

# Tema 1. Termodinámica Estadística

## INDICE

- 1.- Introducción a la Termodinámica Estadística
- 2.- ¿Cómo se calculan las propiedades termodinámicas?  
El concepto de colectivo
- 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. Introducción

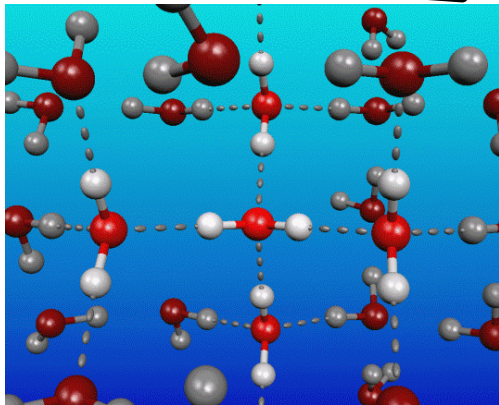
*Descripción  
microscópica*

18 g H<sub>2</sub>O  
277 K  
18 cm<sup>3</sup>

*Descripción  
macroscópica*

**Mecánica**

**Termodinámica**



**Mecánica Estadística**



Magnitudes  
Pesos moleculares  
Energías  
Fuerzas intermoleculares  
Fuerzas intramoleculares  
Velocidades y posiciones o  $\Psi$   
...

Magnitudes  
Energía Interna  
Entropía  
Capacidad calorífica  
Tensión superficial  
Viscosidad  
...

# 1. Introducción

## Fundamentos Mecánica Estadística

Punto Partida  
*Mecánica*



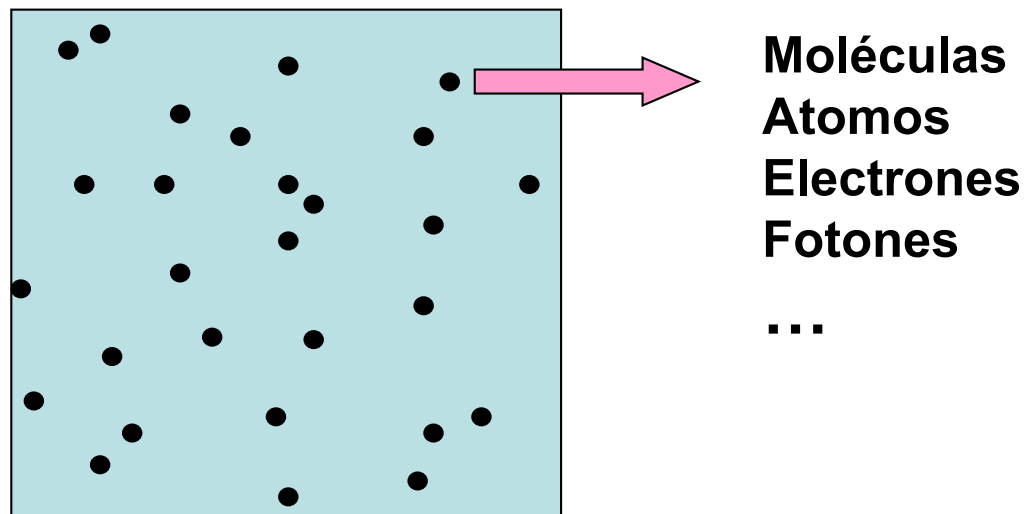
Punto Llegada  
*Termodinámica*

## Objetivos de la mecánica estadística

1. Calcular las magnitudes macroscópicas ( $U, S, G, \dots$ ) a partir de la descripción microscópica.
2. Interpretar las magnitudes macroscópicas ( $U, S, G, \dots$ ) a través de la descripción microscópica.

# 1. Introducción

Un Sistema Macroscópico esta formado por un gran número ( $N \sim N_A$ ) de partículas microscópicas



El Estado del Sistema se puede especificar de dos maneras:

- Estado macroscópico o **Macroestado** (o estado termodinámico)
- Estado microscópico o **Microestado** (o estado mecánico)

# 1. Introducción

**Macroestado:** Se define por los valores de variables macroscópicas denominadas *funciones de estado* (Presión, Temperatura, Volumen, número de moles, masa, ...)

- Para un *sistema con una fase y un componente* solo se necesitan **3** magnitudes macroscópicas para dejar definido el estado del sistema.

1 mol  
T=298 K  
V=30 L

gas

$$P = \frac{nRT}{V}$$

*Gas ideal*

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

*Gas real*

$$U = U(P, T, n) = U(V, T, n) = \dots$$

# 1. Introducción

## Microestado en Mecánica Clásica

- Para un sistema formado por  $N$  partículas, un **microestado** queda definido si se conocen las  $3N$  coordenadas  $\{\mathbf{x}\}$  y las  $3N$  velocidades  $\{\mathbf{v}\}$  de las  $N$  partículas ( **$6N$**  en total).

$$\mathbf{x}_1, \mathbf{y}_1, \mathbf{z}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N, \mathbf{y}_N, \mathbf{z}_N$$

$$\mathbf{v}_{x1}, \mathbf{v}_{y1}, \mathbf{v}_{z1}, \dots, \mathbf{v}_{xN}, \mathbf{v}_{yN}, \mathbf{v}_{zN}$$

- Para un sistema formado por  $N$  partículas y volumen  $V$ , los **posibles microestados** se obtienen resolviendo las **ecuaciones de Newton**
- La **energía de un microestado**

$$E_j(N, V) = V_j(\{\mathbf{x}^N\}) + K_j(\{\mathbf{v}^N\})$$

## Microestado en Mecánica Cuántica

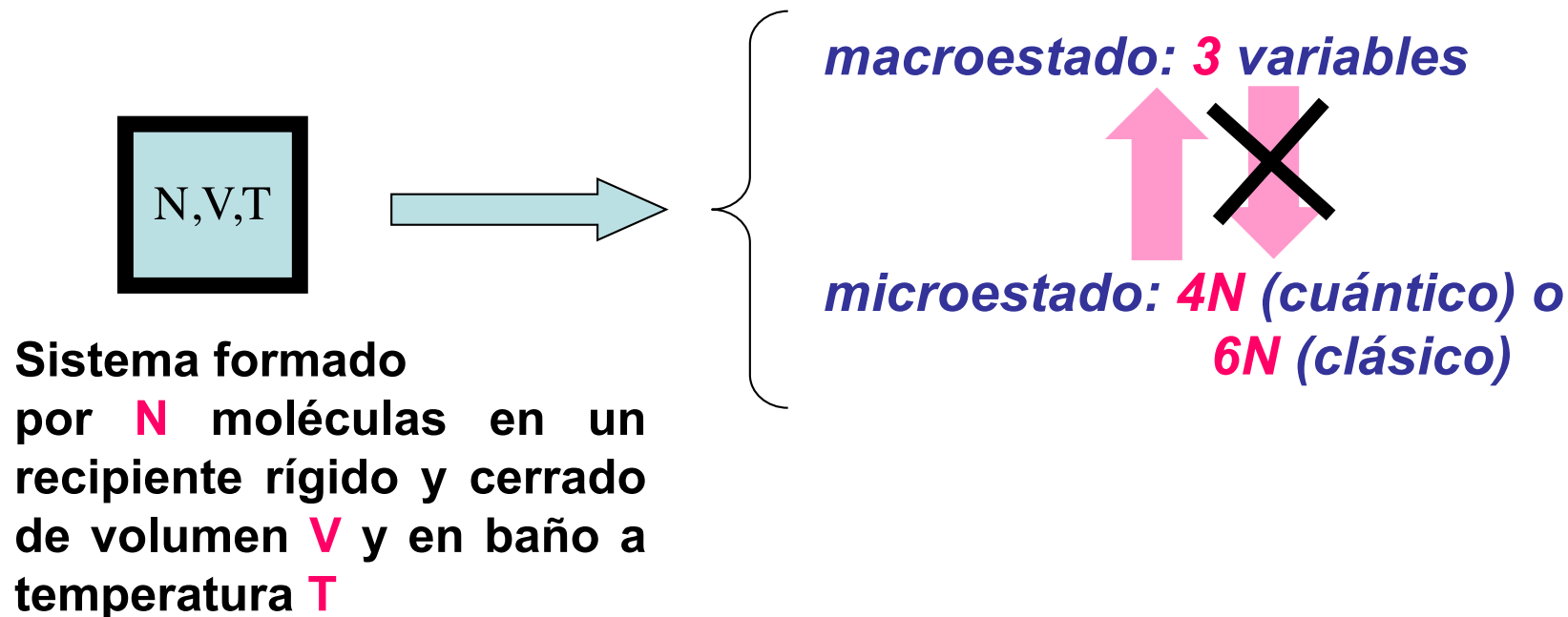
- Para un sistema formado por  $N$  partículas un **microestado** queda definido si se conoce la función de onda del sistema y los valores de los  **$4N$  números cuánticos**.

- Para un sistema formado por  $N$  partículas y volumen  $V$ , los **posibles microestados** se obtienen resolviendo la **ecuación de Schrödinger**.
- La **energía de un microestado  $j$**

$$\hat{H}(N, V)\Psi_j = E_j(N, V)\Psi_j$$

# 1. Introducción

*¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?*



*Se produce una selección de la información al pasar de la descripción microscópica a la macroscópica*

# 1. Introducción

¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?

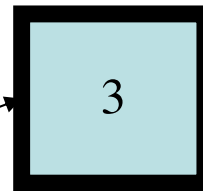
**Macroestado**

**Tiempo**

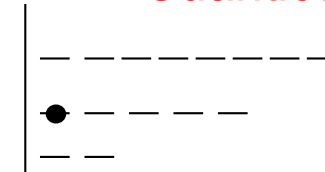
**Microestado**

**Clásico**

**Cuántico**

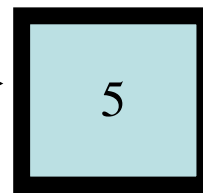


$\{r\}_3, \{v\}_3, E_3$

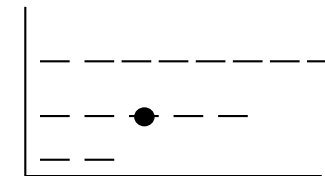


$\Psi_3, E_3$

1



$\{r\}_5, \{v\}_5, E_5$



$\Psi_5, E_5$

2

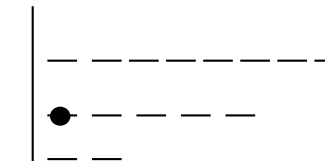
A un estado macroscópico le corresponden un número enorme de microestados

impermeables y en baño térmico

5432



$\{r\}_3, \{v\}_3, E_3$



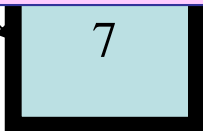
$\Psi_3, E_3$

5433

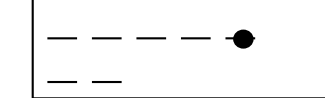
Solo hay uno

Las propiedades (mecánicas) del macroestado resultan de un promedio temporal sobre los microestados visitados

$$U = \langle E_j \rangle_t$$



$\{r\}_7, \{v\}_7, E_7$



$\Psi_7, E_7$

⋮



## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### *¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?*

- Cuando una propiedad esté definida en cada microestado (N, V, E, P, ...) el valor macroscópico corresponderá al promedio temporal

$$\bar{X} = \langle X_j \rangle_t \longrightarrow \text{Promedio temporal}$$

### *Problemas*

- Necesidad de realizar el promedio temporal: hemos de estudiar cómo el sistema evoluciona, pasando de un microestado a otro
- No todas las magnitudes termodinámicas pueden calcularse así, algunas no están definidas en los microestados sino que dependen de cómo el sistema se reparte entre los diferentes microestados

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

¿Podemos evitar el promedio temporal?  Colectivo

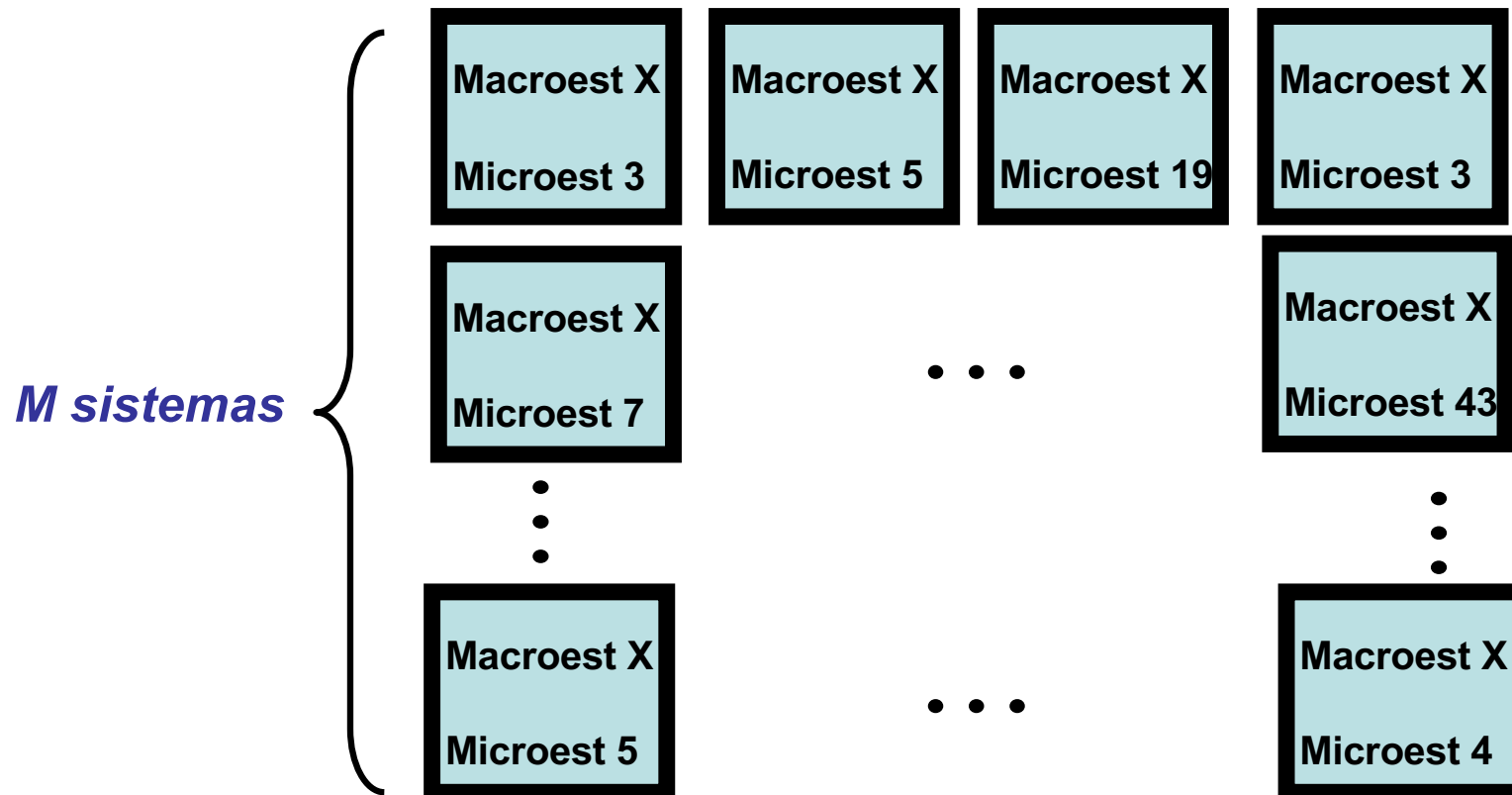
- Conjunto de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo macroestado pero congeladas en diferentes microestados

$m_1$  sistemas en el microestado 1 con energía  $E_1$

$m_2$  sistemas en el microestado 2 con energía  $E_2$

⋮

$m_n$  sistemas en el microestado  $n$  con energía  $E_n$

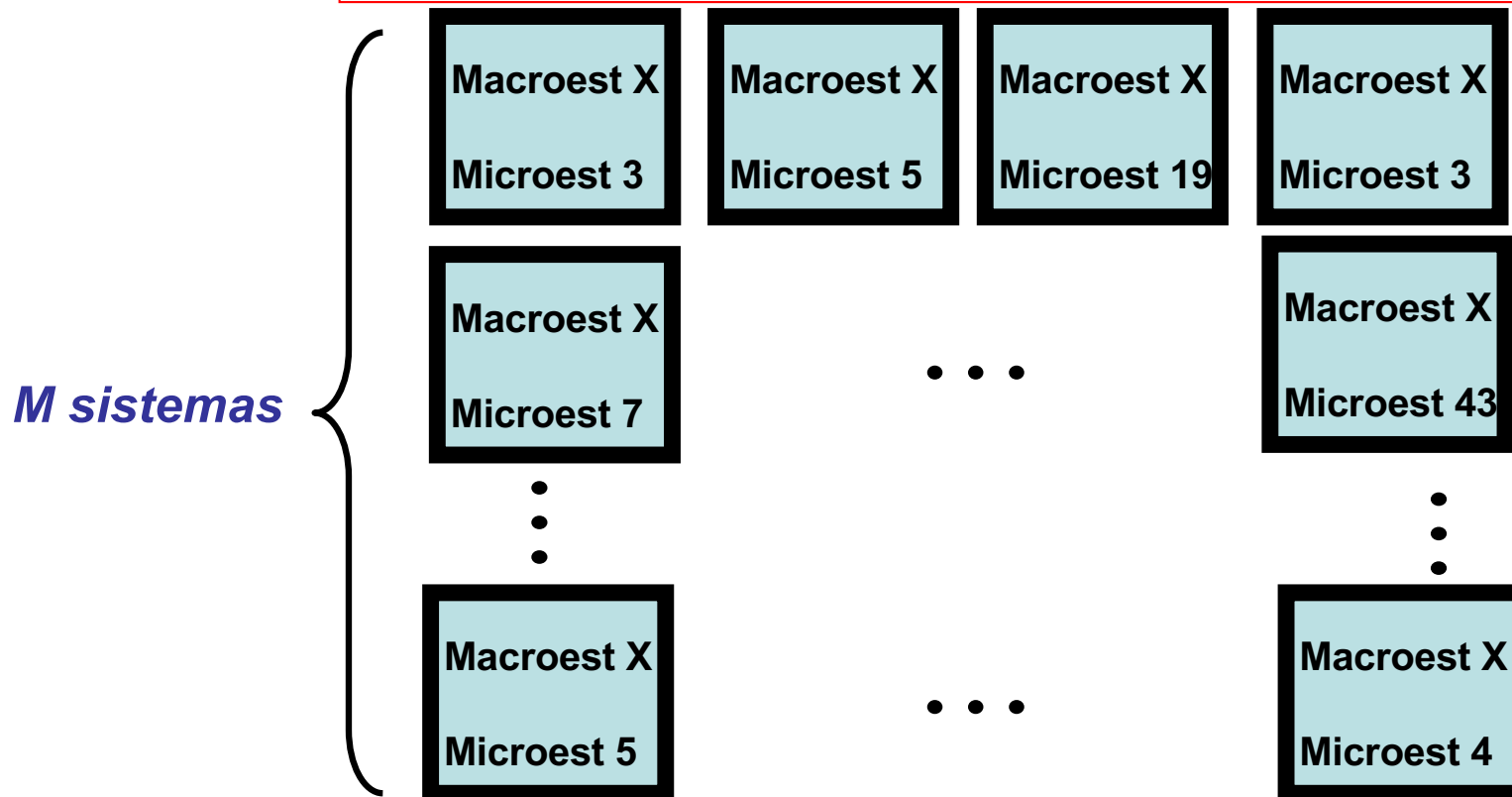


## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

¿Podemos evitar el promedio temporal?  $\rightarrow$  Colectivo

- Conjunto de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo macroestado pero congeladas en diferentes microestados

$$\langle E \rangle_{col} = \sum_{i=1}^{sistemas} \frac{E_i}{M} = \sum_j^{microest} \frac{m_j E_j}{M} = \sum_j p_j E_j$$



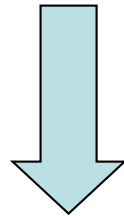
## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### *Hipótesis Ergódica*

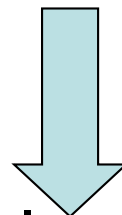
- Si suponemos que el proceso de medida es muy largo comparado con el tiempo que el sistema tarda en pasar de un microestado a otro, el sistema visitará durante la medida todos los microestados posibles y entonces *el promedio temporal coincidirá con el promedio sobre el colectivo*

$$U = \langle E_j \rangle_t = \langle E_j \rangle_{\text{col}} = \sum_j^{\text{microest}} p_j E_j$$

$$\bar{X} = \langle X_j \rangle_t = \langle X_j \rangle_{\text{col}} = \sum_j p_j X_j$$



**Variables macroscópicas**



**Variables microscópicas**

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

¿Y el resto de propiedades?



**Postulado de Boltzmann**

La relación entre la entropía ( $S$ ) de un sistema y sus microestados viene dado por la expresión:

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

$k$  es la constante de Boltzmann  
( $k = R/N_A = 1.38065 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Donde  $W$  es el número de formas distintas de disponer un sistema en sus diferentes microestados pero manteniendo un mismo estado macroscópico



## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

**Ejemplo:** Supongamos que tenemos 4 partículas iguales pero distinguibles (a, b, c, d) y dos estados energéticos. Calcule la entropía en dos situaciones: i) tres partículas se sitúan en el estado de menor energía y una en el otro; ii) las 4 partículas se sitúan en el estado de menor energía.

<u>  d  </u>	<u>  c  </u>	<u>  b  </u>	<u>  a  </u>
<u>a b c</u>	<u>a b d</u>	<u>a c d</u>	<u>b c d</u>

$$W = \frac{4!}{1!3!} = 4 \quad S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 4 = 1.39k$$

<u>          </u>
<u>a b c d</u>

$$W = \frac{4!}{0!4!} = 1 \quad S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 1 = 0$$

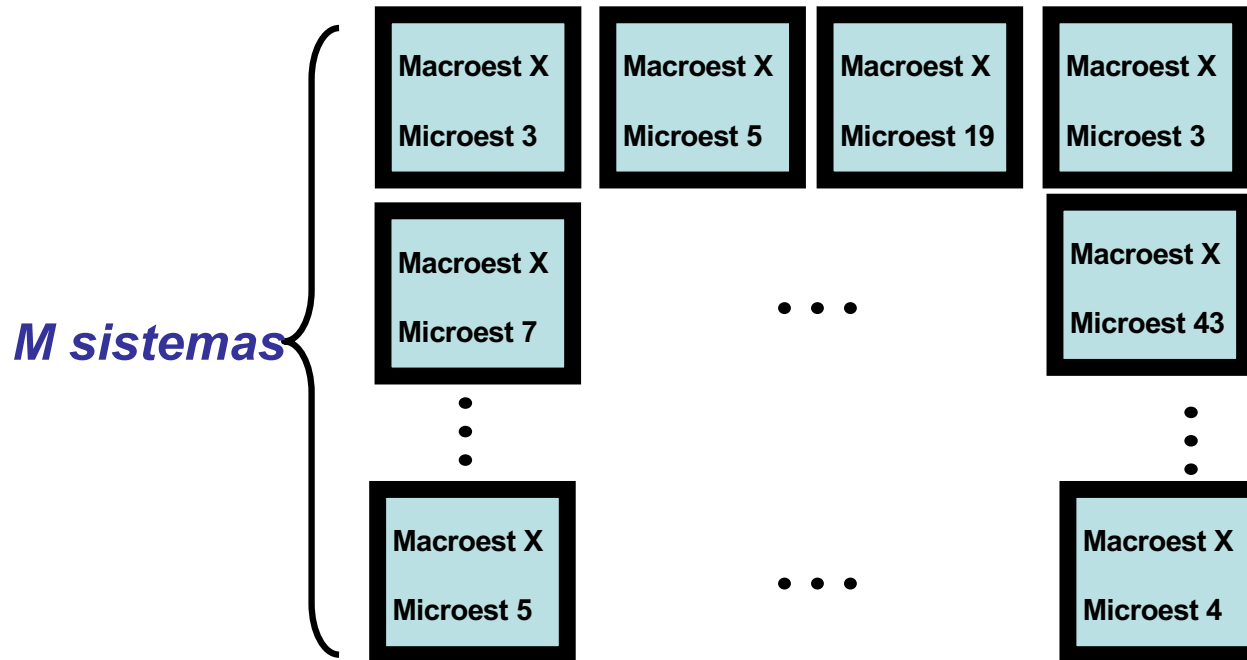
**Cuestión:** ¿Qué situación corresponderá a un máximo de entropía para este sistema?

<u>  c d  </u>
<u>  a b  </u>

$$W = \frac{4!}{2!2!} = 6 \quad S = k \cdot \ln W = k \cdot \ln 6 = 1.79k$$

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### Medida del desorden y entropía en un Colectivo



$m_1$  sistemas en el microestado 1  
 $m_2$  sistemas en el microestado 2  
 $\vdots$   
 $m_n$  sistemas en el microestado n

$$W_{col} = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots m_n!} = \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!}$$

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

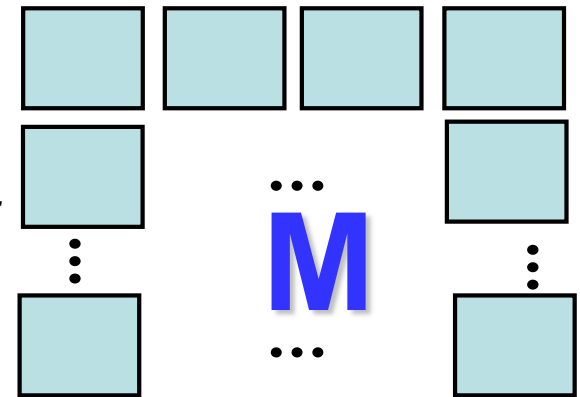
### Medida del desorden y entropía en un Colectivo

$$W_{col} = \frac{M!}{m_1!m_2!\dots m_n!} = \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!}$$

$$S_{col} = k \cdot \ln W_{col}$$

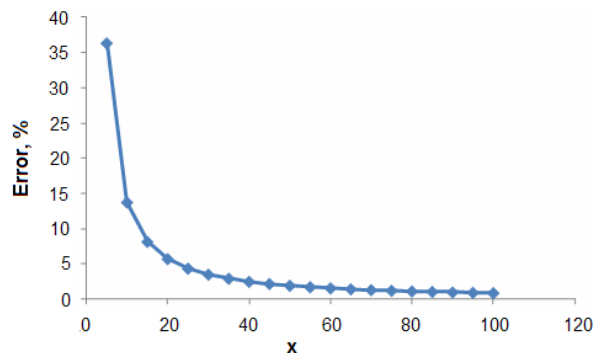
$$S_{col} = k \cdot M \cdot \ln M - k \cdot \sum_j m_j \cdot \ln m_j$$

Entropía del colectivo



### Aproximación de Stirling

$$\ln N! = N \cdot \ln N - N$$



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

Entropía del sistema





## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

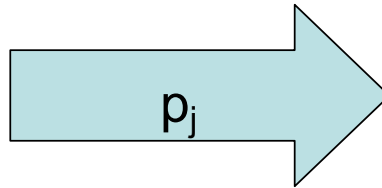
### Microestados

Clásico

$$\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$$

Cuántico

$$\Psi_j, E_j$$



### Macroestado

$$U = \sum_j p_j E_j$$

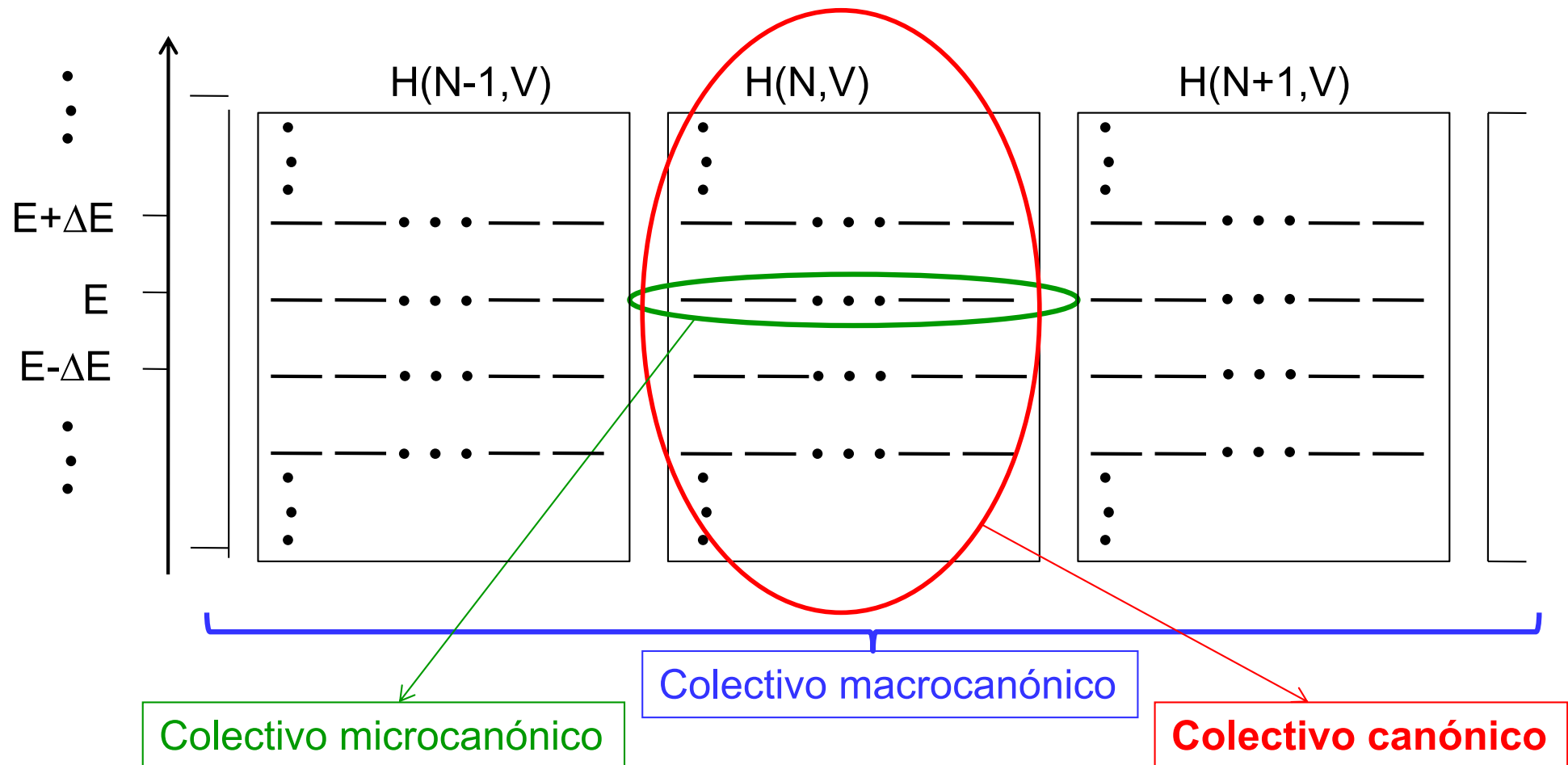
$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j$$

Otras propiedades termodinámicas

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### Tipos de Colectivo


- Si describimos el estado del sistema especificando  $N, V, E$
- Si describimos el estado del sistema especificando  $N, V, T$
- Si describimos el estado del sistema especificando  $\mu, V, T$



## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### *Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico*

$$U(N, V, T) = \sum_j p_j E_j(N, V)$$

- La probabilidad de que un sistema se encuentre en un determinado microestado debe ser *función de la Temperatura*
- También será *función de su energía*  Principio de igualdad de probabilidad: microestados de un mismo sistema con igual energía tienen la misma probabilidad

**Consecuencia:** la relación entre la probabilidad de un microestado y otro a *una determinada temperatura* debe ser *función de las energías* de ambos

\_\_\_\_\_  $E_i$   
\_\_\_\_\_  $E_j$   
\_\_\_\_\_  $E_k$

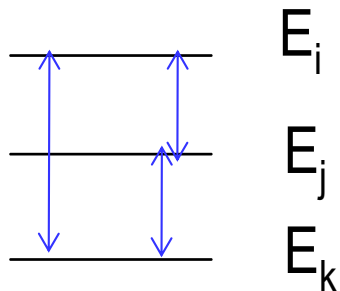
$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j)$$

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

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

- Puesto que el origen de  $E$  es arbitrario la relación de probabilidades debe depender de la *diferencia de energías*



$$\frac{p_k}{p_j} = f(E_j - E_k)$$

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

$$\frac{p_k}{p_i} = f(E_i - E_k)$$

$$\frac{p_k}{p_i} = \frac{p_j}{p_i} \cdot \frac{p_k}{p_j}$$



$$\left. \begin{aligned} f(E_i - E_k) &= f(E_i - E_j) \cdot f(E_j - E_k) \\ (E_i - E_k) &= (E_i - E_j) + (E_j - E_k) \end{aligned} \right\}$$

$$f(x + y) = f(x) \cdot f(y)$$

$$e^{\beta x + \beta y} = e^{\beta x} \cdot e^{\beta y}$$

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



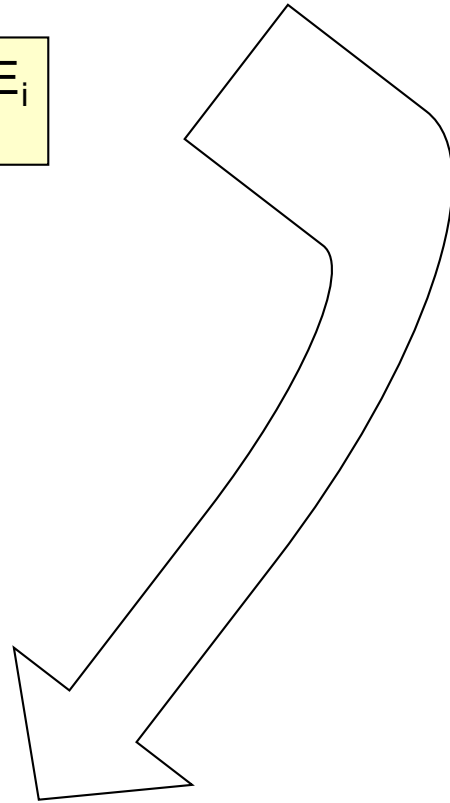
$$\frac{p_j}{p_i} = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{-\beta E_i}}$$



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

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

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



$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_j e^{-\beta E_j}} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q(N, V, \beta)}$$

### *Normalización*

$$\sum_i p_i = 1$$

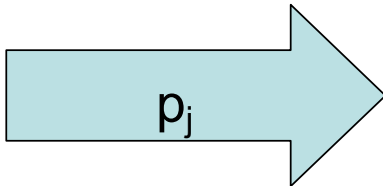
$$1 = \sum_i C e^{-\beta E_i} = C \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$C = \frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

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

### *Función de Partición Canónica*

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

Microestados			Macroestado
Clásico	$\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$		$U = \sum_j p_j E_j$
Cuántico	$\Psi_j, E_j$		$S = -k \sum_j p_j \ln p_j$
			Otras propiedades termodinámicas

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

(Colectivo Canónico)

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

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

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

$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \ln \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \quad \Rightarrow$$

$$S = \beta k U + k \ln Q$$

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

$$A = U - TS \quad \Rightarrow \quad S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T}$$

$$A = -kT \ln Q$$

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

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

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

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

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

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

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

$$G - G(0) = [H - H(0)] - TS = A - A(0) + PV = -kT \ln Q + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}$$

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



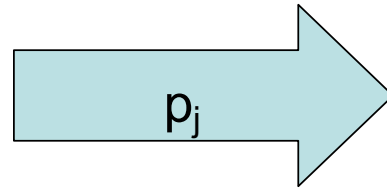
## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### Microestados

### Macroestado

Clásico  $\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$

Cuántico  $\Psi_j, E_j$



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

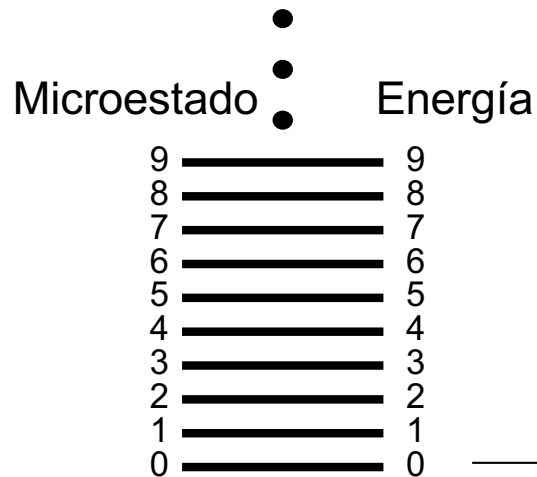
$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

Otras propiedades termodinámicas

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

(Colectivo Canónico)

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

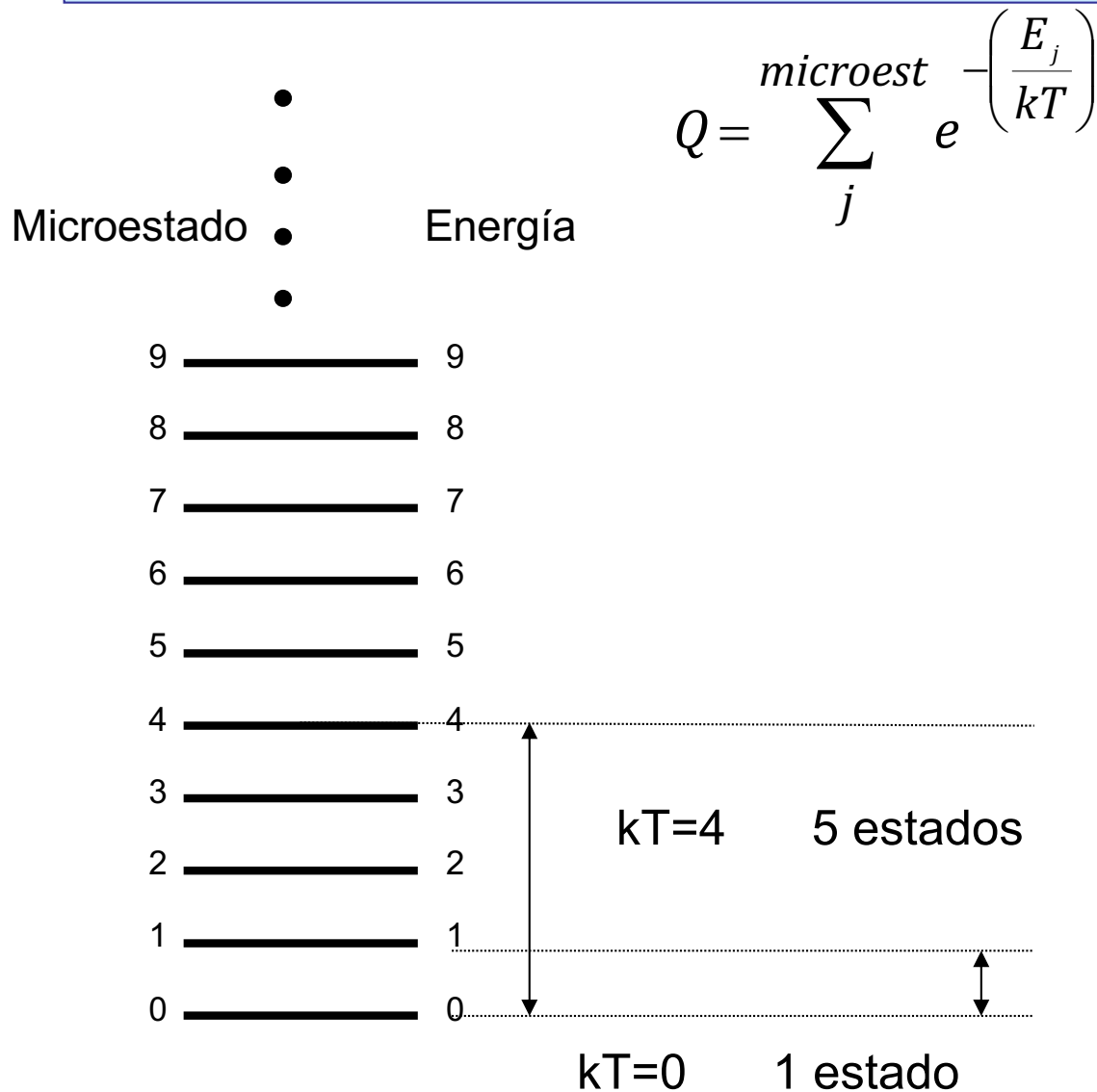


$$Q = \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = 1 + \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2}{kT}\right) + \dots$$

**Si  $T \rightarrow 0$**        $Q = 1 + \exp(-\infty) + \exp(-\infty) + \dots = 1$

**Si  $T \rightarrow \infty$**        $Q = 1 + \exp(0) + \exp(0) + \dots = 1 + 1 + 1 + \dots =$  n° total microestados

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

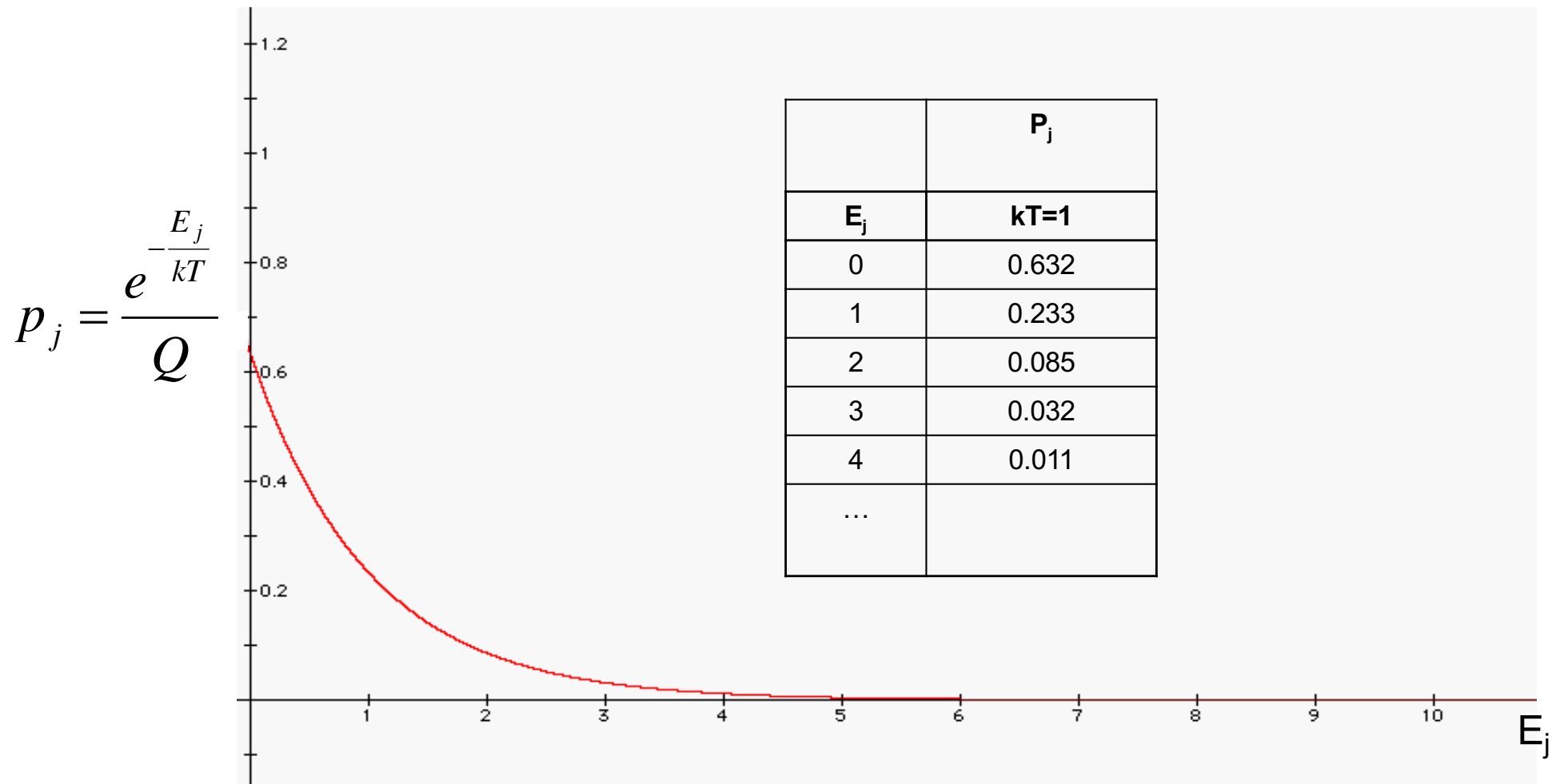


$$Q = \sum_j^{\text{microest}} e^{-\left(\frac{E_j}{kT}\right)}$$

$E_i$	$\exp(-E_i/kT)$	
	$kT=1$	$kT=4$
0	1.0	1.0
1	0.368	0.779
2	0.135	0.607
3	0.050	0.472
4	0.018	0.368
...		
20	$2.06 \cdot 10^{-9}$	$6.73 \cdot 10^{-3}$
...		

**Q** nos da una estimación del número promedio de microestados accesibles (aumenta con la temperatura)

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

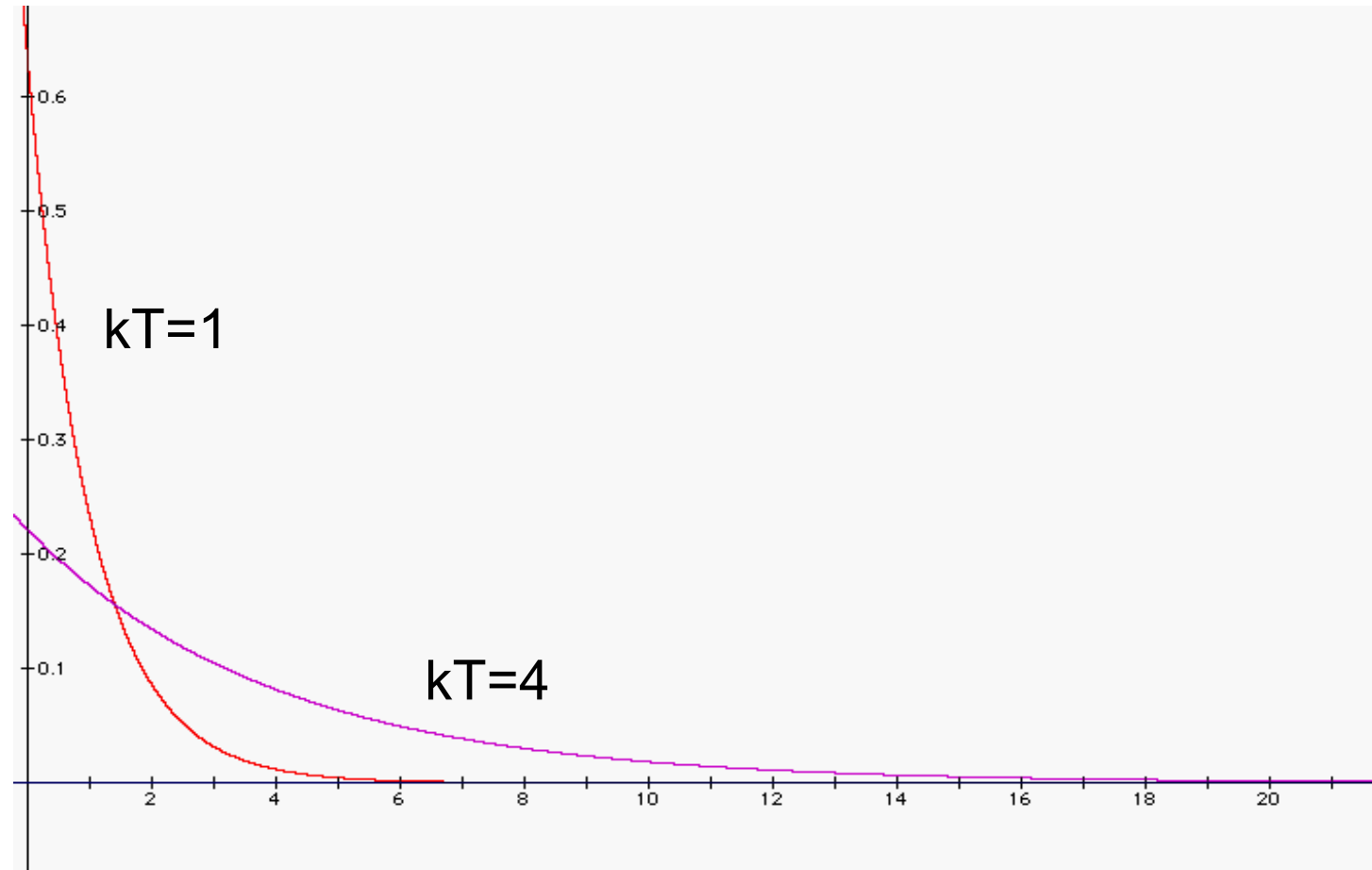


- Los microestados con mayor energía son menos probables.
- El microestado más probable es el de más baja energía
- La probabilidad de un microestado sólo se anula si  $E \rightarrow \infty$

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

Dependencia con T

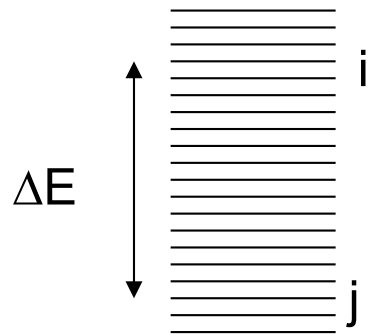
$$P_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q}$$



- A medida que T aumenta, aumenta la probabilidad de los microestados de más alta energía y disminuye la probabilidad de los de menos energía.
- Siempre se cumple que la probabilidad del microestado es mayor a menor energía

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

### Distribución de Boltzmann



$$p_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}$$

$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q}$$

$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{e^{-\frac{E_j}{kT}}} = e^{-\frac{E_i - E_j}{kT}} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

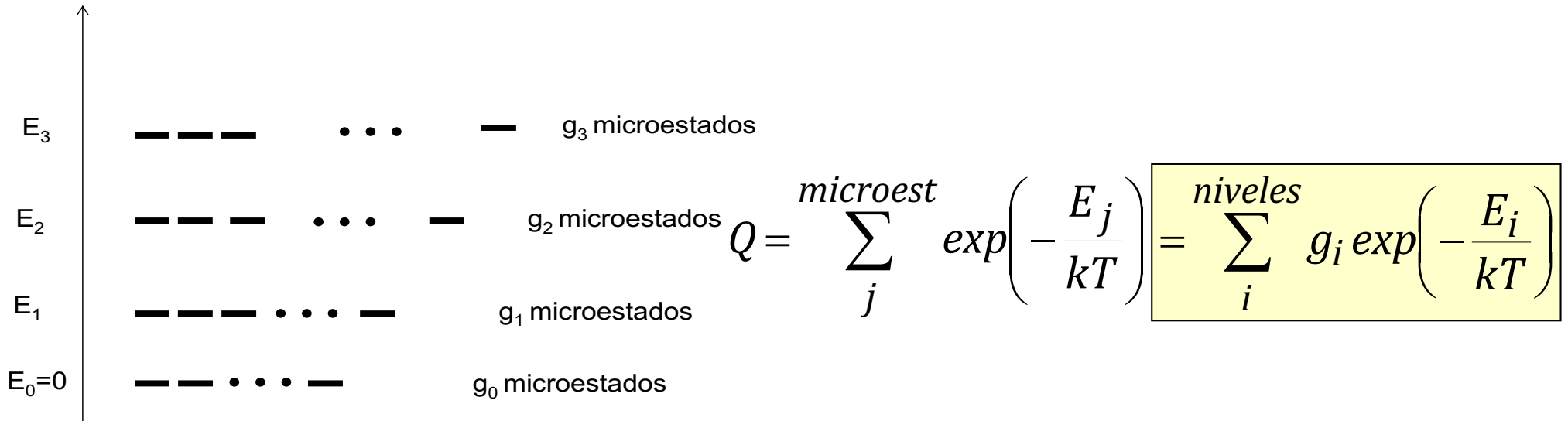
• Es más probable el microestado de menor energía

$$\Delta E > 0, \frac{p_i}{p_j} < 1$$

• Excepto a  $T \rightarrow \infty$ , en ese caso todos los microestados son igualmente probables

## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

Supongamos un sistema con microestados degenerados en *niveles*



• Probabilidad de un nivel

$$p_i = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}$$

• El nivel más probable no será necesariamente el de menor energía, *depende de la degeneración*

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

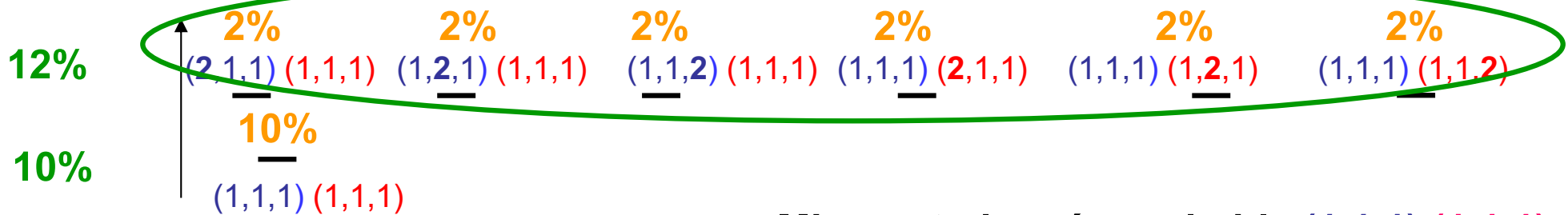
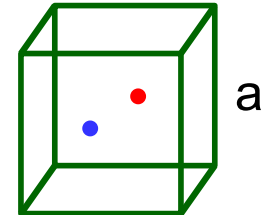
## 2. ¿Cómo obtener las propiedades macroscópicas?

$$p_i = g_i \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q}$$

Probabilidad de que el sistema esté en un nivel (i) de energía

- Ej.: Dos partículas (independientes y distinguibles) en una caja cúbica 3-D

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



$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{6e^{-\frac{E_2}{kT}}}{1e^{-\frac{E_1}{kT}}} = 6e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

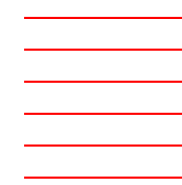
- Microestado más probable (1,1,1) (1,1,1)
- Nivel más probable?, puede ser el 2



### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

$$\hat{H} = \hat{h}_a + \hat{h}_b + \dots + \hat{h}_N \quad \Rightarrow \quad \hat{h}_a \phi_{a,i} = \varepsilon_{a,i} \phi_{a,i}$$

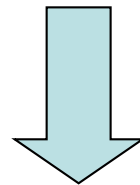
Partícula a



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

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

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



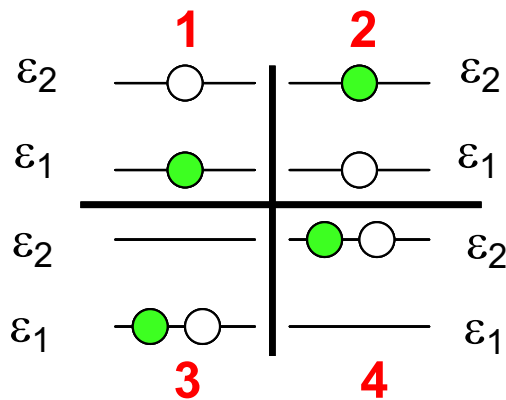
*Partículas no Interactuantes y distinguibles*

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

### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

2 Partículas distinguibles iguales con dos posibles estados ( $\epsilon_1$  y  $\epsilon_2$ )

Distinguibles



4 microestados posibles para el sistema

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{dis}} &= \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} + e^{-\frac{E_4}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2 + \epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2 + \epsilon_2}{kT}} \\
 &= e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} \left( e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \left( e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) = \left( e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) \left( e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) \\
 &= \sum_i e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \cdot \sum_l e^{-\frac{\epsilon_l}{kT}} = q_1 \cdot q_2 = q^2
 \end{aligned}$$

### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

*N Partículas no Interactuantes, distintas*

$$Q(N, V, T) = q_a(V, T) q_b(V, T) \dots q_N(V, T)$$

$$q_a = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{i,a}}$$

*N Partículas no Interactuantes, iguales y distinguibles*

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

*N<sub>B</sub> Partículas no Interactuantes y distinguibles de tipo B, N<sub>C</sub> de tipo C*

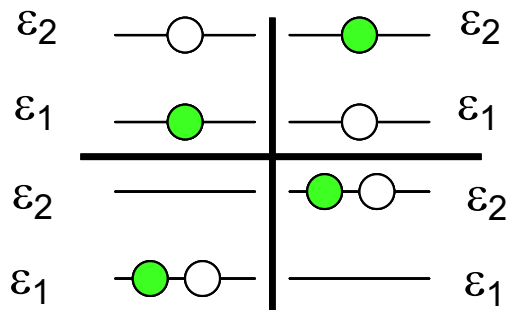
$$\left. \begin{aligned} Q(N, V, T) &= q_b(V, T)^{N_b} q_c(V, T)^{N_c} \\ q_b(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{i,b}} \\ q_c(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{i,c}} \end{aligned} \right\}$$

### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

*Partículas Distinguidas*

*Partículas Indistinguidas*

Distinguidas



Microestados 4

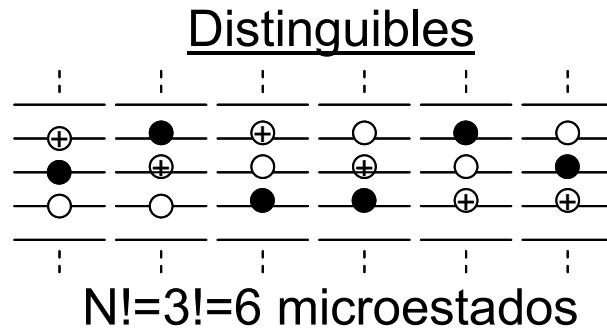
$$Q_{\text{dis}} = \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_2}{kT}} = \left( e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \right) \left( e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} \right) = q^2$$

$$Q_{\text{bos}} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

$$Q_{\text{fer}} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Supongamos 3 partículas en 3 estados *diferentes*



*Numero microestados para N partículas indistinguibles*

=

*Numero microestados para N partículas distinguibles*

$N!$

**Distinguibles**

$$Q(N, V, T) = [q(V, T)]^N$$

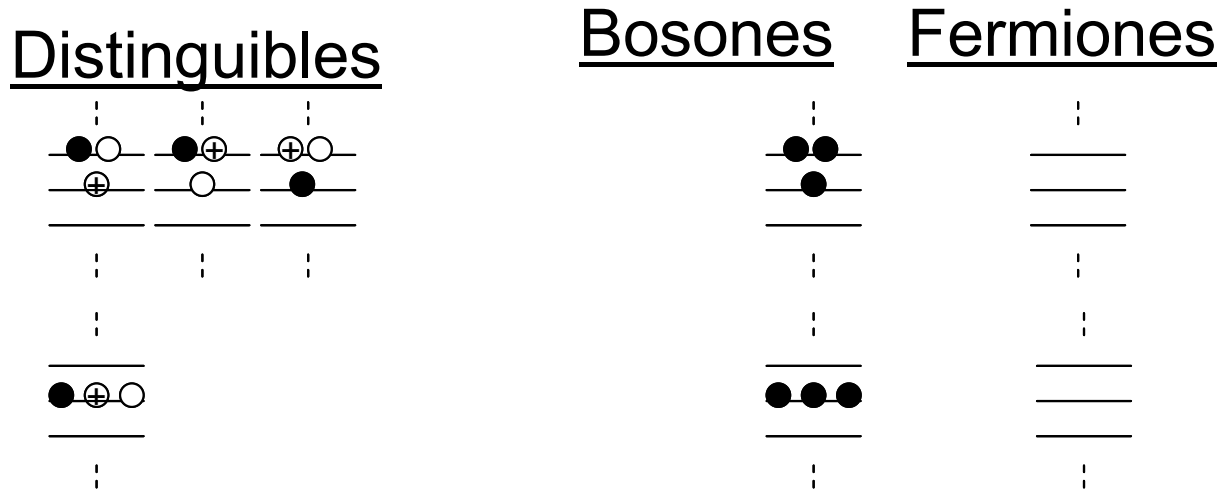
**Indistinguibles**

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

Si las partículas están *siempre* en estados diferentes

## 5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

El problema surge con aquellos microestados en que dos o más partículas se encuentran en el mismo estado



El error será pequeño si la probabilidad de que dos (o más) partículas coincidan en el mismo estado es pequeña

El error será pequeño *si el Número de estados accesibles a las partículas es mucho mayor que el número de partículas*

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

Estadística  
Maxwell-Boltzmann

### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

*Partículas Distinguibles*

*N distintas*

$$Q(N, V, T) = q_a(V, T)q_b(V, T)\dots q_N(V, T)$$

*N iguales*

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

*N<sub>B</sub> de tipo B, N<sub>C</sub> de tipo C*

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

*Partículas Indistinguibles*

*N iguales*

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

*N<sub>B</sub> de tipo B, N<sub>C</sub> de tipo C*

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

### 3. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

*Función de Partición del Sistema*

$$Q(N, V, T) = \sum_j e^{-\left(\frac{E_j}{kT}\right)}$$

- Número microestados accesibles al sistema
- Probabilidad de encontrar el sistema en un microestado

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

- Distribución del Boltzmann

$$\frac{p_i}{p_j} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

*Función de Partición Molecular*

$$q(V, T) = \sum_i e^{-\left(\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}$$

- Número estados accesibles a la molécula
- Probabilidad de encontrar la molécula en un estado

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

- Distribución del Boltzmann

$$\left. \begin{aligned} p_w &= \frac{\langle N_w \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)} \\ p_v &= \frac{\langle N_v \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_v}}{q(V, T)} \end{aligned} \right\} \frac{\langle N_w \rangle}{\langle N_v \rangle} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{e^{-\beta \epsilon_v}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}}$$



## 4. Función de Partición Molecular

Energía de una molécula  $\epsilon_j = \epsilon_{tras,s} + \epsilon_{rot,t} + \epsilon_{vib,v} + \epsilon_{ele,u}$

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j} = \sum_{s,t,v,u} e^{-\beta(\epsilon_{tras,s} + \epsilon_{rot,t} + \epsilon_{vib,v} + \epsilon_{ele,u})} = \sum_s \sum_t \sum_v \sum_u e^{-\beta \epsilon_{tras,s}} e^{-\beta \epsilon_{rot,t}} e^{-\beta \epsilon_{vib,v}} e^{-\beta \epsilon_{ele,u}}$$

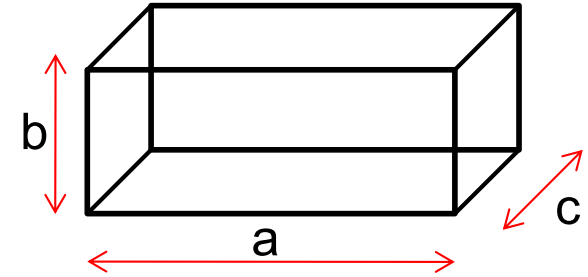
$$q(V, T) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{tras,s}} \sum_t e^{-\beta \epsilon_{rot,t}} \sum_v e^{-\beta \epsilon_{vib,v}} \sum_u e^{-\beta \epsilon_{ele,u}} = q_{tras}(V, T) q_{rot}(T) q_{vib}(T) q_{ele}(T)$$

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

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Traslacional

$$q_{\text{tras}}(V, T) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},s}}$$



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

$$q_{\text{tras}}(V, T) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},s}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{\text{tras},x} + \epsilon_{\text{tras},y} + \epsilon_{\text{tras},z})} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},x}} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},y}} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},z}}$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},x}} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},y}} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},z}} = q_x q_y q_z$$

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Traslacional

$$\epsilon_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2} n_x^2$$

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

$$n=3 \quad \epsilon=(3^2) h^2/8ma^2$$

$$n=2 \quad \epsilon=(2^2) h^2/8ma^2$$

$$n=1 \quad \epsilon=(1^2) h^2/8ma^2$$

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},x}}$$

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

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

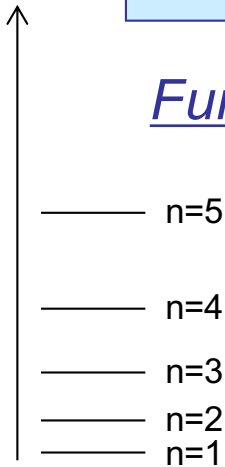
$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} (n_x^2 - 1)}$$

$\theta_{\text{tras},x}$  es la temperatura característica traslacional (x)

$$\theta_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2 k}$$

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Traslacional



$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2kT}(n_x^2-1)} = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{tras,x}}{T}(n_x^2-1)}$$

$$\theta_{tras,x} = \frac{h^2}{8ma^2k}$$

$$q_x = e^{-\frac{\theta_{tras,x}}{T}(1^2-1)} + e^{-\frac{\theta_{tras,x}}{T}(2^2-1)} + e^{-\frac{\theta_{tras,x}}{T}(3^2-1)} + \dots = 1 + e^{-3\frac{\theta_{tras,x}}{T}} + e^{-8\frac{\theta_{tras,x}}{T}} + \dots$$

$$T \ll \theta_{tras,x}$$

$$q_x = 1 + e^{-\infty} + e^{-\infty} + \dots$$

$$\text{Si } T \ll \theta_{tras,x} \quad q_x \rightarrow 1$$

$$T \gg \theta_{tras,x}$$

$$q_x = 1 + e^0 + e^0 + \dots$$

$$\text{Si } T \gg \theta_{tras,x} \quad q_x \rightarrow \text{valor muy grande}$$

$$T = \theta_{tras,x}$$

$$q_x = 1 + e^{-3} + e^{-8} + \dots$$

$$\text{Si } T = \theta_{tras,x} \quad q_x = 1.05$$

$\theta_{tras,x}$  es la temperatura a la que 'empiezan' a ocuparse los estados excitados traslacionales

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Traslacional

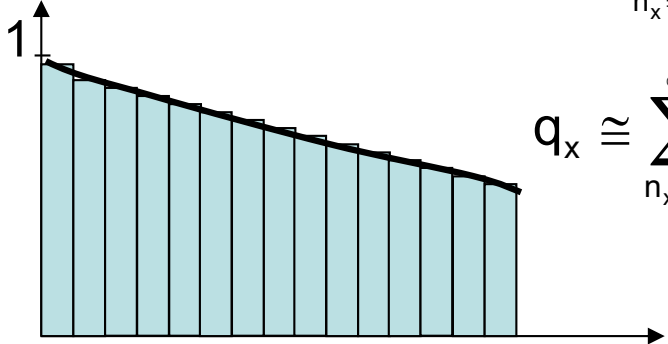
$$\theta_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2k}$$

$\theta_{\text{tras},x}$  para el H en una caja de 1cm  $\approx 10^{-14}$  K

Normalmente  $T \gg \theta_{\text{tras},x}$  por lo que podemos tomar la **aproximación de alta temperatura**

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

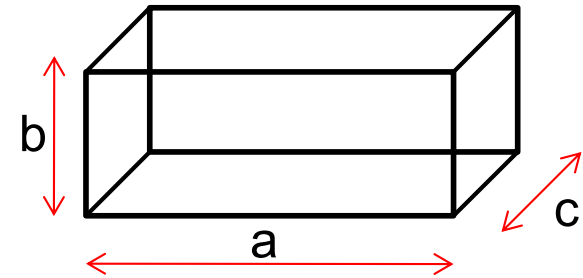
1)  $e^{\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} \approx 1 \quad \longrightarrow \quad q_x \approx \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2)}$

2)   $q_x \approx \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2)} \approx \int_1^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2)} dn_x \approx \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2)} dn_x$

(Levine pp 1035-1036, Vol 2, 5<sup>a</sup> ed.)

## 4. Función de Partición Molecular

### Función de Partición Traslacional



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

$$q_y = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} b$$

$$q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} c$$

$$q_{\text{tras}}(V, T) = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} a \cdot b \cdot c = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V$$

Ej.  $^{35}\text{Cl}_2$   $V=1\text{L}$   $T=300\text{K}$

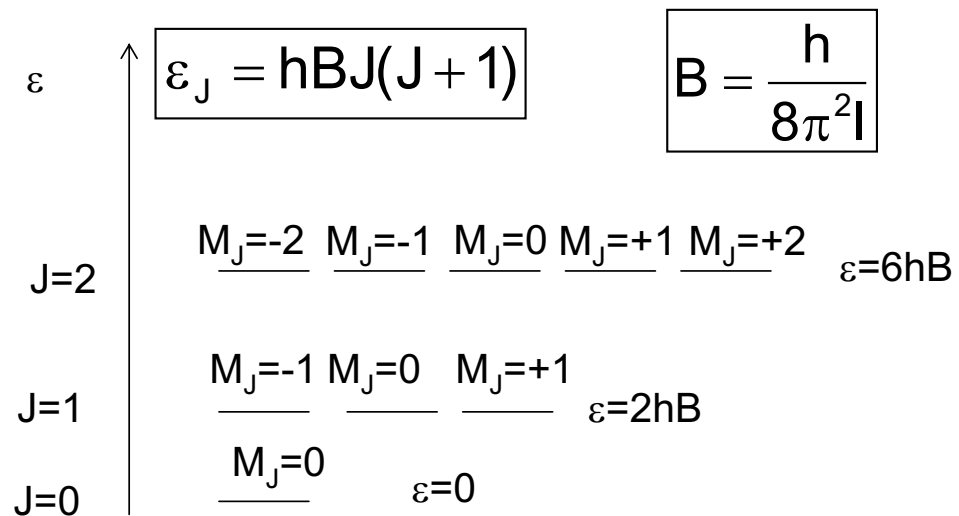
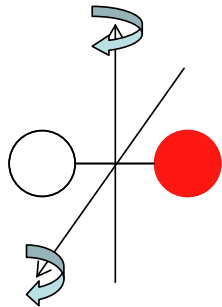
$$q_{\text{tras}} = 5,71 \cdot 10^{29}$$

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Rotacional

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

### Molécula Diatómica



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

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Rotacional Molécula Diatómica

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

$$\theta_{\text{rot}} = \frac{hB}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 kI}$$

Temperatura Característica Rotacional

Moléculas	H <sub>2</sub>	HCl	N <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$\theta_{\text{rot}}$ (K)	85.35	15.02	2.862	0.350	0.054

Aproximación de alta temperatura  $T \gg \theta_{\text{rot}}$

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)} \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)} dJ = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} \left[ -e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)} \right]_0^{\infty} = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} [0 - (-1)]$$

$$= \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} = \frac{kT}{hB}$$

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



# 4. Función de Partición Molecular


## Función de Partición Rotacional


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

Molécula Diatómica **Heteronuclear**

¿Qué pasa en **Homonucleares**? → Hay dos núcleos indistinguibles, no todos los estados rotacionales están permitidos

### Explicación 'clásica'

Heteronuclear  Dos posiciones distinguibles.

Homonuclear  Dos posiciones indistinguibles.

### Explicación 'cuántica'

La función de onda debe ser simétrica/antisimétrica respecto al intercambio de los dos núcleos → Sólo uno de cada dos estados rotacionales está permitidos (J pares o J impares)

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Rotacional

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

Molécula Diatómica **Heteronuclear**

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

Molécula Diatómica **Homonuclear**

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

$\sigma$  número de simetría = 1, 2

	H <sub>2</sub>	H <sup>35</sup> Cl	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	<sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
$\Theta_{\text{rot}}/\text{K}$	85.35	15.02	2.862	2.069	0.35	0.2220	0.05369
$q_{\text{rot}}(300\text{K})$	1.76	20.0	52	72	429	676	2794
$q_{\text{rot}}(1000\text{K})$	5.86	66.6	175	242	1429	2252	9313

# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Rotacional

Molécula Poliatómica **Lineal**

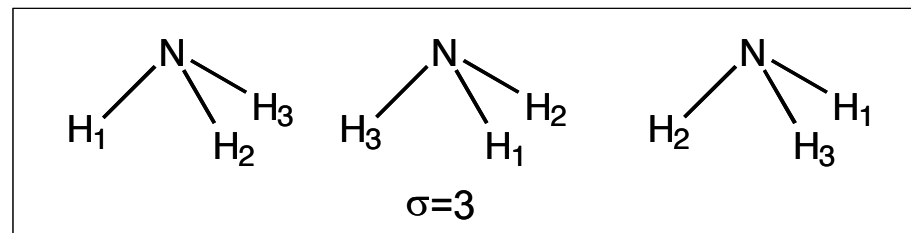
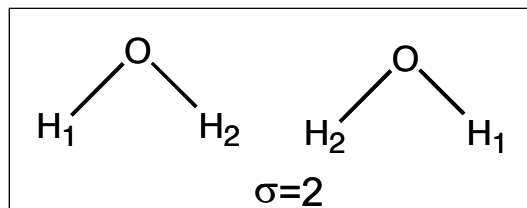
$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} = \frac{kT}{\sigma hB}$$

Molécula Poliatómica **No lineal**

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

$$\theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i}$$

*Número de Simetría*: número de configuraciones indistinguibles que pueden generarse por rotación



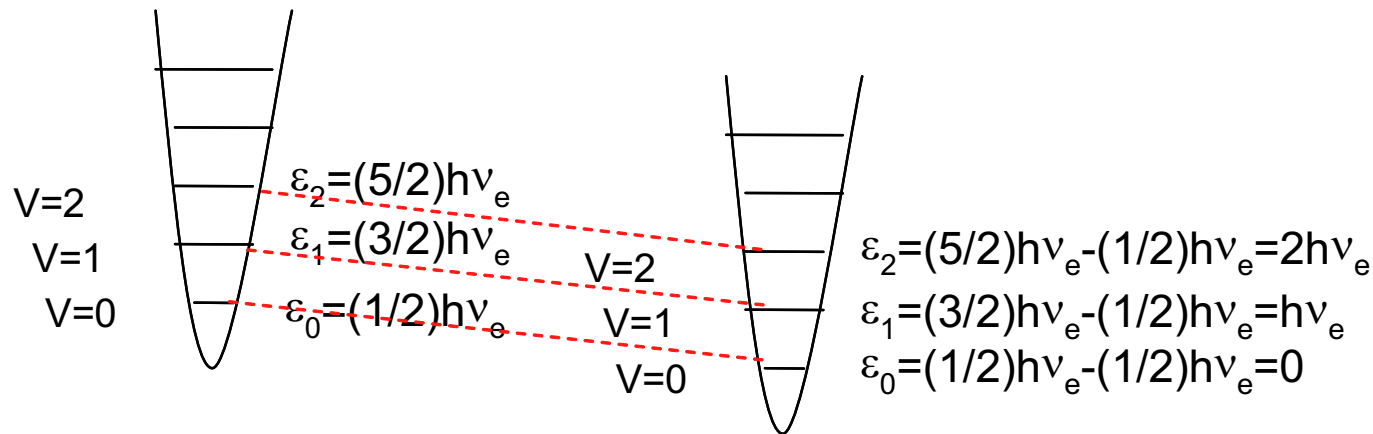
# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Vibracional

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_v e^{-\frac{\varepsilon_{\text{vib},v}}{kT}}$$

Molécula Diatómica

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



$$\varepsilon_v = v h \nu_e$$

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

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_e}{k}$$

## 4. Función de Partición Molecular

### Función de Partición Vibracional

Molécula Diatómica

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}$$

$$\theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_e}{k}$$

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

A las temperaturas más habituales **NO** podremos usar la *aproximación de alta temperatura*

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

Suma de **n** ( $\rightarrow \infty$ ) términos de una progresión geométrica de razón **r** ( $\exp(-\theta_{\text{vib}}/T)$ ) siendo **a** ( $=1$ ) el primero

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a(1-r^n)}{1-r} = \frac{1 \cdot (1-0)}{1-r} = \frac{1}{1-r} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}$$

## 4. Función de Partición Molecular

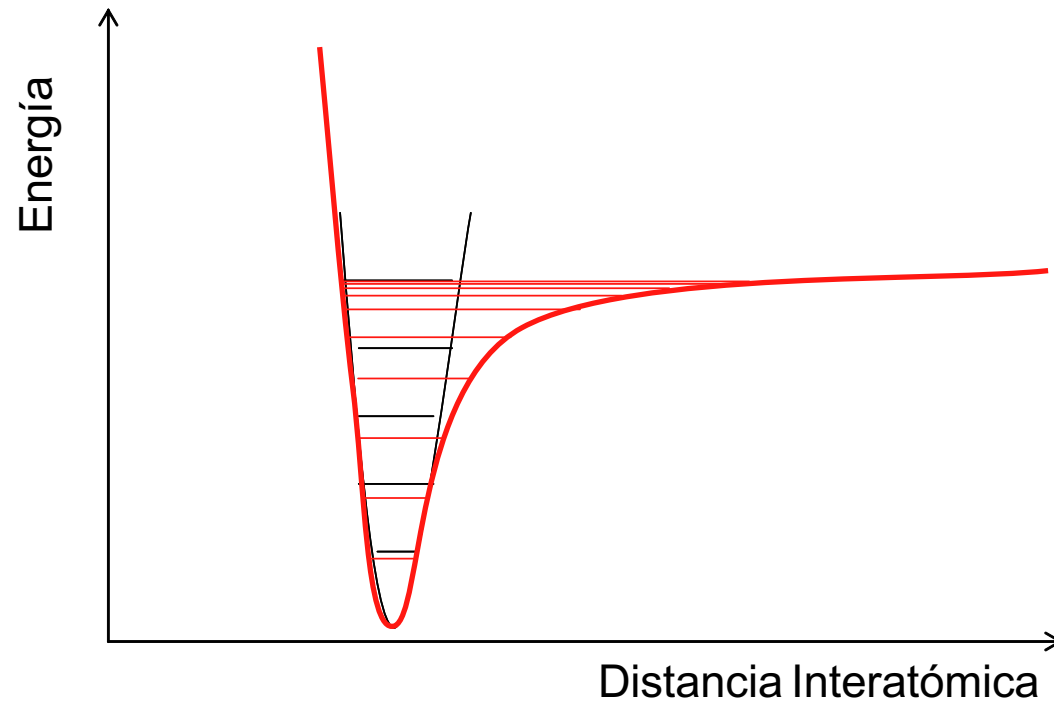
### Función de Partición Vibracional

Molécula Diatómica

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

Cl<sub>2</sub> a 300 K  $q_{\text{vib}} = 1.07$

Limitaciones



A diferencia de  $q_{\text{tras}}$  y  $q_{\text{rot}}$  La expresión obtenida para  $q_{\text{vib}}$  será tanto *más* correcta cuanto *menor* sea T

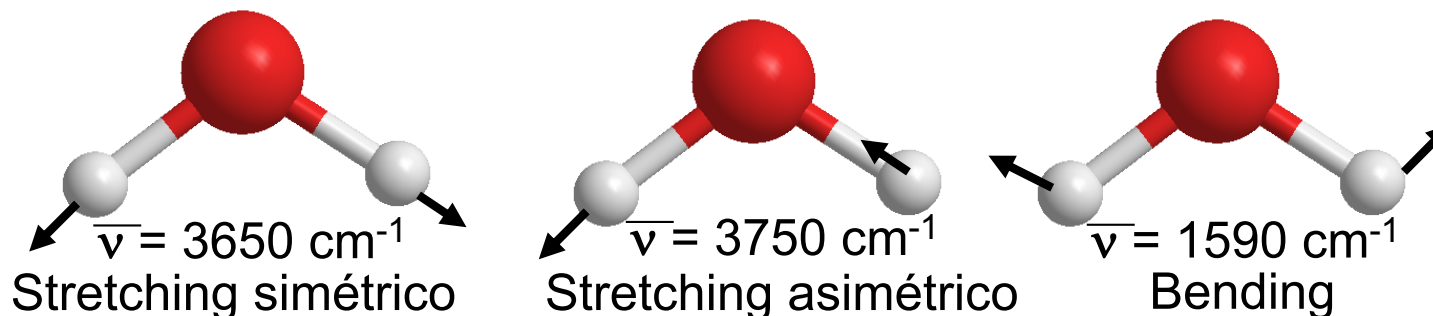
## 4. Función de Partición Molecular

### Función de Partición Vibracional Molécula Poliatómica

Molécula con N átomos  $\Rightarrow$  3N grados de libertad

- 3 traslaciones (x, y, z del CM)
- 3 rotaciones (alrededor de los 3 ejes de inercia)  
2 rotaciones si la molécula es lineal
- 3N-6 vibraciones  
3N-5 vibraciones si la molécula es lineal

Ej.: H<sub>2</sub>O 3x3 -6 = 3 modos de vibración



Si suponemos vibraciones independientes (*modos normales*) y armónicas

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

## 4. Función de Partición Molecular

### Función de Partición Vibracional

¿Cuántos modos de vibración hay en las siguientes moléculas?

He

N<sub>2</sub>

CO<sub>2</sub>

SH<sub>2</sub>

CH<sub>4</sub>

1

9

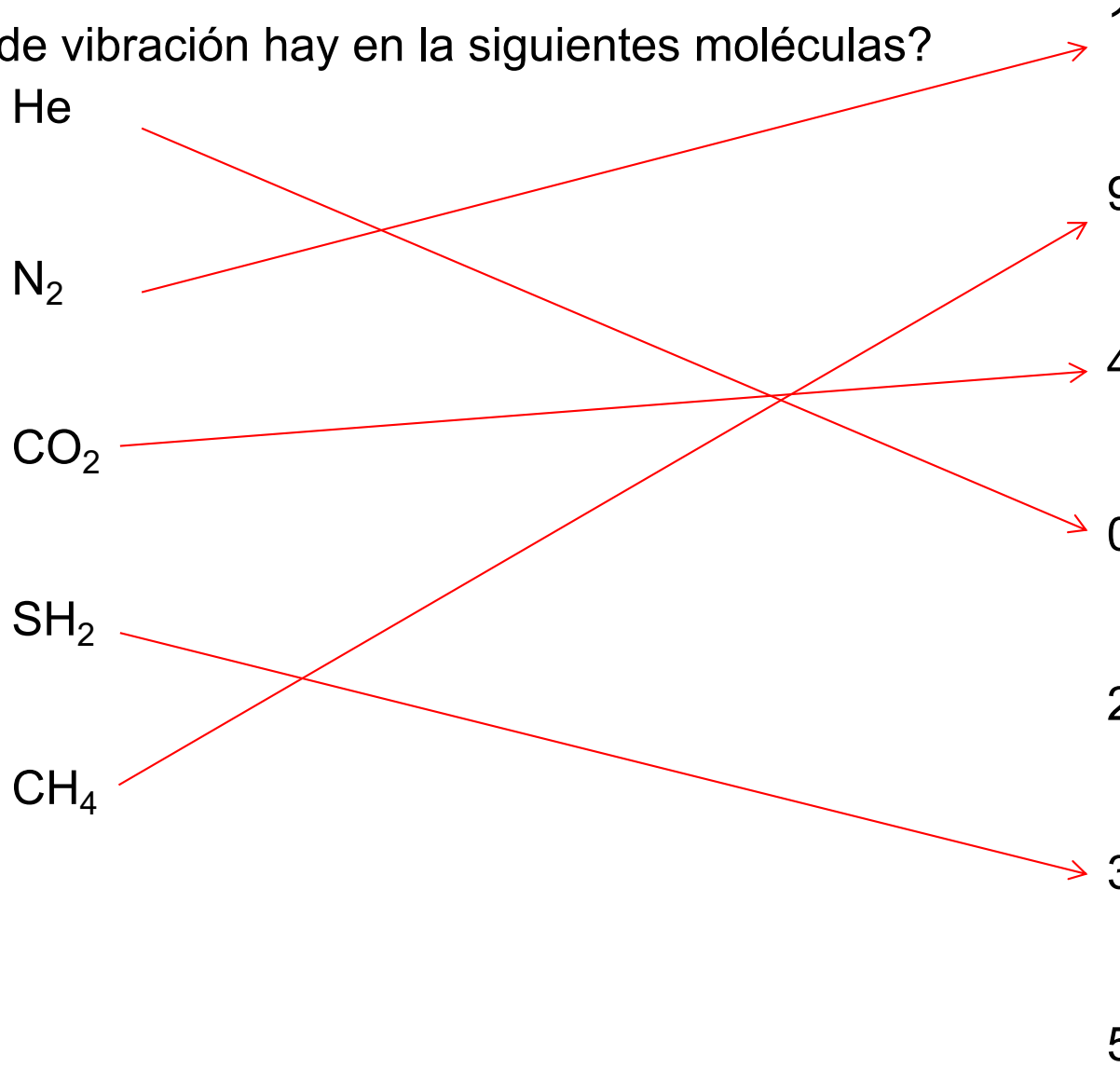
4

0

2

3

5



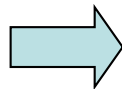


# 4. Función de Partición Molecular

## Función de Partición Electrónica

$$q_{\text{ele}}(T) = \sum_u^{\text{niveles}} g_{\text{ele},u} e^{-\beta \varepsilon_{\text{ele},u}} = g_{\text{ele},0} + g_{\text{ele},1} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},1}}{kT}} + g_{\text{ele},2} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},2}}{kT}} + \dots$$

Normalmente  $\varepsilon_{\text{ele},i} \gg kT$



$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0}$$

Átomos

$$g_{\text{ele}} = 2J + 1$$

$$2S + 1 \times J$$

momento angular espín electrónico  
momento angular orbital  
momento angular electrónico total

Excepción: átomos con estados electrónicos excitados de baja energía. Ej O.

$${}^3P_0 \text{ — } \varepsilon_2 = 0.03 \text{ eV, } g_2 = 1$$

$${}^3P_1 \text{ — } \varepsilon_1 = 0.02 \text{ eV, } g_1 = 3$$

$${}^3P_2 \text{ — } \varepsilon_0 = 0, g_0 = 5$$

$$q_{\text{ele}}(T) = \sum_u^{\text{niveles}} g_{\text{ele},u} e^{-\beta \varepsilon_{\text{ele},u}} = g_{\text{ele},0} + g_{\text{ele},1} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},1}}{kT}} + g_{\text{ele},2} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},2}}{kT}} =$$

$$= 5 + 3e^{-\frac{232}{T}} + 1e^{-\frac{348}{T}} \quad (\text{Si } T=298 \text{ q} = 5 + 1.38 + 0.31 = 6.69)$$

# 4. Función de Partición Molecular

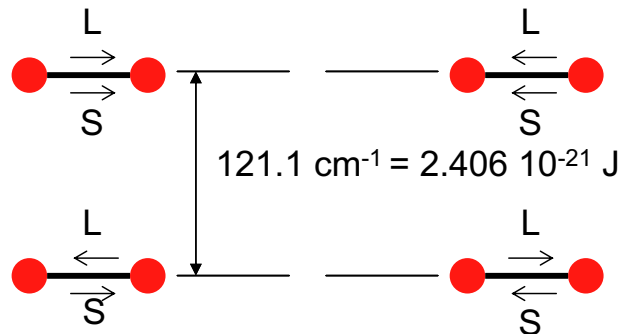
## Función de Partición Electrónica

Moléculas  $g_{\text{ele}} = 2S + 1$

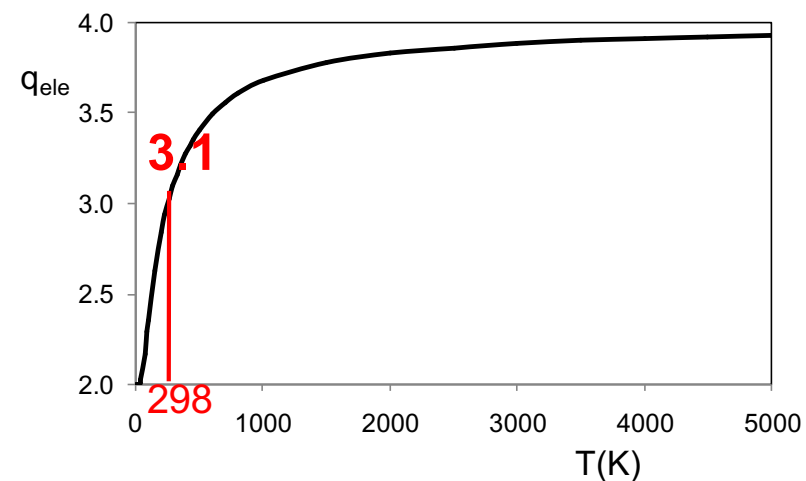
Moléculas con 0 e<sup>-</sup> desapareados  $\rightarrow S=0 \rightarrow g_0=1$

Moléculas con 1 e<sup>-</sup> desapareados  $\rightarrow S=1/2 \rightarrow g_0=2$

Excepción: moléculas con estados electrónicos excitados de baja energía. Ej NO.



$$q_{\text{ele}}(T) = g_{\text{ele},0} + g_{\text{ele},1} e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} = 2 + 2e^{-\frac{174.2}{T}}$$



## 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Gas ideal formado por  $N$  moléculas diatómicas, indistinguibles, sin estados electrónicos excitados de baja energía

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad q(V, T) = q_{\text{tras}}(V, T)q_{\text{rot}}(T)q_{\text{vib}}(T)q_{\text{ele}}(T)$$

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

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

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

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

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

# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Presión

Gas Ideal

$$P = kT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} = kT \left( \frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left( \frac{\partial \ln q^N}{\partial V} \right)_{N,T} - kT \left( \frac{\partial \ln N!}{\partial V} \right)_{N,T} = NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T$$

Energía total = suma energías

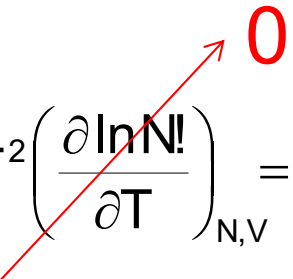
$$\begin{aligned} P &= NkT \left( \frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T)}{\partial V} \right)_T \\ &= NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{rot}}(T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{vib}}(T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{ele}}(T)}{\partial V} \right)_T = \\ &= NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial V} \right)_T + 0 + 0 + 0 = NkT \left( \frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial V} \right)_T \\ &= NkT \left( \frac{\partial \ln \left[ \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \end{aligned}$$

$$PV = NkT$$

# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

## Energía Interna

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

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


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

## 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

### Energía Interna Traslacional

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

$$U_{\text{m,tras}} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

## 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

### Energía Interna Rotacional

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

$$U_{\text{m,rot}} = N_A kT = RT$$

### Energía Interna Vibracional

$$U_{\text{vib}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{vib}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln 1}{dT} - NkT^2 \frac{d \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right)}{dT} =$$

$$= -NkT^2 \frac{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = Nk \frac{\theta_{\text{vib}} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = Nk \frac{\theta_{\text{vib}} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = Nk \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1}$$

$$U_{\text{m,vib}} = N_A k \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} = R \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1}$$

# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

## Energía Interna Electrónica

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

## Energía Interna y Ppio de Equipartición

Resultado

$$U_{\text{m,tras}} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$$

$$U_{\text{m,rot}} = \frac{2}{2} N_A kT = \frac{2}{2} RT$$

$$U_{\text{m,vib}} = N_A k \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} = R \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1}$$

Términos Cuadráticos

$$\frac{1}{2} mv_x^2 + \frac{1}{2} mv_y^2 + \frac{1}{2} mv_z^2$$

$$\frac{I\omega_a^2}{2} + \frac{I\omega_b^2}{2}$$

$$\frac{1}{2} k_f x^2 + \frac{mv_x^2}{2}$$

Resultado Clásico

$$3 \times (1/2) RT$$

$$2 \times (1/2) RT$$

$$2 \times (1/2) RT$$



# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

## Capacidad Calorífica

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

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

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

3 x (1/2) R

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

2 x (1/2) R

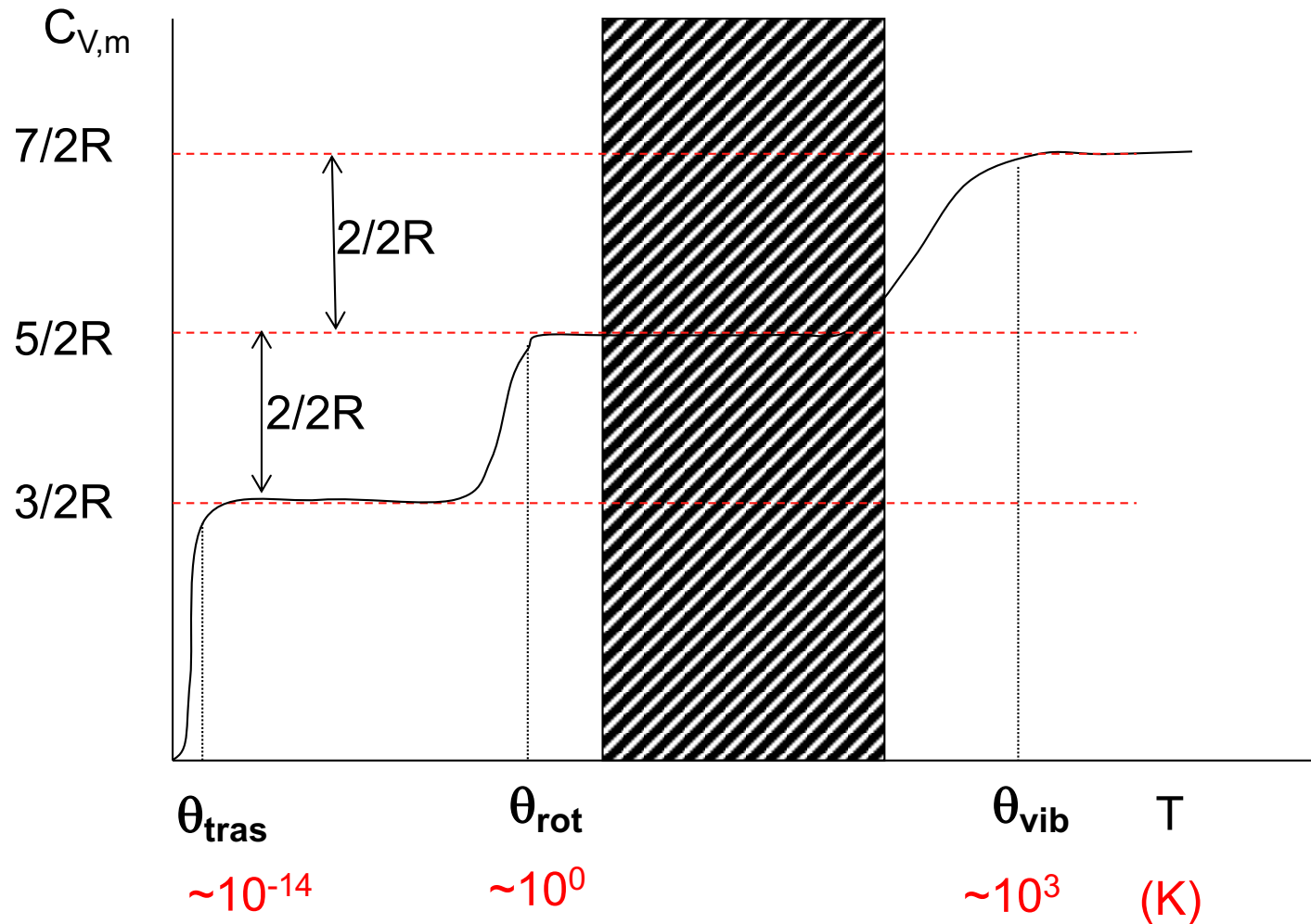
$$C_{V,\text{vib}} = \left( \frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left( \frac{\partial Nk \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1}}{\partial T} \right)_N = Nk \frac{-\theta_{\text{vib}} \left( -\frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} \right) e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{\left(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

2 x (1/2) R

*Ppio Equipartición:  
Resultado Clásico Molar*

# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

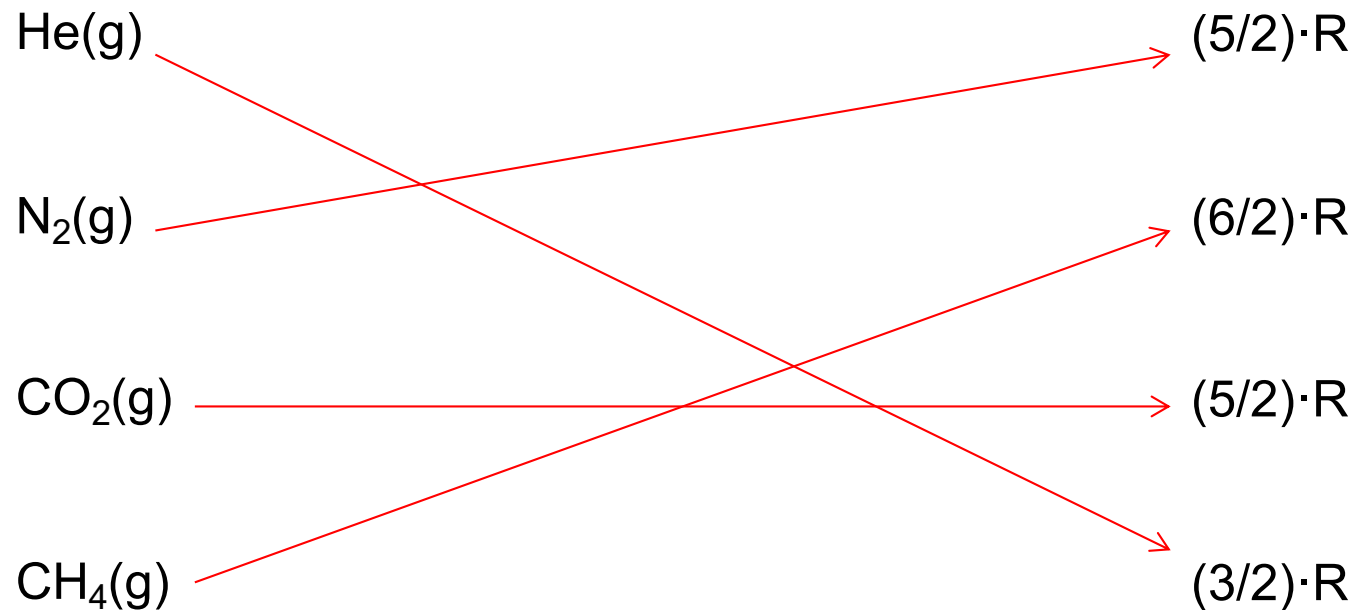
## Capacidad Calorífica Molécula Diatómica



# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

## Capacidad Calorífica

A temperatura ambiente, ¿Cuánto vale, aproximadamente, la capacidad calorífica molar a volumen constante de los siguientes gases?



# 5. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

## Energía Libre

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

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

## *Energía Libre molar a presión estándar ( $P^0=1$ bar)*

$$G_m^0 - G_m^0(0) = -N_A kT \ln \frac{q_m^0}{N_A} \quad G_m^0 = G_m^0(0) - RT \ln \frac{q_m^0}{N_A}$$

$$G_m^0 = U_m(0) - RT \ln \frac{q_m^0}{N_A}$$

$$q_m^0(V, T) = q_{\text{tras},m}^0(V_m^0, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T)$$

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

# 6. Constante de equilibrio entre gases ideales

Energía Libre y Constante de Equilibrio  $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$

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

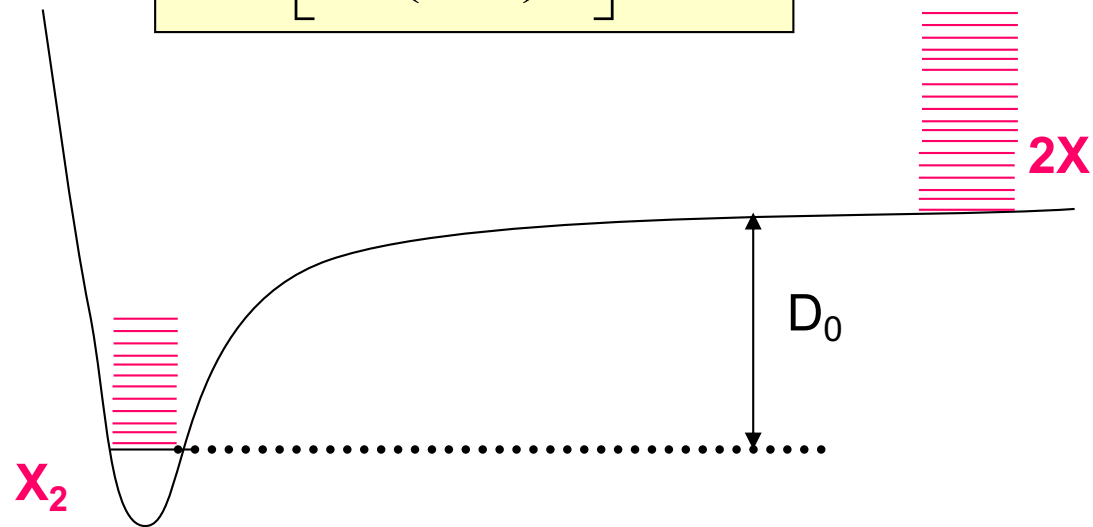
$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P$$

$$\Delta G_r^0 = \sum_J \nu_J G_{J,m}^0$$

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

$$K_P = \left[ \prod_J \left( \frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} \right] e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$

Un ejemplo:  $X_{2(g)} \rightleftharpoons 2X_{(g)}$



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

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

# 6. Constante de equilibrio entre gases ideales

## Constante de Equilibrio: Una derivación alternativa



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

$\varepsilon_3'$   
 $\varepsilon_2'$   
 $\varepsilon_1'$   
0

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

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

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

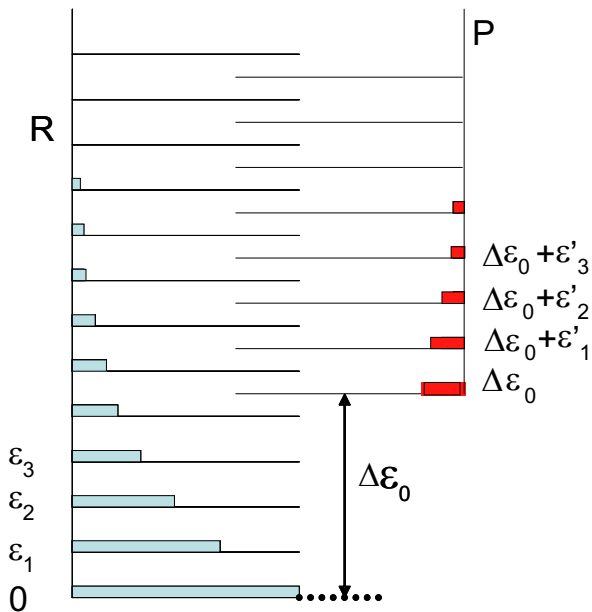
Ley distribución de Boltzmann

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

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

# 6. Constante de equilibrio entre gases ideales

## Constante de Equilibrio: Una derivación alternativa



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

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

$$K_P = \frac{\left(\frac{P_{P,eq}}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_{R,eq}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{P,m}^0}{N_A}\right)}{\left(\frac{q_{R,m}^0}{N_A}\right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$

Número microestados accesibles para cada especie

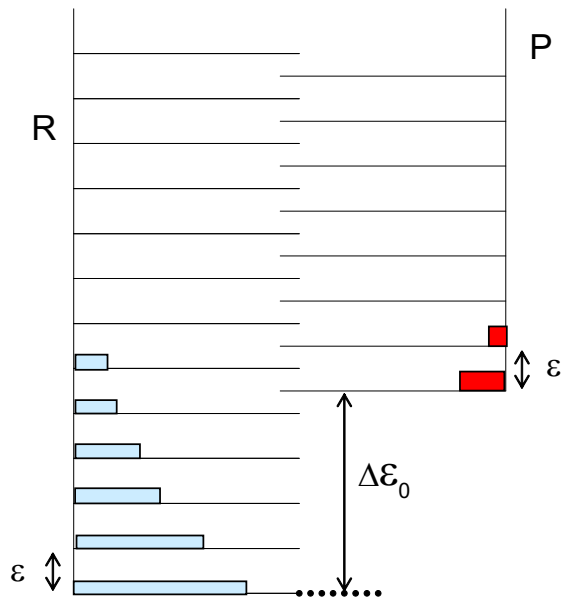
Diferencia en el origen de energías

La constante de equilibrio resulta de 'repartir' las moléculas entre todos los estados (de R y de P) de acuerdo con la ley de Boltzmann

# 6. Constante de equilibrio entre gases ideales

## Análisis de dos equilibrios endotérmicos

i) Los estados moleculares de R y P están igualmente espaciados:



$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}}$$

$$\Delta\epsilon_0 = \epsilon_0(P) - \epsilon_0(R) > 0 \Rightarrow e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} < 1$$

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

$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} < 1$$

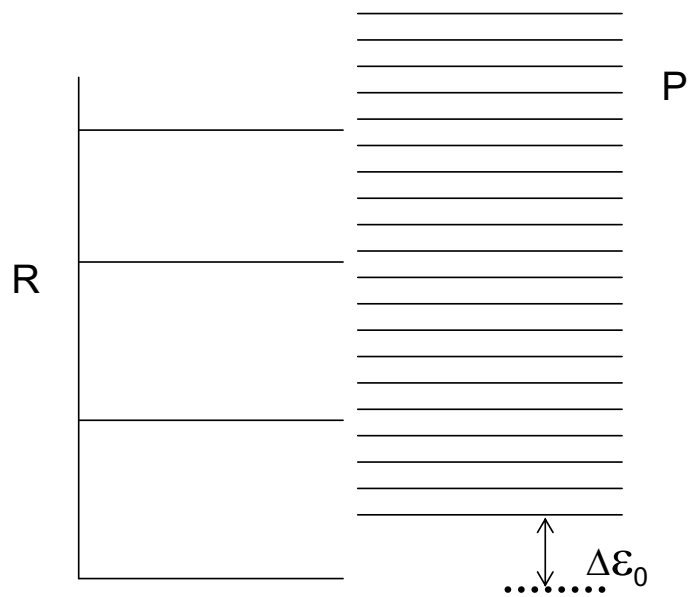
$$\langle N_R \rangle > \langle N_P \rangle$$



# 6. Constante de equilibrio entre gases ideales

## Análisis de dos equilibrios endotérmicos

ii) Los estados moleculares excitados son más accesibles en P que en R:



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

$$\Delta\varepsilon_0 = \varepsilon_0(P) - \varepsilon_0(R) > 0 \quad \Rightarrow \quad e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{kT}} < 1$$

$$q_P \gg q_R$$

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

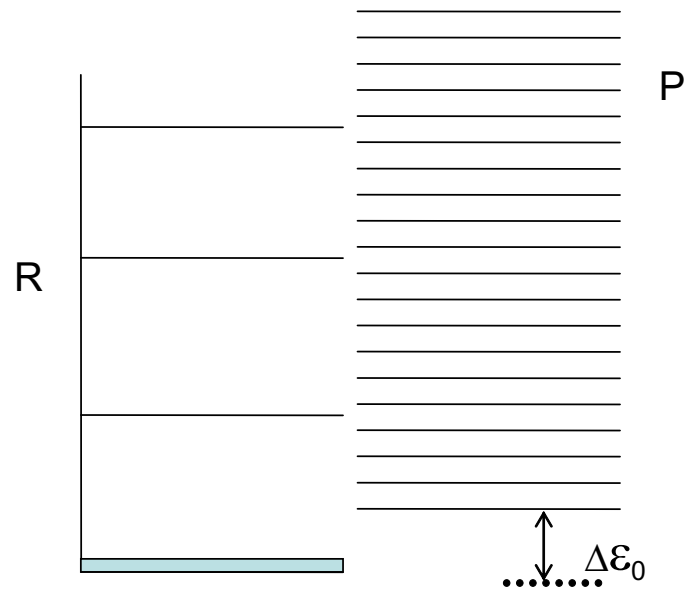
$$T \downarrow \quad K < 1$$

$$T \uparrow \quad K > 1$$

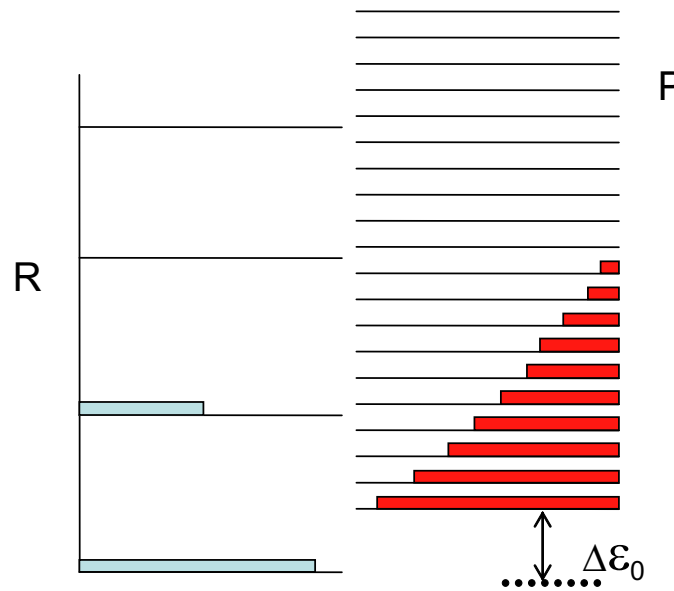
# 6. Constante de equilibrio entre gases ideales

## Análisis de dos equilibrios endotérmicos

ii) Los estados moleculares excitados son más accesibles en P que en R:



T Bajas  
 $N_R > N_P$      $K < 1$



T Altas  
 $N_P > N_R$      $K > 1$

Macroscópicamente

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$> 0$      $> 0$

T baja  $\Delta G > 0$   
 T alta  $\Delta G < 0$



# Tema 2. Termodinámica Estadística

## Bibliografía

- *McQuarrie & Simons* 'Physical Chemistry'
- *Tuñón & Silla* 'Química Molecular Estadística' (Temas 1-3)
- *Levine* 'Fisicoquímica' (Tema 22, vol. 2) 4<sup>a</sup> Ed.
- *Atkins* 'Química Física' (Temas 19 y20) 6<sup>a</sup> Ed.
- *Engeld & Reid* 'Química Física'