; \quad U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$U_{\text{elec}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{elec}}}{dT} = NkT^2 \frac{1}{q_{\text{elec}}} \frac{dq_{\text{elec}}}{dT} = \frac{NkT^2 d \left(g_0 + g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} \right)}{dT} = \frac{NkT^2}{q_{\text{elec}}} \frac{g_1 \varepsilon_1}{kT^2} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} =$$

$$= \frac{Ng_1 \varepsilon_1}{g_0 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + g_1} = \frac{2N\varepsilon_1}{2 \left(1 + e^{\varepsilon_1/kT} \right)} = \frac{N\varepsilon_1}{1 + e^{\varepsilon_1/kT}}$$

Para $T = 0 \rightarrow U = 0$ y para $T = \infty \text{ K} \rightarrow U = N/2\varepsilon_1$

$$U_{\text{elec}} = \frac{N\varepsilon_1}{1 + e^{\varepsilon_1/kT}} \quad ; \quad N = 6,022 \times 10^{23} \quad ; \quad \varepsilon_1 = 121,2 \text{ cm}^{-1} = 2,406 \times 10^{-21} \text{ J} \quad \text{con lo que}$$

$$U_{\text{elec}}(298\text{K}) = 0,124 \text{ kcal mol}^{-1} = 518,8 \text{ J mol}^{-1}$$

1.5.3.- Capacidad calorífica

La capacidad calorífica a volumen constante se define como la variación de la energía interna con la temperatura, siendo constante el número de moléculas y el volumen:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (1.70)$$

Como la energía interna se puede expresar como la suma de diferentes contribuciones, lo mismo ocurrirá para la capacidad calorífica:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{tras}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{ele}}{\partial T} \right)_{V,N} = C_{V,tras} + C_{V,rot} + C_{V,vib} + C_{V,ele}$$

Calculemos cada una de las contribuciones

- Traslacional:

$$C_{V,tras} = \left(\frac{\partial U_{tras}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \frac{3}{2} NkT}{\partial T} \right)_N = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR$$

La contribución traslacional a la capacidad calorífica molar es por tanto:

$$C_{V,m,tras} = \frac{3}{2} R \quad (1.71)$$

- Rotacional

$$C_{V,rot} = \left(\frac{\partial U_{rot}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial NkT}{\partial T} \right)_N = Nk = nR$$

y si queremos la magnitud molar:

$$C_{V,m,rot} = R \quad (1.72)$$

- Vibracional

$$C_{V,vib} = \left(\frac{\partial U_{vib}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial Nk \frac{\theta_{vib}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1}}{\partial T} \right)_N = Nk \frac{\theta_{vib} \frac{\theta_{vib}}{T^2} e^{\frac{\theta_{vib}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1 \right)^2} = Nk \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1 \right)^2}$$

y la contribución a la capacidad calorífica molar:

$$C_{V,m,vib} = R \left(\frac{\theta_{vib}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1 \right)^2} \quad (1.73)$$

- Electrónica

Asumiendo que no hay estados electrónicos de baja energía, la contribución electrónica a la energía interna es cero y lo mismo será la contribución electrónica a la capacidad calorífica:

$$C_{V,ele} = \left(\frac{\partial U_{ele}}{\partial T} \right)_{N,V} = 0 \quad (1.74)$$

Lógicamente, si no hay estados electrónicos accesibles el sistema no puede variar su energía interna cuando variemos la temperatura ya que sólo puede acceder al nivel electrónico fundamental.

A la hora de analizar las expresiones obtenidas hemos de tener en cuenta lo dicho respecto a la energía interna. En el caso de la traslación y la rotación están obtenidas asumiendo que nos encontramos a una temperatura T tal que $T \gg \theta_{tras}$ y $T \gg \theta_{vib}$. Por supuesto estas expresiones de la capacidad calorífica traslacional y rotacional como un múltiplo entero o semientero de R , independiente de la temperatura, no serán válidas si la temperatura se acerca o baja por debajo del valor de la temperatura característica. La expresión de la capacidad calorífica vibracional es válida para cualquier temperatura (siempre que sea aceptable la aproximación del oscilador armónico).

Si cubriésemos todo el intervalo de temperaturas, la forma que tendría la capacidad calorífica de una molécula diatómica en función de la temperatura sería aproximadamente la que aparece en la Figura 1.19. Nótese que los valores de las temperaturas características no están a escala ya que la de traslación puede ser del orden de 10^{-14} - 10^{-15} Kelvin, la de rotación del orden de unidades o decenas de Kelvin y la de vibración del orden de centenares o miles de Kelvin.

Es importante destacar que un modo de movimiento se vuelve 'activo' cuando superamos su temperatura característica (empiezan a llenarse estados excitados) y en ese momento su contribución calorífica se aproxima rápidamente al valor predicho por el teorema de equipartición (términos cuadráticos por $1/2R$). Para la mayor parte de moléculas, en las temperaturas habituales de trabajo nos encontramos en la zona rayada en azul. Es decir, que para la mayor parte de moléculas a las temperaturas habituales de trabajo podemos tomar el valor clásico de las capacidades caloríficas traslacionales y rotacionales, mientras que la vibración o no contribuye o lo hace en una cantidad menor de $2/2R$. Por eso suele ser una buena aproximación tomar como capacidad calorífica molar a temperatura ambiente el valor de $5/2R$ para gases formados por moléculas diatómicas (y lineales); $3/2R$ para gases monoatómicos (sólo contribuye la traslación) y $6/2R$ (tres traslaciones más tres rotaciones) para gases formados por moléculas no lineales.

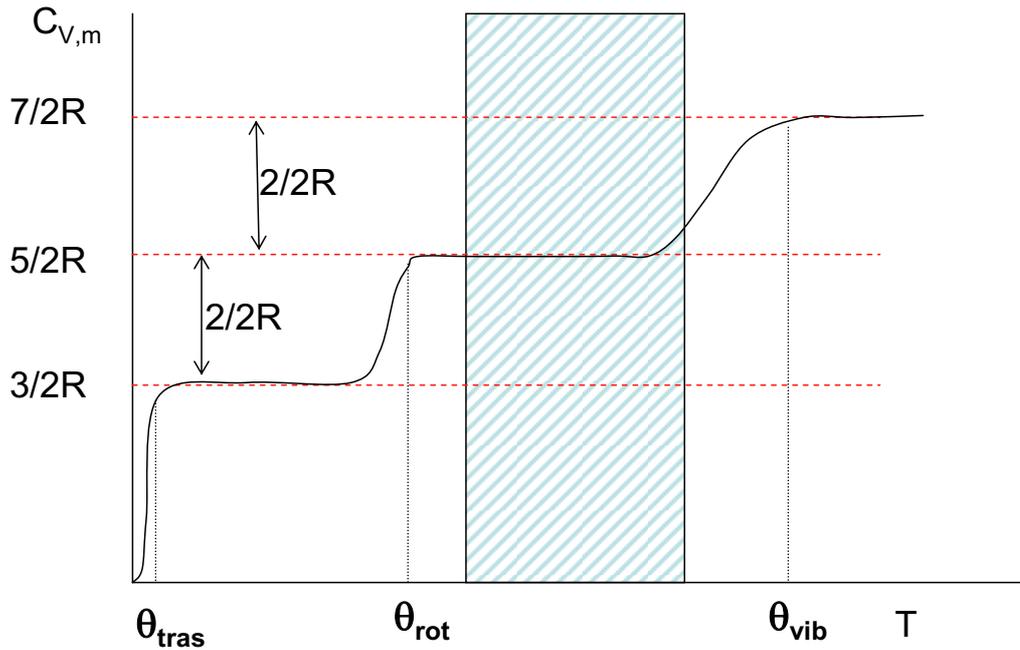


Figura 1.19.- Variación de la capacidad calorífica con la temperatura (cualitativa)

1.5.4.-Entropía

Para calcular la entropía de un gas ideal tenemos que utilizar la expresión:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

Sustituyendo (1.62) en esta expresión y teniendo en cuenta que la derivada es a N y V constante:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} = kT \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln q^N - k \ln N! =$$

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q - k \ln N!$$

Si ahora tenemos en cuenta que la función de partición molecular se expresa como el producto de diversos factores:

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele}}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele} - k \ln N! =$$

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{tras} + NkT \left(\frac{d \ln q_{rot}}{dT} \right) + Nk \ln q_{rot} +$$

$$+ NkT \left(\frac{d \ln q_{vib}}{dT} \right) + Nk \ln q_{vib} + NkT \left(\frac{d \ln q_{ele}}{dT} \right) + Nk \ln q_{ele} - k \ln N!$$

En este caso nos aparece un factor $(-k \ln N!)$ debido a la indistinguibilidad de las moléculas. La indistinguibilidad no afecta para el cálculo de la presión o de la energía interna pero sí para la entropía. Cuando las moléculas son indistinguibles existen muchos menos microestados posibles por lo que también son menores las posibilidades de desordenar el sistema. Así pues la entropía disminuye en el factor $k \ln N!$. A la hora de separar la entropía en distintas contribuciones (traslacional, rotacional, vibracional y electrónica), el término de indistinguibilidad suele agruparse junto al de traslación. Esta convención se toma debido a que estos dos términos aparecen siempre mientras que los demás no (pensemos por ejemplo en un gas monoatómico, donde no existen ni rotación ni vibración). Así pues la expresión anterior puede escribirse como:

$$S = \underbrace{NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{tras} - k \ln N!}_{S_{tras}} + \underbrace{NkT \left(\frac{d \ln q_{rot}}{dT} \right) + Nk \ln q_{rot}}_{S_{rot}} +$$

$$+ \underbrace{NkT \left(\frac{d \ln q_{vib}}{dT} \right) + Nk \ln q_{vib}}_{S_{vib}} + \underbrace{NkT \left(\frac{d \ln q_{ele}}{dT} \right) + Nk \ln q_{ele}}_{S_{ele}}$$

Calculemos ahora cada una de las contribuciones:

- Traslacional

Sustituyendo la expresión de la función de partición traslacional y usando la aproximación de Stirling:

$$S_{tras} = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{tras} - k \ln N! = NkT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V}{\partial T} \right)_V +$$

$$+ Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - kN \ln N + kN = NkT \frac{3}{2T} + Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right] -$$

$$- kN \ln N + kN = \frac{5}{2} kN + kN \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right]$$

Teniendo en cuenta que $Nk=nR$ y que en un gas ideal $V/N=kT/P$, la expresión anterior queda:

$$S_{tras} = \frac{5}{2} nR + nR \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P} \right] \quad (1.75)$$

Esta expresión se conoce como ecuación de Sackur-Tetrode y proporciona la entropía de un gas ideal monoatómico en el que la contribución electrónica sea nula.

Ejercicio 1.9.- Calcular el valor de la entropía que proporciona la ecuación de Sackur-Tetrode para un mol de átomos de neón a 200 K y 1 atmósfera de presión.

Solución.-

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} =$$

$$NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - Nk(\ln N - 1)$$

$$S_{tras} = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{tras} - Nk(\ln N - 1)$$

Dado que $q_{tras} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$ resulta para $S_{tras} = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} + Nk$

y como $\frac{V}{N} = \frac{kT}{p}$ y $Nk = nR$ se tiene finalmente $S_{tras} = \frac{5}{2} nR + nR \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{(kT)^{\frac{5}{2}}}{p} \right]$

Con los datos: $n=1$; $m = \frac{20,18 \times 10^{-3}}{N_A} \text{ kg}$; $T=200\text{K}$; $p=1 \text{ atm}=101325 \text{ Pa}$ resulta finalmente:

$$S = 20,79 + 117,13 = 137,92 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

● Rotacional

Para un gas diatómico o poliatómico lineal, la contribución rotacional a la entropía es:

$$S_{rot} = NkT \left(\frac{d \ln q_{rot}}{dT} \right) + Nk \ln q_{rot} = \tag{1.76}$$

$$= NkT \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma hB}}{dT} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma hB} = NkT \frac{1}{T} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma hB} = nR + nR \ln \frac{kT}{\sigma hB}$$

Para un gas poliatómico no lineal:

$$S_{rot} = \frac{3}{2} nR + nR \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_a \theta_b \theta_c}} \right] \tag{1.77}$$

● Vibracional

Para un gas diatómico, que sólo tiene un modo de vibración:

$$S_{vib} = NkT \left(\frac{d \ln q_{vib}}{dT} \right) + Nk \ln q_{vib} = NkT \frac{d \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}}}{dT} + Nk \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} =$$

$$= NkT \frac{\frac{\theta_{vib}}{T^2} e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}}} - Nk \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}} \right) = nR \frac{\frac{\theta_{vib}}{T}}{e^{\frac{\theta_{vib}}{T}} - 1} - nR \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{vib}}{T}} \right)$$
(1.78)

En un gas poliatómico tendríamos un término como éste por cada uno de los modos normales de vibración.

● **Electrónica**

Si suponemos que no existen niveles electrónicos excitados de baja energía $q_{ele} = g_{ele,0}$ por lo que la contribución a la entropía será:

$$S_{ele} = NkT \left(\frac{d \ln q_{ele}}{dT} \right) + Nk \ln q_{ele} = Nk \ln g_{ele,0} = nR \ln g_{ele,0}$$
(1.79)

Es decir, la contribución electrónica sólo será nula si $g_{ele,0} = 1$. En ese caso no hay posibilidad de desordenar el sistema entre estados electrónicos y la entropía electrónica será cero. Pero si el nivel electrónico fundamental es un doblete ($g_{ele} = 2$) entonces el sistema puede desordenarse entre dos estados y tendremos una contribución a la entropía ($nR \ln 2$).

Ejercicio 1.10.- Calcular la contribución electrónica a la entropía molar de la molécula de NO a 298 K y 500 K. Véanse datos en problemas anteriores.

Solución.-

$$q_{ele}(T) = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} = 2 \left(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right)$$

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

$$S_{ele} = NkT \frac{d \ln q_{ele}}{dT} + Nk \ln q_{ele} = \frac{NkT}{q_{ele}} \frac{dq_{ele}}{dT} + Nk \ln q_{ele} =$$

$$= \frac{NkT}{q_{ele}} \frac{2\epsilon}{kT^2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + Nk \ln q_{ele} = \frac{NkT}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \frac{\epsilon}{kT^2} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + Nk \ln 2(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}) =$$

$$= \frac{N\epsilon}{T} \frac{e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}{1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} + Nk \ln 2(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}) = \frac{N\epsilon}{T} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 1} + Nk \ln 2(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}})$$

$$S_{ele} = \frac{N\epsilon}{T} \frac{1}{e^{\frac{\epsilon}{kT}} + 1} + Nk \ln 2(1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}}) \quad (i)$$

Si $N=N_A$ y $\varepsilon=121,1 \text{ cm}^{-1}$, la aplicación de (i) queda como:

$$S_{ele} = \frac{N\varepsilon}{T} \frac{1}{\frac{\varepsilon}{e^{kT}} + 1} + Nk \ln 2 \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) = \frac{1450,02}{T} \frac{1}{\frac{174,4}{T} + 1} + R \ln 2 \left(1 + e^{-\frac{174,4}{T}} \right)$$

obteniéndose los siguientes valores a las temperaturas que se indican:

$$S_{elec}(298\text{K}) = 11,18 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ y } S_{elec}(500\text{K}) = 11,40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

1.5.5.-Energía libre y Constante de Equilibrio

Para obtener la energía libre de Gibbs podemos usar la siguiente relación con la energía libre de Helmholtz:

$$G - G(0) = A - A(0) + PV = -kT \ln Q + PV \quad (1.80)$$

Para un gas ideal $Q=q^N/N!$ y $PV=NkT$ con lo que tendremos:

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT = -kT \ln q^N + kT \ln N! + NkT = \\ &= -NkT \ln q + NkT \ln N - NkT + NkT = -NkT \ln q + NkT \ln N = -NkT \ln \frac{q}{N} \end{aligned} \quad (1.81)$$

El término $NkT \ln N$ proviene de nuevo de la indistinguibilidad de las partículas. Este factor, como hemos discutido, disminuye la entropía, y por lo tanto aumenta la energía libre. Si sustituimos ahora la expresión de la función de partición molecular e incluimos el factor de indistinguibilidad junto a la traslación (como hicimos en la entropía) podemos separar la energía libre en distintas contribuciones:

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -NkT \ln \frac{q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele}}{N} = -NkT \ln \frac{q_{tras}}{N} - NkT \ln q_{rot} - NkT \ln q_{vib} - \\ &- NkT \ln q_{ele} = G_{tras} + G_{rot} + G_{vib} + G_{ele} \end{aligned}$$

1.6.- La constante de equilibrio entre gases ideales.

Conocida la energía libre podemos encontrar también una expresión para la constante de equilibrio de una reacción entre gases ideales basada en las funciones de partición, es decir en magnitudes microscópicas. Una reacción química cualquiera ($aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$) puede escribirse en general como $\sum_J \nu_J J = 0$, donde J son las especies implicadas y ν_J los

coeficientes estequiométricos (positivos para productos y negativos para reactivos). Para este proceso entre gases ideales la constante de equilibrio, en escala de presiones, se escribe como:

$$K_P = \prod_J \left(\frac{P_{J,eq}}{P^0} \right)^{\nu_J} \quad (1.82)$$

donde $P_{J,eq}$ son las presiones en el equilibrio y P^0 la presión estándar (1 bar). Esta constante de equilibrio está relacionada con la energía libre de reacción estándar a través de la ecuación:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P \quad (1.83)$$

La energía libre de reacción estándar se obtiene de las energías libres molares estándar de las distintas especies químicas implicadas en el equilibrio:

$$\Delta G_r^0 = \sum_J \nu_J G_{J,m}^0 \quad (1.84)$$

Para calcular la energía libre molar estándar de un gas ideal usaremos la expresión 81 tomando $N=N_A$ y el volumen (necesario para obtener la función de partición traslacional) lo tomaremos también molar estándar ($V_m^0 = RT/P^0$). De esta manera obtendremos la función de partición molar estándar q_m^0 :

$$q_m^0 = q_{tras,m}^0 q_{rot} q_{vib} q_{ele} \quad (1.85)$$

ya que la única función de partición que depende del volumen es la traslacional que cuando es molar estándar se obtiene como:

$$q_{tras,m}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} \quad (1.86)$$

(en este caso la función de partición, al ser molar, tiene unidades de mol⁻¹). De esta forma la energía libre molar estándar de la especie J, calculada con la expresión 81 queda:

$$G_{J,m}^0 - G_{J,m}^0(0) = -N_A kT \ln \frac{q_m^0}{N_A} \quad (1.87)$$

$$G_{J,m}^0 = G_{J,m}^0(0) - N_A kT \ln \frac{q_m^0}{N_A} = G_{J,m}^0(0) - RT \ln \frac{q_m^0}{N_A}$$

La energía libre a temperatura cero $G(0)$ es lo mismo que la energía interna a cero ya que $G=H-TS=U+PV-TS$. A cero kelvin el volumen de un gas ideal tiende a cero y por tanto $G(0)=H(0)=U(0)$. $U(0)$ recordemos que es la energía del sistema cuando todas las moléculas se encuentran en el nivel energético fundamental en todas sus contribuciones (traslacional, rotacional, vibracional y electrónica). Hay que recordar que esta magnitud se puede tomar arbitrariamente como cero para una especie, pero en una reacción química existen varias especies involucradas y no podemos hacerla cero para todas simultáneamente. El origen de energías debe ser el mismo cuando comparamos la estabilidad de distintas especies químicas.

$$G_{J,m}^0 = U_{J,m}^0(0) - RT \ln \frac{q_m^0}{N_A} \quad (1.88)$$

Ahora podemos obtener la energía libre de reacción molar estándar de acuerdo con (1.84):

$$\Delta G_r^0 = \sum_J \nu_J G_{J,m}^0 = \sum_J \nu_J U_{J,m}^0(0) - RT \sum_J \nu_J \ln \frac{q_{J,m}^0}{N_A} \quad (1.89)$$

El primer término de la derecha ($\sum_J \nu_J U_{J,m}^0(0)$) define la energía interna de reacción a cero kelvin $\Delta U_r(0)$ y tiene en cuenta la diferencia de energías entre los estados fundamentales de las especies implicadas en la reacción. Así nos queda:

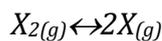
$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= \Delta U_r(0) - RT \sum_J \nu_J \ln \frac{q_{J,m}^0}{N_A} = \Delta U_r(0) - RT \sum_J \ln \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} = \\ &= \Delta U_r(0) - RT \ln \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J}\end{aligned}\tag{1.90}$$

y sustituyendo esta energía libre de reacción estándar en la relación (1.83):

$$\begin{aligned}\Delta U_r(0) - RT \ln \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} &= -RT \ln K_P \\ \ln K_P &= -\frac{\Delta U_r(0)}{RT} + \ln \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} \\ K_P &= e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J}\end{aligned}\tag{1.91}$$

Esta última expresión nos da la constante de equilibrio, a partir de las funciones de partición moleculares de las especies implicadas y la energía interna de reacción a cero kelvin, que refleja las diferencias entre las energías de los estados fundamentales.

Para aclarar esta expresión veamos un ejemplo concreto. Supongamos que queremos calcular la constante de equilibrio de una disociación:



$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{X,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{X_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$

Necesitamos las funciones de partición de X_2 y X . En el primer caso habrá que tener en cuenta las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. Para X , puesto que se trata de átomos, sólo tendremos las contribuciones traslacional y electrónica. La energía de reacción a cero kelvin es: $\Delta U_r(0) = 2U_{X,m}^0(0) - U_{X_2,m}^0(0)$, es decir la diferencia de energía entre los átomos y la molécula cuando se encuentran en sus estados más bajos de energía. Esta cantidad es justamente la energía de disociación de 1 mol de X_2 , $D_0(X_2)$. Así la constante de equilibrio nos queda:

$$K_P = \frac{1}{N_A} \frac{\left(q_{X,tras,m}^0 q_{X,ele} \right)^2}{q_{X_2,tras,m}^0 q_{X_2,rot} q_{X_2,vib} q_{X_2,ele}} e^{-\frac{D_0(X_2)}{RT}}$$

En general, y tal y como se muestra en el esquema mostrado en la Figura 1.20, la energía de reacción a cero kelvin, que tiene en cuenta la diferencia de energía entre los estados fundamentales de productos (P) y reactivos(R), puede obtenerse de las respectivas energías de disociación de P y R:

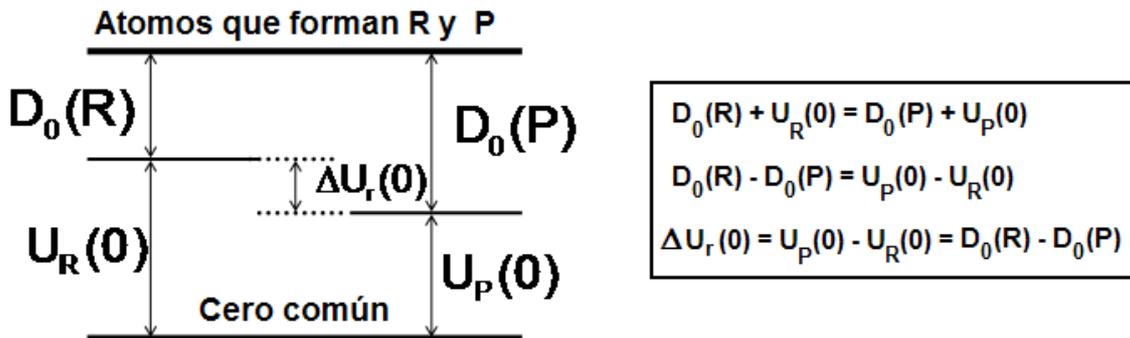


Figura 1.20.- Diagrama energético de reactivos y productos

Ejercicio 1.11.- Calcular el valor termodinámico estadístico de la constante de equilibrio K_p de la reacción $I_2 \leftrightarrow 2I$ a 1000 K. Los datos espectroscópicos para la molécula de I_2 son: $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 214,56 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 1,5417 \text{ eV}$. Los átomos de yodo tienen un estado fundamental $^2P_{3/2}$.

Solución.-

Para el equilibrio $I_2(g) \rightleftharpoons 2I(g)$, $K_p = \frac{\left(\frac{p_I}{p_0} \right)^2}{\left(\frac{p_{I_2}}{p_0} \right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_0}{RT}}$ en donde:

$$\Delta U_0 = D_0 = 1,5417 \text{ eV} = 2,47 \times 10^{-19} \text{ J} = 148,75 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17,89 \text{ kJ mol}^{-1}, \quad q_{I,m}^0 = q_{tras}^0 q_{ele}^0 \text{ y,}$$

$$\text{a su vez, } q_{I,tras}^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p^0} \text{ y } q_{I,ele}^0 = g_0 = 2J + 1 = 4.$$

Con los valores: $m_I = \frac{126,90 \times 10^{-3}}{N_A} \text{ kg}$, $T = 10^3 \text{ K}$ y $p^0 = 10^5 \text{ Pa}$ sustituidos en la expresión de

$$q_{I,tras}^0, \text{ resulta un valor } q_{I,tras}^0 = 7,0636 \times 10^{32}$$

En lo referente al I_2 : $q_{I_2,m}^0 = q_{tras}^0 q_{ele} q_{rot} q_{vib}$, donde $q_{I_2,tras}^0 = \left(\frac{2\pi m_{I_2} kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{p^0}$ con

un valor $q_{I_2,tras}^0 = 1,9979 \times 10^{33}$, $q_{I_2,ele} = 1$, $q_{I_2,rot}^0 = \frac{kT}{\sigma hcB} = 9,316 \times 10^3$ y

$$q_{I_2,vib}^0 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = 3,765 .$$

Resulta pues
$$K_p = \frac{\left(\frac{7,0636 \times 10^{32} \times 4}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{1,9979 \times 10^{33} \times 9,316 \times 10^3 \times 3,765}{N_A} \right)} e^{-17,89} = 3,22 \times 10^{-3}$$

Debido a la importancia de la constante de equilibrio en Química, vamos a plantear una derivación alternativa de la misma, mostrando su relación con la ley de distribución de Boltzmann. Consideremos un sistema $R \leftrightarrow P$. Podemos aplicar la ley de distribución de Boltzmann si consideramos conjuntamente los estados moleculares de R y P, como se ilustra en la Figura 1.21.

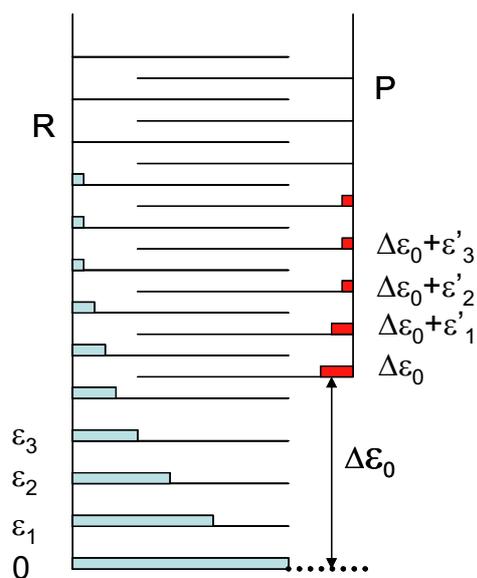


Figura 1.21.- Estados energéticos conjuntos de R y P

Nótese que en la figura hemos puesto el origen de energías en el estado fundamental global, que en este caso resulta ser uno de los de R. Ahora ya no podemos por tanto dar el valor cero al estado fundamental de P. La función de partición para todos los estados (q_{RP}) se obtendrá sumando sobre todos los estados moleculares que aparecen (los de R y los de P):

$$q_{RP} = \underbrace{1 + e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} + \dots}_R + \underbrace{e^{-\beta\Delta\varepsilon_0} + e^{-\beta(\Delta\varepsilon_0 + \varepsilon'_1)} + e^{-\beta(\Delta\varepsilon_0 + \varepsilon'_2)} + \dots}_P$$

Si R y P estuvieran solos, calcularíamos sus respectivas funciones de partición tomando como cero su estado fundamental:

$$q_R = 1 + e^{-\beta\varepsilon_1} + e^{-\beta\varepsilon_2} + \dots$$

$$q_P = 1 + e^{-\beta\varepsilon'_1} + e^{-\beta\varepsilon'_2} + \dots$$

La proporción de moléculas que en promedio se encuentran en un estado molecular j (que supongamos que es de los de R) se obtendrá usando la ley de distribución de Boltzmann:

$$\frac{\langle N_j \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_j}}{q_{RP}}$$

Podemos ahora calcular la proporción de moléculas que serán de tipo R sumando las proporciones de moléculas que están en todos los estados moleculares que pertenecen a los reactivos (R):

$$\frac{\langle N_R \rangle}{N} = \sum_{j \in R} \frac{\langle N_j \rangle}{N} = \sum_{j \in R} \frac{e^{-\beta\varepsilon_j}}{q_{RP}} = \frac{\sum_{j \in R} e^{-\beta\varepsilon_j}}{q_{RP}} = \frac{q_R}{q_{RP}}$$

De la misma manera podemos calcular la proporción de moléculas que serán de tipo P sumando sobre todos los estados moleculares que pertenecen a los productos:

$$\frac{\langle N_P \rangle}{N} = \sum_{i \in P} \frac{\langle N_i \rangle}{N} = \sum_{i \in P} \frac{e^{-\beta(\Delta\varepsilon_0 + \varepsilon'_i)}}{q_{RP}} = \frac{\sum_{i \in P} e^{-\beta\Delta\varepsilon_0} e^{-\beta\varepsilon'_i}}{q_{RP}} = \frac{e^{-\beta\Delta\varepsilon_0} \sum_{i \in P} e^{-\beta\varepsilon'_i}}{q_{RP}} = \frac{q_P}{q_{RP}} e^{-\beta\Delta\varepsilon_0}$$

y podemos ahora obtener la constante de equilibrio como la relación entre el número medio de moléculas de tipo P y de tipo R, obteniendo:

$$K = \frac{\langle N_P \rangle}{\langle N_R \rangle} = \frac{\frac{\langle N_P \rangle}{N}}{\frac{\langle N_R \rangle}{N}} = \frac{\frac{q_P}{q_{RP}} e^{-\beta\Delta\varepsilon_0}}{\frac{q_R}{q_{RP}}} = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} \quad (1.92)$$

que es el mismo resultado que hemos encontrado antes (a excepción de los estados estándar necesarios para el cálculo de la constante expresada como K_p). Téngase en cuenta que $\Delta\varepsilon_0$ se refiere a la diferencia de energía por molécula y $\Delta U_r(0)$ por mol, por eso el primero aparece dividido por kT y el segundo por RT :

$$\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT} = \frac{N_A \Delta\varepsilon_0}{N_A kT} = \frac{\Delta U_r(0)}{RT}$$

Por lo tanto, podemos ver que la constante de equilibrio es el resultado de distribuir las moléculas entre todos los estados moleculares (de R y P) de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. Esta distribución puede obtenerse como el resultado de dos factores: el número de microestados accesibles a cada especie (q_P/q_R , calculada cada una de ellas para cada especie por separado) y un factor que tiene en cuenta el diferente origen de energía y por lo tanto cuál es el estado fundamental de menor energía ($e^{-\Delta\varepsilon_0/kT}$).

Vamos a utilizar la última expresión (1.92) para analizar las diferentes contribuciones al equilibrio químico sobre un ejemplo genérico del tipo $R \leftrightarrow P$, suponiendo que el estado fundamental de R es de menor energía que el de P (como en la figura anterior), pero vamos a considerar dos situaciones límites respecto a las funciones de partición de R y P.

i) Los estados moleculares de R y P están igualmente espaciados, como se muestra en la figura adjunta. En este caso $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0(P) - \varepsilon_0(R) > 0$, por lo que $e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} < 1$. Por otra parte, las funciones de partición de P y R, calculadas por separado, son iguales:

$$q_R = 1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{3\varepsilon}{kT}} + \dots = q_P$$

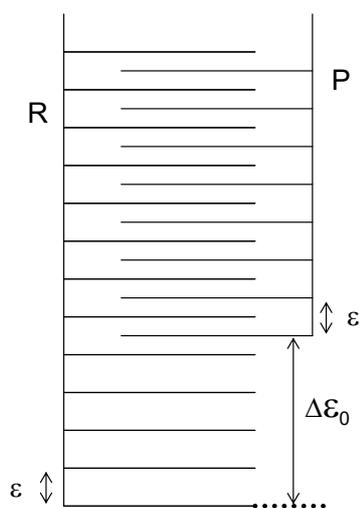
por lo tanto, la constante de equilibrio en este caso será:

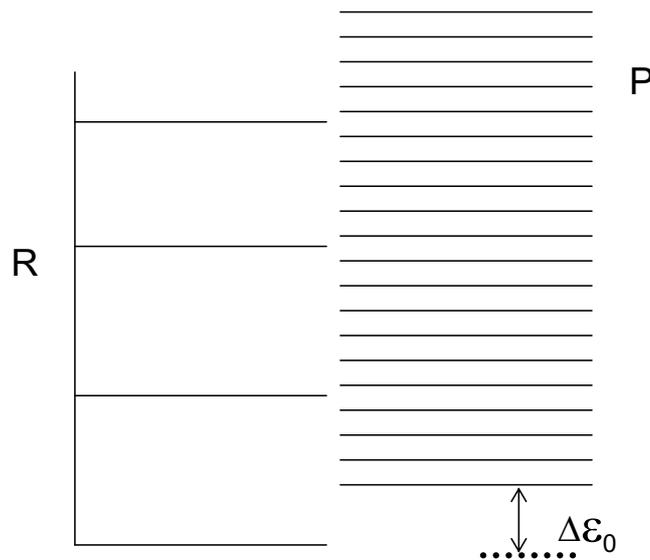
$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} < 1$$

es decir, el equilibrio estará desplazado hacia los reactivos ($\langle N_R \rangle > \langle N_P \rangle$) debido a que tiene estados moleculares de menor energía.

Termodinámicamente este ejemplo correspondería a un proceso endotérmico (los estados de P son más energéticos que los de R) que estará desplazado hacia la izquierda.

ii) Los estados moleculares excitados son más accesibles en P que en R (están más juntos en P que en R), como se ilustra seguidamente:





En este caso al igual que antes $\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0(P) - \varepsilon_0(R) > 0$, por lo que $e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} < 1$. Sin embargo, si calculamos ahora las funciones de partición de P y R por separado, dado que los estados excitados están más accesibles para P que para R $q_P \gg q_R$. Ahora, la constante de equilibrio es el producto de dos factores, uno mayor que la unidad y otro menor:

$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}}$$

$\underbrace{q_P}_{>1}$ $\underbrace{e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}}}_{<1}$

¿Hacia dónde estará desplazado el equilibrio en este caso?. Va a depender de la temperatura. Si la temperatura es baja entonces el exponente del segundo factor crecerá y al ser negativo este factor ($e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}}$) se hará tanto más pequeño, con lo que a bajas temperaturas la constante de equilibrio será menor que la unidad y el equilibrio se desplaza hacia reactivos. Esto es lógico si miramos el diagrama de estados moleculares que aparece en la Figura 1.22. A temperatura suficientemente baja sólo estaría accesible el estado fundamental, que resulta ser de R, con lo que todas las moléculas acabarían siendo de reactivos. ¿Qué ocurre al aumentar la temperatura? Ahora el exponente del segundo factor va decreciendo con lo que éste se acerca a la unidad y como el primer factor (q_P/q_R) es mayor que la unidad la constante terminaría siendo mayor que uno, el equilibrio se desplaza hacia productos al aumentar la temperatura. Si miramos el diagrama de estados, al aumentar la temperatura empiezan a ser accesibles los estados excitados, pero resulta que hay muchos más estados excitados de baja energía que pertenecen a productos que a reactivos por lo que acabaría habiendo más moléculas de tipo P que de tipo R.

Termodinámicamente tenemos un proceso endotérmico (los estados de P más energéticos que los de R) que al aumentar la temperatura se desplaza hacia la derecha. ¿Por qué ocurre esto? Se trata de un fenómeno gobernado por el aumento de entropía. En este ejemplo podemos ver que al ir de R hacia P el número de estados excitados accesibles es

mucho mayor, por lo que aumentan las posibilidades de desordenar el sistema entre esos estados. Dicho de otra manera, el equilibrio depende de consideraciones energéticas (esencialmente de $\Delta\varepsilon_0$) pero también de la entropía. En este ejemplo existen muchos más estados accesibles en P que en R, así que las posibilidades de desorden son mayores cuando el sistema se desplaza hacia P.

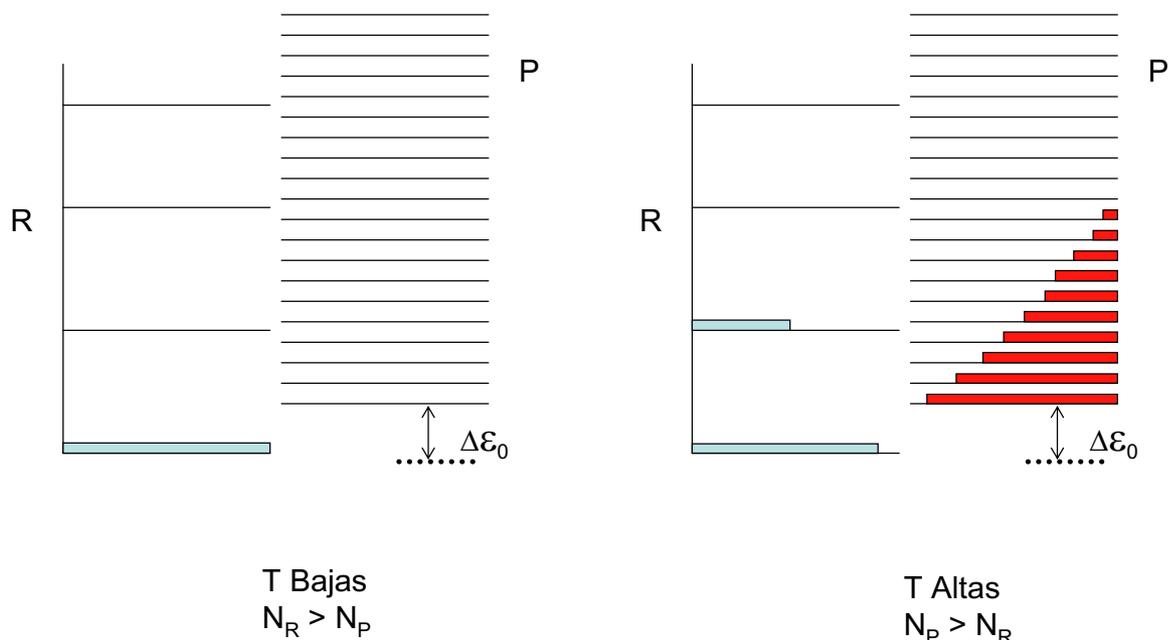


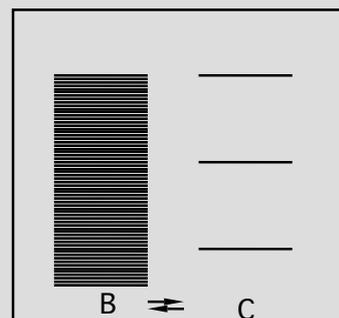
Figura 1.22.- Diagrama energético de reactivos y productos (con más estados accesibles para estos últimos)

Ejercicio 1.12.- En la figura adjunta se muestran los estados moleculares de dos sustancias en equilibrio. ¿Hacia donde estará desplazado el equilibrio a temperaturas muy altas y muy bajas?

- A temperatura alta hacia B y a temperatura baja hacia C.
- A temperatura alta hacia C y a temperatura baja hacia B.
- A temperatura alta hacia C y a temperatura baja hacia C.
- A temperatura alta hacia B y a temperatura baja hacia B.

Solución.-

En el límite de bajas temperaturas se ocuparía exclusivamente el nivel energético más bajo, por lo que el equilibrio se desplazaría a la formación de B. A altas temperaturas se ocupan los niveles excitados. En este caso los más accesibles son los de B, por lo que también el equilibrio se desplazaría hacia B. La solución correcta es por tanto la d).



1.7.- Apéndices

Apéndice 1.1: Microestados accesibles y degeneración en sistemas macroscópicos.

El número de microestados a los que puede acceder un sistema a temperatura ambiente suele ser realmente enorme, como también lo es el número de ellos que están degenerados (presentan una misma energía). Podemos hacernos una idea de esta magnitud pensando en el caso de una partícula de masa m en una caja cúbica de lado a . Para este sistema, la solución de la correspondiente ecuación de Schrödinger nos proporciona los posibles estados cuánticos o microestados, caracterizados por los números n_x, n_y, n_z que toman valores enteros entre 1 e infinito. La energía de esos microestados viene dada por la expresión:

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

Si la energía de la molécula es alta, entonces serán posibles muchas combinaciones de los números cuánticos compatibles con esa energía. Para evaluar este número de posibles microestados podemos ver la expresión anterior como la ecuación de una esfera en el espacio dado por los ejes n_x, n_y, n_z :

$$\frac{\varepsilon 8ma^2}{h^2} = R_e^2 = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

donde R_e sería el radio de la esfera. En el espacio dado por estos ejes cada microestado vendría representado por un cubo de lado unidad (ya que los números cuánticos varían de entero a entero) y por lo tanto de volumen unidad. El número de microestados con energía igual o menor que ε ($N_{acc}(\varepsilon)$) vendría entonces dado aproximadamente por el volumen ocupado por la

esfera de radio $\left(\frac{\varepsilon 8ma^2}{h^2}\right)^{1/2}$ entre los semiejes positivos (ya que los números cuánticos n_i no

pueden tomar valores negativos), es decir por un octavo del volumen total de la esfera:

$$N_{acc}(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi R_e^3 \right) = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8\varepsilon ma^2}{h^2} \right)^{3/2} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8\varepsilon m}{h^2} \right)^{3/2} a^3$$

Supongamos una molécula típica de masa $m=10^{-25}$ kg en un recipiente macroscópico ($a=0.1$ m ó $V=a^3=10^{-3}$ m³). La energía media de traslación de una molécula a 300 K es del orden de 10^{-20} J (tal y como veremos en el tema es $3kT/2$). Sustituyendo esos valores en la expresión anterior obtenemos que el número de microestados con energía igual o menor al considerado es del orden de ¡ 10^{30} !.

El número de estados es por tanto muy grande excepto en algunas situaciones no muy comunes en los sistemas de interés químico, tales como masas de la partícula muy pequeñas, volúmenes muy pequeños o temperaturas muy bajas. Sistemas densos a bajas temperaturas (como el helio líquido) o de masa muy pequeña (como los electrones) serían ejemplos típicos donde el número de estados accesibles disminuye drásticamente.

Para estimar la degeneración de los microestados con energía igual a ε ($g(\varepsilon)$) podemos calcular cuántos microestados estarían comprendidos entre una esfera de radio $\left(\frac{(\varepsilon + \Delta\varepsilon)8ma^2}{h^2}\right)^{1/2}$ y otra de radio $\left(\frac{\varepsilon 8ma^2}{h^2}\right)^{1/2}$ (siendo $\Delta\varepsilon \ll \varepsilon$). Calculando la diferencia de volúmenes entre los octantes de ambas esferas podemos estimar el número de estados con energías comprendidas entre ε y $\varepsilon + \Delta\varepsilon$:

$$g(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \left(\frac{(\varepsilon + \Delta\varepsilon)8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} - \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\varepsilon 8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} \right) =$$

$$= \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} \left[(\varepsilon + \Delta\varepsilon)^{3/2} - \varepsilon^{3/2} \right] \approx \frac{\pi}{6} \left(\frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} \frac{3}{2} \varepsilon^{1/2} \Delta\varepsilon = \frac{\pi}{4} \left(\frac{8ma^2}{h^2} \right)^{3/2} \varepsilon^{1/2} \Delta\varepsilon$$

donde hemos tenido en cuenta que $f(x + \Delta x) - f(x) \approx df(x) \cdot \Delta x$. Si repetimos los cálculos para nuestra molécula típica, suponiendo que la imprecisión en el valor de la energía del nivel considerado es del orden de 1% de su valor, podemos estimar que la degeneración es en ese caso del orden de 10^{28} !

Para sistemas macroscópicos, formados por un gran número de moléculas la degeneración es aún muchísimo mayor. Consideremos el caso de N partículas de masa m independientes en una caja. La energía del sistema E viene dada en este caso por la suma de las energías de las partículas:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8ma^2} (n_{x,i}^2 + n_{y,i}^2 + n_{z,i}^2)$$

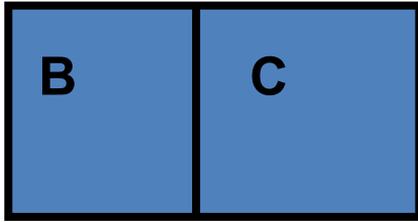
Podemos observar como la energía del sistema depende efectivamente del número de partículas (N) y del volumen (V), ya que $a^2 = V^{2/3}$, tal y como argumentado a lo largo del capítulo. En este caso es posible estimar la degeneración con un procedimiento similar al anterior, considerando el volumen comprendido entre dos esferas definidas ahora en un espacio de $3N$ dimensiones. El resultado muestra que la degeneración crece muy rápidamente con el número de moléculas:

$$g(\varepsilon) \propto V^N m^{3N/2} E^{3N/2}$$

El orden de magnitud resultante para $g(\varepsilon)$ es astronómico.

Apéndice 1.2.- La ecuación de Boltzmann

Una vez obtenido el desorden de un colectivo de sistemas, necesitamos una relación de esta magnitud con la entropía. Para conocer cuál es la relación podemos pensar en 1 sistema formado por dos partes (B y C) independientes:



La entropía del sistema total será la suma de la entropía de las partes:

$$S_{BC}=S_B+S_C$$

Por otra parte, el número total de formas de desordenar el sistema será el producto del número de formas de desordenar cada una de sus partes

$$W_{BC}=W_B W_C$$

La operación matemática capaz de relacionar un producto con una suma es el logaritmo, por lo que la relación entre desorden (W) y entropía (S) debe ser de la forma:

$$S=k \cdot \ln W$$

donde k es una constante de proporcionalidad conocida como constante de Boltzmann. Efectivamente podemos comprobar como para nuestro sistema BC la ecuación propuesta permite obtener la entropía total como suma de las partes:

$$S_{BC}=k \cdot \ln W_{BC}=k \ln W_B W_C$$

Recordando las propiedades del logaritmo:

$$S_{BC} = k [\ln W_B + \ln W_C] = k \ln W_B + k \ln W_C = S_B + S_C$$

Apéndice 1.3: Tipos de Colectivos

Tal y como hemos discutido con anterioridad, para especificar el estado macroscópico de un sistema en equilibrio es suficiente con dar el valor de unas pocas variables termodinámicas. Si el sistema está formado por un único componente y una única fase, será necesario especificar el valor de tres cualesquiera de las variables termodinámicas. Al estar formado por una única fase y encontrarse en una situación de equilibrio todas las variables macroscópicas permanecen constantes en el tiempo y en el espacio (valen lo mismo en diferentes partes del sistema y en distintos momentos) y es una cuestión de elección por parte del observador la selección de las variables a especificar. Desde el punto de vista experimental algunas variables son más fáciles de especificar que otras. Así, en los sistemas de interés químico o bioquímico, normalmente podremos acceder a determinar fácilmente la presión de nuestro sistema, pero es más difícil conocer directamente cuál es el valor de la energía interna del mismo.

Desde el punto de vista microscópico el hecho de que las variables macroscópicas permanezcan constantes puede lograrse de dos formas diferentes: bien porque únicamente se visiten microestados con un determinado valor de la variable o bien porque se visiten microestados con diferentes valores y el promedio permanezca constante. Esta distinción es clave para comprender que, dependiendo de cómo especifiquemos el estado de equilibrio de nuestro sistema, podremos construir un tipo u otro de colectivo a partir del cual estudiar su comportamiento mediante la termodinámica estadística. Así, podemos elegir, por ejemplo, especificar el estado macroscópico de nuestro sistema dando los valores del número de

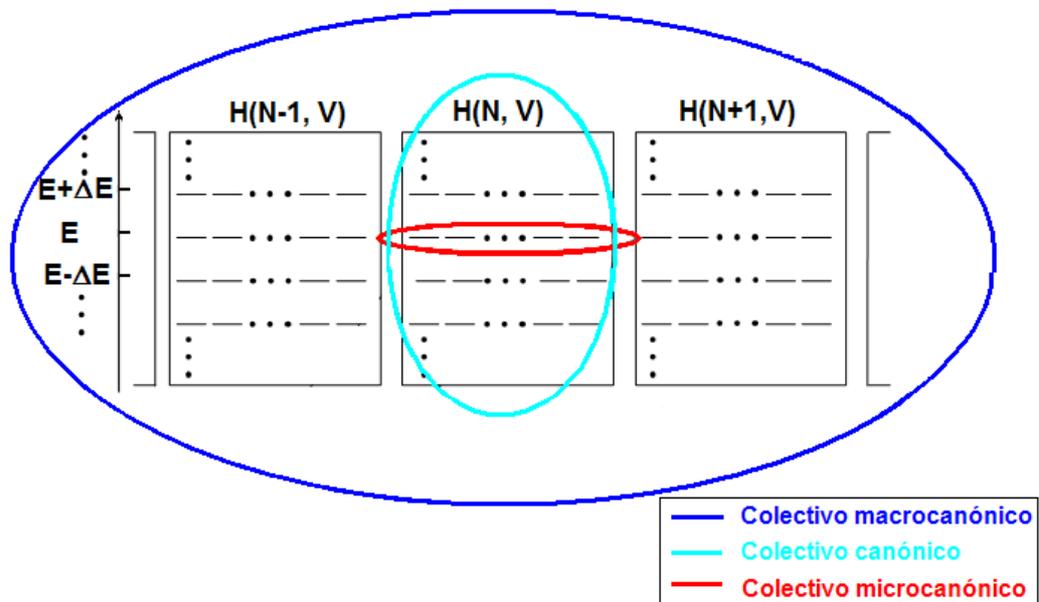
partículas que lo forman (N) el volumen que ocupa (V) y el valor de la energía total (E). En ese caso construiremos un colectivo, denominado colectivo *microcanónico* o NVE, en el que todos los microestados presenten los mismos valores de N , V y E . Es decir, de las soluciones del hamiltoniano planteado para nuestro sistema de N partículas en un volumen V ($H(N,V)$), únicamente consideraremos las soluciones que correspondan a un nivel de energía igual a E : la energía de los microestados será siempre $E_i=E$. Como la degeneración, o número de microestados con igual valor de la energía, aumenta muy rápidamente con el número de partículas, el número de microestados posibles será muy grande para sistemas macroscópicos.

En Química no suele resultar muy práctico especificar el estado del sistema dando el valor de su energía por lo que el colectivo microcanónico resulta de difícil aplicación en la mayoría de problemas químicos. Suele ser más fácil especificar el estado termodinámico dando el valor de otro conjunto de variables: el número de partículas (N), el volumen (V) y la temperatura (T). Esta situación correspondería a un sistema encerrado en un recipiente de volumen fijo en contacto con un baño térmico. En este caso la energía ya no debe valer necesariamente lo mismo en todos los microestados visitados. Macroscópicamente debe seguir siendo constante, ya que estamos en una situación de equilibrio, pero como resultado del promedio de los microestados visitados. Por tanto para construir nuestro colectivo, podemos ahora considerar todas las soluciones del hamiltoniano, $H(N,V)$, independientemente del valor de la energía de cada una de ellas. El colectivo así formado se denomina *canónico* o NVT. Lógicamente la probabilidad de ocupación de los microestados ya no será igual, puesto que tienen diferente energía.

Es posible construir colectivos diferentes según el conjunto de microestados considerados para representar el sistema. Cada uno de estos colectivos puede resultar más adecuado para tratar diferentes problemas. Como el conjunto de microestados usados para representar el sistema cambia de un colectivo a otro también cambiarán las probabilidades de los mismos. Por ejemplo, se puede especificar el estado mediante el potencial químico (μ), el volumen (V) y la temperatura (T). El colectivo así formado se denomina *gran canónico* o μVT y se obtendría considerando los microestados o soluciones de los hamiltonianos correspondientes a un mismo volumen V pero diferente número de partículas. Este colectivo es apropiado para el estudio de problemas donde no se conoce a priori el número de partículas del sistema, como puede ocurrir en el estudio de un equilibrio de cambio de fase. La figura 1.1. intenta representar esquemáticamente el conjunto de microestados considerados en el caso de describir un mismo sistema mediante el colectivo microcanónico, canónico o gran canónico. Una variante también muy empleada sería la de especificar el valor del número de partículas, presión y temperatura o colectivo NPT. En este último caso consideraríamos microestados correspondientes a hamiltonianos con el mismo número de partículas pero diferentes volúmenes.

Es importante tener en cuenta que, si estamos representando un mismo sistema en equilibrio de diferentes formas, las descripciones obtenidas con los diferentes colectivos deben de ser equivalentes. Así los resultados obtenidos mediante el colectivo canónico serán

equivalentes a los obtenidos con el microcanónico, si el número de partículas y el volumen son idénticos en ambos casos y, además, la energía media obtenida en el primer caso coincide con el valor de la energía especificado en el segundo caso. La elección de uno u otro colectivo dependerá de la facilidad de aplicación en cada caso pero, como ya hemos señalado, en Química la elección de las variables NVT suele ser la más natural y por tanto emplearemos fundamentalmente el colectivo canónico.



Apéndice 1.4: Colectivo Microcanónico. Probabilidades y concepto de temperatura

En el colectivo canónico, el estado macroscópico queda fijado al conocer N , V y E . Por lo tanto, en nuestro colectivo sólo deberemos considerar aquellas soluciones del hamiltoniano $\hat{H}(N, V)$ cuya energía sea precisamente E . Para calcular la probabilidad de cada una de estas soluciones o microestados podemos hacer uso de uno de los principios fundamentales de la Mecánica Estadística, el *principio de igualdad a priori*, según el cual, las soluciones de un mismo hamiltoniano con una misma energía deben de tener la misma probabilidad. Este principio nos lleva al siguiente conjunto de probabilidades para las soluciones del hamiltoniano:

$$\left. \begin{aligned} p_i = C & \quad \forall \quad E_i = E \\ p_i = 0 & \quad \forall \quad E_i \neq E \end{aligned} \right\}$$

La constante C puede obtenerse de la condición de normalización de las probabilidades. Si suponemos que existen g microestados en el nivel energético E , entonces:

$$\sum_i p_i = 1 \Rightarrow gC = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{g}$$

Quedando por lo tanto que las probabilidades de los microestados en el colectivo microcanónico son:

$$\left. \begin{aligned} p_i = \frac{1}{g} & \quad \forall \quad E_i = E \\ p_i = 0 & \quad \forall \quad E_i \neq E \end{aligned} \right\}$$

Con estas probabilidades podemos ya calcular propiedades termodinámicas. En concreto podemos obtener la energía interna y la entropía pues el resto de propiedades pueden obtenerse a partir de éstas. Para la energía interna tendremos:

$$U = \sum_i p_i E_i = g \cdot \left[\frac{1}{g} E \right] = E$$

Lógicamente este es el resultado esperado. Si su energía está fijada, el valor medio macroscópico coincidirá con este valor. Para la entropía podremos escribir:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i = -k \sum_i \frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} = -kg \cdot \left[\frac{1}{g} \ln \frac{1}{g} \right] = -k \ln \frac{1}{g} = k \ln g$$

La entropía en un colectivo microcanónico aumenta conforme aumentan el número de microestados disponibles. Lógicamente, cuanto mayor sea el número de microestados, mayor será el número de formas en las que podremos encontrar a nuestro sistema y mayor por tanto el desorden.

A partir de U y S podemos obtener otras propiedades. De particular interés resulta analizar la temperatura. Normalmente, como así ocurrirá en el colectivo canónico, la temperatura es una variable que podemos controlar fácilmente desde el punto de vista experimental y por tanto será una de las variables elegidas para describir nuestro sistema. La temperatura vendrá impuesta en la descripción macroscópica del sistema. Sin embargo, eso no ocurre en el colectivo microcanónico, por lo que este ofrece una oportunidad única para analizar esta magnitud a partir de la aproximación microscópica. En termodinámica, la temperatura absoluta de un sistema se puede definir a partir de la energía interna y la entropía como:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}$$

Sustituyendo los resultados encontrados para el colectivo microcanónico:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial k \ln g}{\partial E} \right)_{N,V} = k \left(\frac{\partial \ln g}{\partial E} \right)_{N,V} = \frac{k}{g} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V}$$

Por lo que:

$$T = \frac{g}{k} \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V}^{-1}$$

La temperatura está por tanto relacionada con la *accesibilidad de microestados*, tanto a la energía a la que se encuentra el sistema (g) como a energías ligeramente mayores o menores ($(\partial g / \partial E)_{N,V}$). Una temperatura alta implica que son accesibles un gran número de microestados (g grande) y/o que este número no cambia significativamente aumentando o disminuyendo la energía ($(\partial g / \partial E)_{N,V}$ pequeña). Una temperatura baja indica que hay disponibles pocos microestados y/o que aumentando la energía del sistema podríamos acceder a un número mucho mayor.

La relación que acabamos de obtener nos informa también sobre cómo cambia el número de microestados que hay en un determinado nivel en los sistemas macroscópicos (aquellos

para los que se puede definir una temperatura). Efectivamente, si tenemos en cuenta que la temperatura absoluta es un número positivo, esto implica necesariamente que:

$$T > 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial g}{\partial E} \right)_{N,V} > 0$$

Es decir, que la degeneración o número de microestados con una misma energía crece con la misma: a mayor energía más microestados degenerados. Este número de microestados es astronómicamente grande en los sistemas macroscópicos. Podemos hacer una estimación utilizando la relación entre entropía y número de microestados. Efectivamente, la entropía de un sistema formado por un mol de moléculas en estado gaseoso es del orden de R ($S \approx nR = 8,3$ cal/K). Así pues:

$$R = k \ln g \Rightarrow \ln g = \frac{R}{k}$$

Aunque aún no hemos proporcionado un valor para la constante de Boltzmann podemos adelantar que el cociente R/k es justamente el número de Avogadro, con lo que nos queda para g :

$$\ln g = N_A \Rightarrow g = e^{N_A} \Rightarrow g \approx 10^{10^{23}}$$

Es decir, que la estimación que podemos hacer para g es que es un número muchísimos órdenes de magnitud mayor que el número total de átomos que hay en el Universo!

Apéndice 1.5: Aplicación de la ley de Boltzmann a la intensidad de las señales de RMN

La intensidad de la señal en resonancia magnética nuclear (RMN) está directamente relacionada con la población de los niveles involucrados en la transición. En ausencia de campo magnético externo las diferentes orientaciones del dipolo magnético nuclear son energéticamente equivalentes, y, por tanto, se tiene un conjunto de estados degenerados. En presencia del campo magnético exterior estos diferentes estados (orientaciones) adquieren energías diferentes. Por ejemplo, para el ^1H (protón) el número cuántico de spin I vale $1/2$ y por tanto se tienen dos estados de diferente energía correspondientes a las dos posibles orientaciones del dipolo magnético nuclear correspondientes a $m_I = 1/2$ (α) y $m_I = -1/2$ (β). La energía de interacción del campo magnético exterior B y el dipolo nuclear (μ) vendrá dada por:

$$E_{\text{int}} = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B} = -\mu B \cos \theta = -\mu_z B = -\gamma I_z B = -\gamma m_I \hbar B$$

donde γ es la relación giromagnética, que para el núcleo ^1H vale $26,7522 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Como la intensidad del campo magnético es siempre positiva y, en el caso del protón, γ tiene un valor positivo, el estado de menor energía corresponderá a la orientación del momento dipolar con $m_I = 1/2$. La diferencia de energía entre los dos niveles vendrá dada por la expresión siguiente y aparece representada en la figura A.5.1.

$$\Delta E = \frac{1}{2} \hbar \gamma B - \left(-\frac{1}{2} \hbar \gamma B \right) = \hbar \gamma B$$

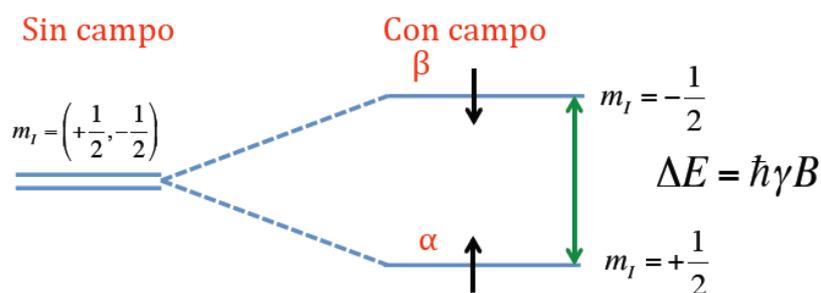


Figura A.5.1.- Diferencia de energía entre dos niveles con espín 1/2 (^1H), en presencia de un campo magnético

Según la ley de distribución de Boltzman (1.40), para un sistema de dos niveles no degenerados, como el protón en presencia de un campo magnético, el cociente de la población del nivel superior, N_β , y la población del nivel inferior N_α , viene dado por:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\gamma \hbar B}{k_B T}}$$

Ejercicio 1.13. Evaluar la relación de poblaciones entre los estados de espín del ^1H (N_α/N_β) suponiendo que se trabaja en un aparato de RMN con campo magnético de 10 T a la temperatura de 25°C.

Solución.-

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-\frac{\gamma \hbar B}{k_B T}} = e^{-\frac{26.7522 \cdot 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ s}^{-1} \cdot 1.05457 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot 10.0 \text{ T}}{1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}}}$$

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = e^{-\frac{\Delta E}{k_B T}} = e^{-6.789 \cdot 10^{-5}} = 0.999932$$

El resultado anterior nos indica que la diferencia de población entre los dos niveles es muy pequeña, como cabría esperar viendo que la agitación térmica $k_B T$ es mucho mayor que la diferencia de energía entre los dos niveles. Por ello la señal espectroscópica va a ser muy débil ya que depende del balance entre absorciones y emisiones, es decir de la diferencia de población entre los estados energéticos de salida (α) y llegada (β). Para aumentar la intensidad de la señal lo mejor es aumentar la intensidad del campo magnético, con lo que se aumenta la diferencia de energía entre los niveles y, obviamente, aumentando también la diferencia de población entre ellos y la intensidad de la señal. Sin embargo, aun así, en RMN se trabaja con

señales de baja intensidad y esto explica el porqué la RMN del ^1H es la más generalizada ya que la relación giromagnética del protón es muy elevada, lo que hace que su ΔE sea más alta que para otros núcleos, siendo, por tanto, mayor la intensidad de la señal.

1.8.- Ejercicios adicionales

Ejercicio 1.14.- Establece para qué sistemas se puede calcular la función de partición canónica, Q haciendo uso de $q/N!$: a) Una muestra de helio gas; b) Una muestra de gas monóxido de carbono; c) La misma muestra de CO, pero en estado sólido; d) Vapor de agua; e) Hielo; f) Gas electrónico en un metal.

Solución.- a); b); d).

Ejercicio 1.15.- La forma de la función de partición traslacional, tal como se utiliza normalmente, es válida cuando son accesibles un gran número de niveles de energía: a) ¿Cuándo resulta incorrecta la expresión normal y hemos de utilizar el sumatorio de forma explícita?; b) Calcula la temperatura del argón en el problema 1.3. para que la función de partición disminuya hasta 10; c) ¿Cuál es el valor exacto de la función de partición a esta temperatura?

Solución.- b) $3,5\text{E}-15$. c) Si $E_0=0$ $q=7,52$; Si $E_0\neq 0$ $q=4,42$

Ejercicio 1.16.- La molécula de metano (número de simetría = 12) es un rotor esférico cuyo momento de inercia es $I_a = 5,302 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$.

Calcular la función de partición rotacional a 298 K y 500 K, utilizando en ambos casos la aproximación de alta temperatura y compararla con la función de partición rotacional calculada por suma directa de los niveles de energía rotacional. Nota: la degeneración de los niveles rotacionales del rotor esférico es $(2J+1)^2$.

Solución.- Rotor rígido= 36,29 y 78,87; Suma directa= 36,52 y 79,17

Ejercicio 1.17.- Utilizando la función de partición obtenida en el problema 1.6 ¿Qué proporción de moléculas de iodo se encuentra en el estado fundamental y en los dos estados excitados vibracionales inferiores a la temperatura de a) 100 K y b) 298 K?

Solución.- a) 95,36%, 4,42%, 0,21%. b) 64,33%, 22,92%, 8,23%

Ejercicio 1.18.- Calcula la entropía molar rotacional del benceno a 362 K. Datos: $I_a = 2,93 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$; $I_b=I_c=1,46 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$

Solución.- $89,00 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Ejercicio 1.19.- Calcular la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO_2 , cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm^{-1} .

Solución.- 705,15 y 3122,38 J mol^{-1}

Ejercicio 1.20.- Calcular $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza los de las frecuencias de vibración del ejercicio anterior. La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

Solución.- $U=6940,65 \text{ Jmol}^{-1}$; $G=-54,73\text{KJmol}^{-1}$; $S=213,89 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$

Ejercicio 1.21.- Los átomos de sodio ($M=22,99 \text{ g mol}^{-1}$), tienen términos electrónicos fundamentales doblete.

a) Calcular la función de partición molecular molar estándar para los átomos de sodio a $T=1000\text{K}$. ¿Cuánto valdría la función de partición molecular a $T=0\text{K}$?

b) La molécula Na_2 tiene una energía de disociación $D_0=70,4\text{ kJmol}^{-1}$, una constante rotacional de $0,1547\text{ cm}^{-1}$ y una vibración con $\bar{\nu} = 159,2\text{ cm}^{-1}$. Calcula la constante de equilibrio a $T=1000\text{K}$ para la reacción $\text{Na}_2(\text{g}) \Leftrightarrow 2\text{Na}(\text{g})$.

Solución.- a) $1,09 \cdot 10^{32}$ a 1000 K y 2 a 0K . b) $2,45$

1.9.- Bibliografía

- Tuñón, I.; Silla, E. *Química Molecular Estadística*, Síntesis, Madrid, 2008.
- Levine, I. N. *Fisicoquímica*, McGraw Hill, Madrid, 2004
- Atkins, P. *Química Física*, Editorial Médica Panamericana, Buenos Aires, 2008
- Engel, T.; Reid, P. *Química Física*, Pearson, Madrid, 2006
- McQuarrie, D. A.; Simons, J. D. *Physical Chemistry. A Molecular Approach*, University Science Books, Sausalito, 1997
- Díaz Peña M.; Roig-Muntaner A. *Química Física*, Alhambra, Madrid, 1972