

Tema 1. Termodinámica Estadística

Problemas

ejercicios

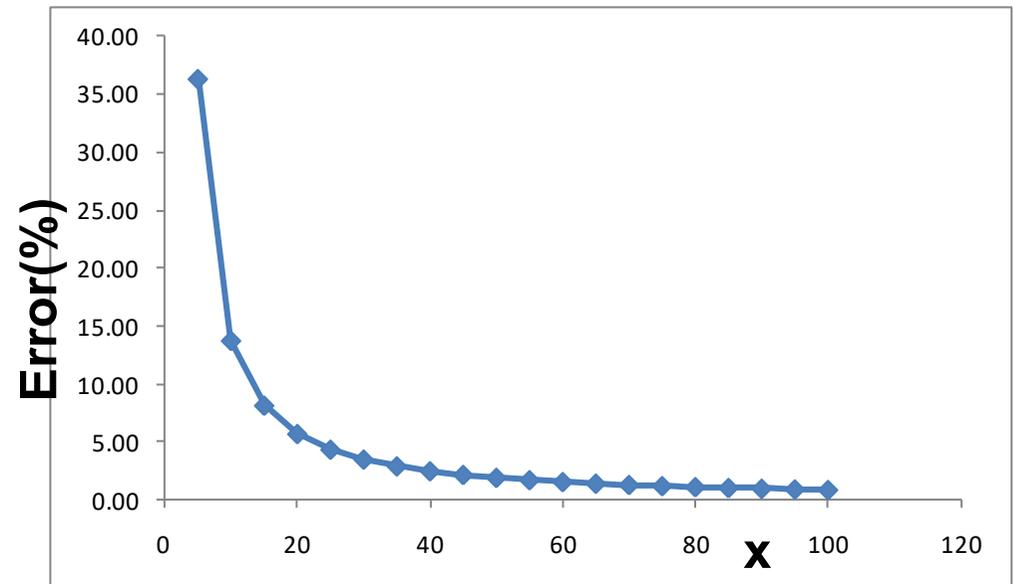
1.1 La aproximación de Stirling ($\ln x! \approx x \ln x - x$) permite evaluar el logaritmo de factoriales de números grandes con un error pequeño. Calcula y representa el error relativo (en %) obtenido al utilizar la fórmula de Stirling para calcular $\ln x!$ cuando $1 < x < 100$.

$$\begin{aligned}\ln x! &= \ln[x(x-1)(x-2)\dots 1] \\ &= \ln x + \ln(x-1) + \ln(x-2) + \dots + \ln 1 = \sum_{x=1}^x \ln x \approx \int_{x=1}^x \ln x dx \\ &= [x \ln x]_1^x - [x]_1^x = [x \ln x - \ln 1] - [x - 1] \approx x \ln x - x\end{aligned}$$

ejercicios

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 $1 < x < 100$.

x	Ln x!	xLn x-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



ejercicios

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 sea:

$$p_1=1, p_2=0, p_3=0$$

$$p_1=1/2, p_2=1/2, p_3=0$$

$$p_1=1/2, p_2=1/4, p_3=1/4$$

$$p_1=1/3, p_2=1/3, p_3=1/3$$

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

$$S = -k \sum_i p_i \cdot \ln p_i$$

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

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

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

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

ejercicios

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 $M = n^N / N!$.

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

Distinguibles

$$M = 10^6 \cdot 10^6 = 10^{12}$$

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

Fermiones

$$M = \frac{10^6 \cdot 10^6 - 10^6}{2} = 0,499999510^{12}$$

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

Bosones

$$M = \frac{10^6 \cdot 10^6 - 10^6}{2} + 10^6 = 0,500000510^{12}$$

b) Calculo aproximado de microestados totales para INDISTINGUIBLES

$$M = \frac{(10^6)^2}{2!} = 0.5 \cdot 10^{12}$$

Error ± 0.0001 %

ejercicios

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 $M = n^N/N!$.

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

Distinguibles

$$M = 10^6 \cdot 10^6 = 10^{12}$$

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

Fermiones

$$M = \frac{10^6 \cdot 10^6 - 10^6}{2} = 0,499999510^{12}$$

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

Bosones

$$M = \frac{10^6 \cdot 10^6 - 10^6}{2} + 10^6 = 0,500000510^{12}$$

b) Calculo aproximado de microestados totales para INDISTINGUIBLES

$$M = \frac{(10^6)^2}{2!} = 0.5 \cdot 10^{12}$$

Error $\pm 0.0001 \%$

ejercicios

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?.

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

$$m = 39.95 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$V = 1 \cdot \text{cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$q_{tras} = 4.745 \cdot 10^{22} T^{\frac{3}{2}}$$

a) $q_{tras}(100\text{K}) = 4.745 \cdot 10^{25}$

b) $q_{tras}(298\text{K}) = 2.441 \cdot 10^{26}$

c) $q_{tras}(1000\text{K}) = 4.745 \cdot 10^{28}$

d) $q_{tras}(0\text{K}) = 0 \text{ !!??}$



kT no es $\gg \Delta\varepsilon$

~~$T \gg \theta_{tras}$~~

ejercicios

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?.

d)

$$q_{tras}(V, T) = q_x q_y q_z$$

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

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2kT}(n_x^2-1)} = \left(1 + e^{\frac{h^2}{8ma^2kT}3} + e^{\frac{h^2}{8ma^2kT}8} + \dots \right) = 1$$

$$q_{tras}(V, T) = q_x q_y q_z = 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1$$

ejercicios

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

a) Calcular la temperatura característica rotacional.

b) 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?

c) Calcular la probabilidad de ocupación de los niveles rotacionales $J=0, 1, 2, 3, \dots, 10$. Haz una representación de la probabilidad frente a J y deduce cuál es el nivel más probable.

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 function de partición a alta temperatura es

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

Por lo tanto a 10 K no puede utilizarse esta expresión para el cálculo de la función de partición rotacional ya que no se cumple la condición de que $T \gg \theta_{rot}$

ejercicios

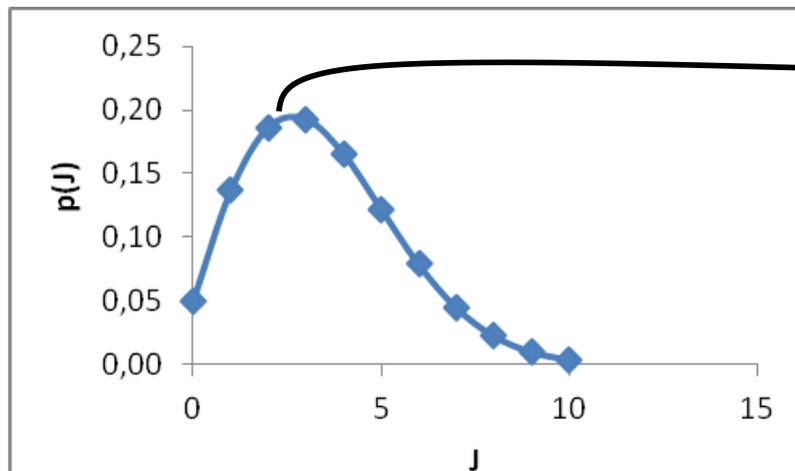
c) La probabilidad de un nivel se calcula como:

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

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:

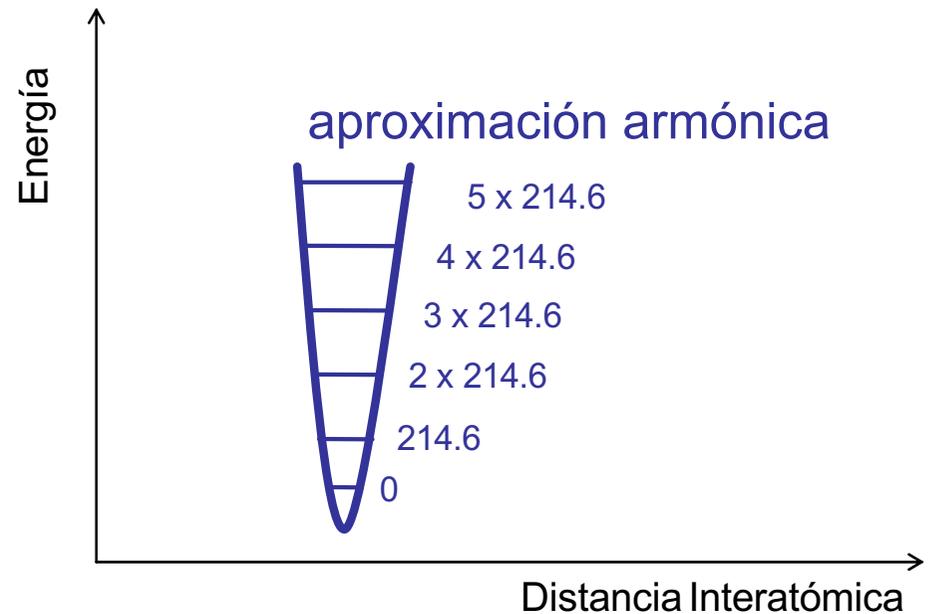
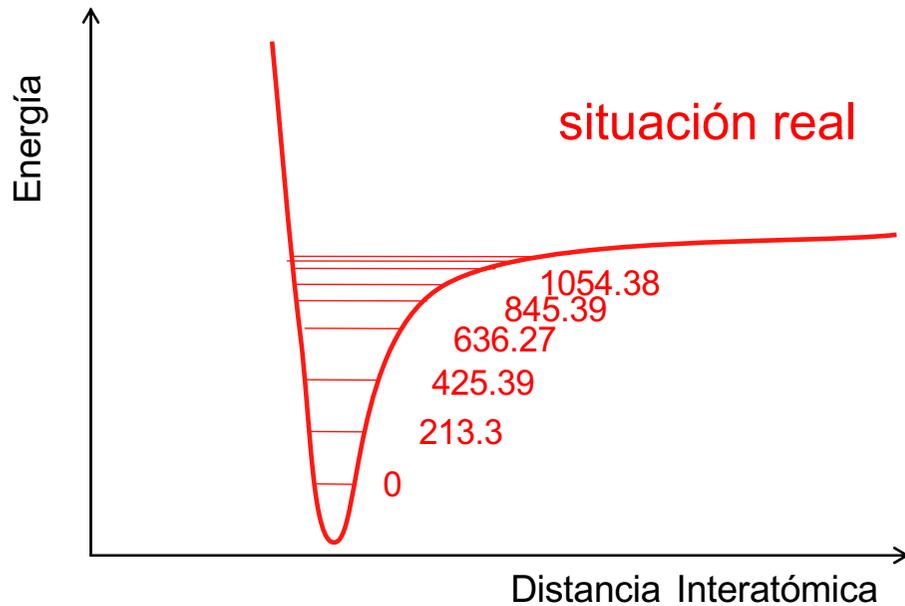


$J_{max}=3$; es el nivel con mayor probabilidad de ocupación. Influirá en la intensidad de las bandas del espectro de rotación

Como puede comprobarse el nivel más probable no es el fundamental. 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.

ejercicios

1.6. Los niveles de energía vibracional de la molécula de I_2 respecto al estado fundamental tienen los siguientes números de ondas: 213,30, 425,39, 636,27, 845,39, 1054,38 cm^{-1} . Obtén 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. Compárala con la función de partición obtenida, suponiendo que la vibración de la molécula de iodo se puede considerar armónica, siendo $\nu = 214,6 \text{ cm}^{-1}$



ejercicios

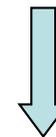
1.6.- Los niveles de energía vibracional de la molécula de I_2 respecto al estado fundamental tienen los siguientes números de ondas: 213,30, 425,39, 636,27, 845,39, 1054,38 cm^{-1} . Obtén la función de partición vibracional calculando explícitamente la suma en la expresión de la función de partición molecular, q , a 100 K y 298 K. Compárala con la función de partición obtenida, suponiendo que la vibración de la molécula de iodo se puede considerar armónica, siendo $\bar{\nu} = 214,6 cm^{-1}$

T = 100K

v	$\bar{\nu} (cm^{-1})$	$e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}$
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

oscilador armónico:

$$q_v = 1.0473$$



$$q_v = 1.04878$$



$$\epsilon = 0.09 \%$$

ejercicios

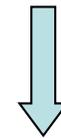
1.6.- Los niveles de energía vibracional de la molécula de I₂ respecto al estado fundamental tienen los siguientes números de ondas: 213,30, 425,39, 636,27, 845,39, 1054,38 cm⁻¹. Obtén la función de partición vibracional calculando explícitamente la suma en la expresión de la función de partición molecular,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

T = 298K

v	$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}$
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

oscilador armónico:

$$q_v = 1.5498$$



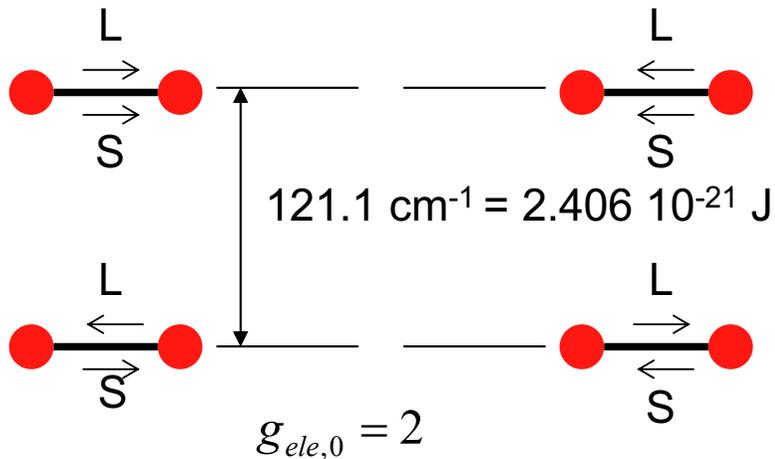
$$q_v = 1.5547$$



$$\varepsilon = 0.31 \%$$

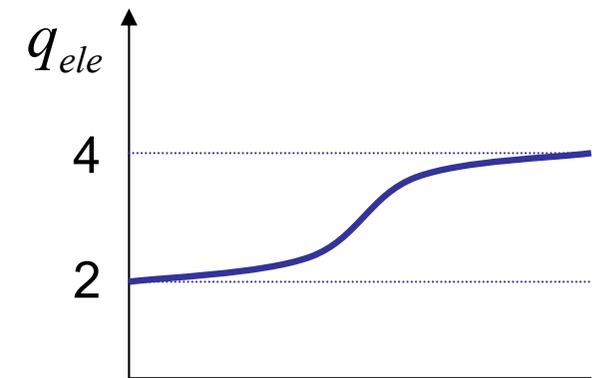
ejercicios

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. Calcula y dibuja la función de partición electrónica desde cero a 1000 K. ¿Cuál es la distribución de poblaciones a temperatura ambiente?



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

T(K)	q_{ele}
0	2
100	2.35
298	3.11
400	3.29
600	3.50
800	3.61
1000	3.68



ejercicios

- 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. Calcula y dibuja la función de partición electrónica desde cero a 1000 K. ¿Cuál es la distribución de poblaciones a temperatura ambiente?

Distribución a T ambiente

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_0 e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}}}{q} = \frac{2.1}{3.11} = 0.6422 = 64.22 \%$$

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{\langle N \rangle} = \frac{g_1 e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{q} = \frac{2 \cdot 0.557}{3.11} = 0.3578 = 35.78 \%$$

ejercicios

1.8.- Calcula la energía interna molar electrónica del NO a 298 K. Obtén primero una expresión para U a una temperatura cualquiera, T, (utiliza la función de partición anterior) y substituye entonces el valor T= 298 K.

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

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

$$= \frac{NkT^2}{q_{elec}} \frac{g_1 \Delta\varepsilon}{kT^2} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{Ng_1 \Delta\varepsilon}{g_0 + g_1 e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} = \frac{Ng_1 \Delta\varepsilon}{g_0 e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} + g_1}$$

$$= \frac{2N\Delta\varepsilon}{2 \left(1 + e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \right)} = \frac{N\Delta\varepsilon}{1 + e^{\frac{\Delta\varepsilon}{kT}}} \quad \longrightarrow \quad \left\{ \begin{array}{l} T = 0 \text{ K} \rightarrow U = 0 \\ T = \infty \text{ K} \rightarrow U = N/2 \varepsilon_1 \end{array} \right.$$

ejercicios

- 1.8.- Calcula la energía interna molar electrónica del NO a 298 K. Obtén primero una expresión para U a una temperatura cualquiera, T, (utiliza la función de partición anterior) y substituye entonces el valor T= 298 K.

$$U = \frac{N\Delta\varepsilon}{1 + e^{\Delta\varepsilon/kT}}$$

$$N = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ (PARA QUE SEA MOLAR)}$$

$$\Delta\varepsilon = 121.1 \text{ cm}^{-1} = 2.406 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$U_{\text{m,elec}}(298\text{K}) = 0.124 \text{ Kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 518.82 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ejercicios

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

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

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

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

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

ejercicios

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

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

$$\left. \begin{aligned} \frac{V}{N} &= \frac{kT}{P} \\ Nk &= nR \end{aligned} \right\}$$

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

$$n = 1$$

$$m = \frac{20.18 \cdot 10^{-3}}{N_A} \text{ Kg}$$

$$T = 200 \text{ K}$$

$$P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$S = 20.79 + 117.13 = 137.92 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

1.10.- Calcula la contribución electrónica a la entropía molar de la molécula de NO a 298 K y 500 K. Haz servir los datos de problemas anteriores.

$$q_{ele}(T) = \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} = 2 \left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \right) \quad S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q$$

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

$$= \frac{NkT}{q_{ele}} \frac{2\varepsilon}{kT^2} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + Nk \ln q_{ele} =$$

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

ejercicios

1.10.- Calcula la contribución electrónica a la entropía molar de la molécula de NO a 298 K y 500 K. Haz servir los datos de problemas anteriores.

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

$$\text{Si } \left. \begin{array}{l} N = N_A \\ \varepsilon = 121.1 \text{ cm}^{-1} \end{array} \right\} S_{ele} = \frac{1450.02}{T} \frac{1}{e^{\frac{174.4}{T}} + 1} + R \ln 2(1 + e^{-\frac{174.4}{T}})$$

$$S_{elec}(298\text{K}) = 11.18 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$S_{elec}(500\text{K}) = 11.40 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ejercicios

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



$$K_p = \frac{\left(\frac{P_I}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{I_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A}\right)} e^{\frac{-\Delta U_0}{RT}}$$

$$\Delta U_0 = D_0 = 1.5417 \text{ eV} = 2.47 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 148.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_{I,m}^0 = q_{tras}^0 \cdot q_{ele}$$

$$m_I = 126.90 \cdot 10^{-3} / N_A \text{ Kg}$$

$$T = 10^3 \text{ K}$$

$$P^0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$$q_{I,tras}^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} V_m^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{P^0} = 7.0636 \cdot 10^{32}$$

$$q_{I,ele} = g_0 = 2J + 1 = 4$$

ejercicios

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



$$K_p = \frac{\left(\frac{P_I}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{I_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A}\right)} e^{\frac{-\Delta U_0}{RT}}$$

$$\Delta U_0 = D_0 = 1.5417 \text{ eV} = 2.47 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 148.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$q_{I_2,m}^0 = q_{tras}^0 \cdot q_{ele} \cdot q_{rot} \cdot q_{vib} \quad q_{I_2,tras}^0 = \left(\frac{2\pi m_I kT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{RT}{P^0} = 1.9979 \cdot 10^{33}$$

$$m_I = 126.90 \cdot 10^{-3} / N_A \text{ Kg}$$

$$q_{I_2,rot}^0 = \frac{kT}{\sigma h c B} = 9.316 \cdot 10^3 \quad q_{I_2,ele} = 1$$

$$T = 10^3 \text{ K}$$

$$P^0 = 10^5 \text{ Pa}$$

$$q_{I_2,vib}^0 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}}{kT}}} = 3.765$$

ejercicios

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



$$K_p = \frac{\left(\frac{P_I}{P^0}\right)^2}{\left(\frac{P_{I_2}}{P^0}\right)} = \frac{\left(\frac{q_{I,m}^0}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q_{I_2,m}^0}{N_A}\right)} e^{\frac{-\Delta U_0}{RT}}$$

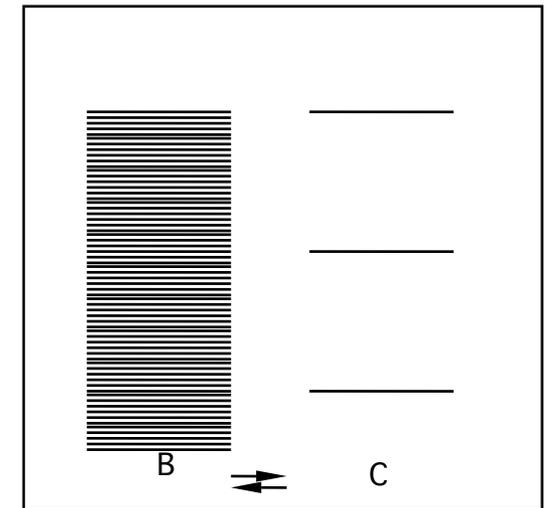
$$\Delta U_0 = D_0 = 1.5417 \text{ eV} = 2.47 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 148.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \frac{\Delta U_0}{RT} = 17.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K_p = \frac{\left(\frac{7.0636 \cdot 10^{32} \cdot 4}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{1.9979 \cdot 10^{33} \cdot 9.316 \cdot 10^4 \cdot 3.765}{N_A}\right)} e^{-17.89} = 3.22 \cdot 10^{-3}$$

ejercicios

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) A temperatura alta hacia B y a temperatura baja hacia C.
- b) A temperatura alta hacia C y a temperatura baja hacia B.
- c) A temperatura alta hacia C y a temperatura baja hacia C.
- d) A temperatura alta hacia B y a temperatura baja hacia B.



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).

ejercicios

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.

La relación entre las poblaciones de los dos niveles energéticos no degenerados implicados en una transición de RMN para un núcleo de hidrógeno viene dada por la siguiente expresión de la ley de Boltzmann:

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

Sustituyendo los valores dados en el enunciado usando el SI de unidades:

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

Quedando:

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

Ejercicios adicionales

ejercicios

2.13.- 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.

*partículas no-interactuantes
distinguibles*

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

*partículas no-interactuantes
indistinguibles*

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

- a) átomos indistinguibles
- b) moléculas indistinguibles
- c) *moléculas distinguibles*
- d) moléculas indistinguibles

- e) *moléculas distinguibles*
- f) *partículas indistinguibles, pero!
 N_{est} no es $\gg N$: Fermi-Dirac*

ejercicios

2.14.- 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 anterior para que la función de partición disminuya hasta 10; c) ¿Cuál es el valor exacto de la función de partición a esta temperatura?

$$q_{tras}(V, T) = q_x q_y q_z$$

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

Si $T \gg \theta_{tras}$

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

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

ejercicios

2.14.- 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 anterior para que la función de partición disminuya hasta 10; c) ¿Cuál es el valor exacto de la función de partición a esta temperatura?

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V$$

$$m = 39.95 \cdot 10^{-3} \text{ Kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$h = 6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$V = 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$q_{tras} = 4.745 \cdot 10^{22} T^{\frac{3}{2}} = 10 \quad \Rightarrow \quad T = 3.54 \cdot 10^{-15} \text{ K}$$

a esta T no es válida la sustitución del sumatorio por la integral

$$q_{tras} = \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2kT}(n_x^2-1)} \right]^3 = \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{(n_x^2-1)\theta}{T}} \right]^3 \quad \theta = \frac{h^2}{8ma^2k} = 5.992 \cdot 10^{-16} \text{ K}$$

ejercicios

2.14.- 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 anterior para que la función de partición disminuya hasta 10; c) ¿Cuál es el valor exacto de la función de partición a esta temperatura?

n	$n^2 - 1$	$q_{tras} = e^{-\left(n_x^2 - 1\right) \frac{\theta}{T}}$
1	0	1
2	3	0.60182
3	8	0.25817
4	15	0.07895
5	24	0.01721
6	35	0.00267
7	48	0.00030

$$q_{tras} = \left[\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\left(n_x^2 - 1\right) \frac{\theta}{T}} \right]^3 = 7.52 \neq 10$$

$$\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\left(n_x^2 - 1\right) \frac{\theta}{T}} \cong 1.95912$$

ejercicios

2.15.- La molécula de metano es un rotor esférico cuyo momento de inercia es la = $5,302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg m}^2$. Calcula la función de partición rotacional a 298 K y 500 K, utilizando en ambos casos la aproximación de alta temperatura. Compárala con la función de partición rotacional calculada por suma directa de los niveles de energía rotacional.

$$\text{rotor esférico} \quad \Rightarrow \quad I_a = I_b = I_c \quad \Rightarrow \quad \theta_a = \theta_b = \theta_c \quad \theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i}$$

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

$$\sigma = 12$$

$$I = 5.302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg m}^2$$

$$q_{rot}(298 \text{ K}) = 36.29$$

$$q_{rot}(500 \text{ K}) = 78.87$$

$$\theta = \frac{(6.62618 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})^2}{8\pi^2 \cdot 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 5.302 \cdot 10^{-47} \text{ Kg}\cdot\text{m}^2} = 7.5964 \text{ K}$$

ejercicios

2.15.- La molécula de metano es un rotor esférico cuyo momento de inercia es la = $5,302 \cdot 10^{-47}$ Kg m². Calcula la función de partición rotacional a 298 K y 500 K, utilizando en ambos casos la aproximación de alta temperatura. Compárala con la función de partición rotacional calculada por suma directa de los niveles de energía rotacional.

suma directa: $\varepsilon_J = hBJ(J+1) \quad B = \frac{h}{8\pi^2 I}$

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

$$= \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}$$

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

$$q_{rot}(298 K) = 36.52 \quad \varepsilon(T \uparrow \uparrow) = 0.63\%$$

$$q_{rot}(500 K) = 79.17 \quad \varepsilon(T \uparrow \uparrow) = 0.38\%$$

$$(2J+1)^2 e^{-\frac{\theta_{rot}}{T} J(J+1)}$$

J

T = 298K

T = 500K

0	1	1
1	8.55	8.73
6	57.93	89.28
8	46.11	96.79
10	26.71	82.92
15	2.12	25.07
20	0.04	2.85
25	$1.65 \cdot 10^{-4}$	0.13

ejercicios

2.16.- ¿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?

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}$$

Utilizamos la función de partición encontrada en el problema 2.6

T = 100K

		$e^{-\frac{hc\nu_i}{kT}}$	
ν	ν (cm ⁻¹)	T = 100K	T = 298K

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{N} = \frac{1}{1.04878} = 0.9535$$

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{0.04647}{1.04878} = 0.0443$$

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{N} = \frac{0.00219}{1.04878} = 0.00209$$

$\Sigma = 99.99\%$

ejercicios

2.16.- ¿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?

$$\frac{\langle N_i \rangle}{N} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}$$

Utilizamos la función de partición encontrada en el problema 2.6

T = 298K

v	v (cm ⁻¹)	$e^{-\frac{hc\nu_i}{kT}}$	
		T = 100K	T = 298K
0	0	1	1
1	213.30	0.04647	0.3571
2	425.39	0.00219	0.1282
q _v		1.04878	1.5547

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{N} = \frac{1}{1.5547} = 0.6433$$

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{0.3571}{1.5547} = 0.2297$$

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{N} = \frac{0.1282}{1.5547} = 0.0823$$

Σ = 95.55 %

ejercicios

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

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

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q - \underbrace{Nk(\ln N - 1)}_{\text{Este término se cuenta sólo una vez, poniéndolo junto a la } q_{\text{tras}}}$$

$$S_{\text{rot}} = NkT \frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} + Nk \ln q_{\text{rot}} \qquad q_{\text{rot}} = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_A \theta_B \theta_C}} \theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i}$$

Benceno:

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= 12 \\ \theta_A &= 0.1375 \text{ K} \\ \theta_B &= \theta_C = 0.2759 \text{ K} \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} q_{\text{rot}} &= 1.4437 \cdot T^{3/2} \\ q_{\text{rot}}(362\text{K}) &= 9943.82 \end{aligned} \right\}$$

ejercicios

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

$$S_{rot} = NkT \frac{d \ln 1.4437T^{3/2}}{dT} + Nk \ln 1.4437T^{3/2} = \frac{3}{2} Nk + Nk \ln 1.4437T^{3/2} =$$

$$S_{rot,mol} = \frac{3}{2} R + R \ln 1.4437T^{3/2}$$

$$S_{rot,mol}(362K) = 89.00 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

ejercicios

2.18.- Calcula la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO₂, cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm⁻¹.

$$q_v = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} \quad \left\{ \begin{array}{l} \theta_1 = \frac{hc\bar{\nu}}{k} = 1.928 \cdot 10^3 \text{ K} \\ \theta_1 = \theta_3 = 9.597 \cdot 10^2 \text{ K} \\ \theta_4 = 3.380 \cdot 10^3 \text{ K} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} q_v(300\text{K}) = 1.0887 \\ q_v(500\text{K}) = 1.4047 \end{array}$$

$$\begin{aligned} U_{vib} &= NkT^2 \frac{d \ln q_v}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \prod_i q_v}{dT} = NkT^2 \frac{d \sum_i \ln q_i}{dT} = \\ &= NkT^2 \sum_i \frac{d \ln q_i}{dT} = NkT^2 \sum_i \frac{1}{q_i} \frac{dq_i}{dT} = NkT^2 \sum_i \frac{\theta_i}{T^2} \frac{e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{\left(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}\right)} = \end{aligned}$$

ejercicios

2.18.- Calcula la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO₂, cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm⁻¹.

$$U_{vib,m} = R \sum_{i=1}^4 \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}$$

$$q_v(300K) = 1.0887$$

$$q_v(500K) = 1.4047$$

$$U_{vib,m}(300K) = R[3.124 + 40.824 + 40.824 + 0.043] = 705.15 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$U_{vib,m}(500K) = R[41.064 + 164.986 + 164.986 + 3.923] = 3122.38 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$U - U_0 = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

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

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

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad Q = \frac{q^N}{N!} \quad q = q_{tras} q_{rot} q_{vib} q_{ele}$$

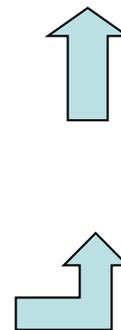
$$q_{tras} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} = 7.109 \cdot 10^{30}$$

$$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$N = 6.022 \cdot 10^{23}$$

$$m = \frac{44 \cdot 10^{-3}}{N_A} \text{ Kg}$$

$$T = 300 \text{ K}$$



ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad Q = \frac{q^N}{N!} \quad q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$$

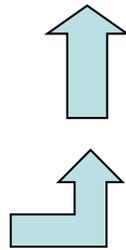
$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} = 7.109 \cdot 10^{30}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hcB} = 267.31$$

$$\sigma = 2$$

$$B = 0.390 \text{ cm}^{-1}$$

$$T = 300 \text{ K}$$



ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad Q = \frac{q^N}{N!} \quad q = q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}$$

$$q_{\text{tras}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{NkT}{P} = 7.109 \cdot 10^{30}$$

$$q_{\text{rot}} = \frac{kT}{\sigma hcB} = 267.31$$

$$q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^4 \frac{1}{1 - e^{-\theta_i/T}} = 1.0887 \quad (\text{problema 18})$$

$$q_{\text{elec}} = 1$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$\begin{aligned}
 U - U_0 &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = \\
 &= NkT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln q_{tras}}{\partial T} \right)_V + \frac{d \ln q_{rot}}{dT} + \frac{d \ln q_{vib}}{dT} + \frac{d \ln q_{ele}}{dT} \right] = \\
 &= U_{tras} + U_{rot} + U_{vib} + U_{ele} \xrightarrow{0}
 \end{aligned}$$

$$U_{tras} = \cdot$$

$$U_{rot} =$$

$$U_{vib} =$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$U_m - U(0)_m = \frac{5}{2}RT + R \sum_i \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} =$$
$$= \frac{5}{2} 8.3145 \cdot 300 + 705.15 = 6940.65 \text{ Jmol}^{-1}$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$G - G(0) = -kT \ln Q + NkT = -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT =$$

$$= -NkT \ln q + NkT \ln N - NkT + NkT = -NkT \ln \frac{q}{N} =$$

$$= -NkT \left[\ln \frac{q_{tras}}{N} + \ln q_{rot} + \ln q_{rot} + \ln q_{vib} + \ln q_{elec} \right] =$$

$$= G_{tras} + G_{rot} + G_{vib} + \cancel{G_{elec}} \rightarrow 0$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$G - G(0) = G_{tras} + G_{rot} + G_{vib}$$

$$G_{tras} = -nkT \ln \frac{q_{tras}}{N} \quad G_{tras,m} = -RT \ln \frac{q_{tras}}{N_A} = -40.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G_{rot,m} = -RT \ln q_{rot} = -13.94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G_{vib,m} = -RT \ln q_{vib} = -211.98 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} = -0.212 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$G_m - G(0)_m = -54.77 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

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

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

$$= \frac{3}{2} Nk + Nk \ln \frac{q_{tras}}{N} + Nk$$

$$S_{tras,m} = \frac{3}{2} R + R \ln \frac{q_{tras}}{N_A} + R = 12.47 + 135.39 + 8.31 = 156.17 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

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

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

$$S_{rot,m} = R + R \ln q_{rot} = 54.78 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

ejercicios

2.19.- Calcula $U^\circ_m - U^\circ_m(0)$, $G^\circ_m - G^\circ_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

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

$$S_{vib} = NkT \frac{d \ln q_{vib}}{dT} + Nk \ln q_{vib} = NkT \frac{d \ln \prod_i \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}}}{dT} + Nk \ln q_{vib} =$$

$$= NkT \sum_i \frac{d}{dT} \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} + Nk \ln q_{vib} = NkT \sum_i \frac{\frac{\theta_i}{T^2} e^{-\frac{\theta_i}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}} + Nk \ln q_{vib} =$$

$$= Nk \sum_i \frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} + Nk \ln q_{vib}$$

$$S_{vib,m} = 2.35 + 0.71 = 3.06 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{ele,m} = 0$$

ejercicios

- 2.19.-** Calcula $U^{\circ}_m - U^{\circ}_m(0)$, $G^{\circ}_m - G^{\circ}_m(0)$ y S°_m a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

$$S_m = 214.01 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$$

podemos comprobar que:

$$G - G(0) = H - H(0) - TS = U - U(0) + PV - TS$$

$$G_m - G(0)_m = U_m - U(0)_m + RT - TS_m =$$

$$6940.65 + 2494.35 - 64203 = -54768 = -54.77 \text{ kJmol}^{-1}$$

ejercicios

2.20.- 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 de Na_2 tiene una energía de disociación $D_0=70.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ una constante rotacional de 0.1547 cm^{-1} y una vibración de 159.2 cm^{-1} . Calcula la constante de equilibrio a $T=1000\text{K}$ para la reacción $\text{Na}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Na}(\text{g})$.

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

Para átomos

$$q(V_m^0, T) = q_{\text{tras}}(V_m^0, T)q_{\text{ele}}(T)$$

$T=1000 \text{ K}$

$$q_{\text{tras},m}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 5.446 \cdot 10^{31} \text{ mol}^{-1}$$

$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} = 2$$

$T=0 \text{ K}$

$$q_{\text{tras}} = 1$$

$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} = 2$$

ejercicios

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

Para la reacción $\text{Na}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Na}(\text{g})$ quedará como:

$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{\text{Na},m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{\text{Na}_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \quad \longrightarrow \quad K_P = \frac{1}{N_A} \frac{\left(q_{\text{Na},\text{tras},m}^0 q_{\text{Na},\text{ele}} \right)^2}{q_{\text{Na}_2,\text{tras},m}^0 q_{\text{Na}_2,\text{rot}} q_{\text{Na}_2,\text{vib}} q_{\text{Na}_2,\text{ele}}} e^{-\frac{D_0(\text{Na}_2)}{RT}}$$

ejercicios

Calculamos las funciones de partición de las moléculas de Na_2

$$q_{\text{Na}_2, \text{tras}, m}^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} = 1.540 \cdot 10^{32} \text{ mol}^{-1}$$

$$q_{\text{Na}_2, \text{rot}}(T) = \frac{kT}{2hcB} = 2246.4$$

$$q_{\text{Na}_2, \text{vib}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}_e}{kT}}} = 4.884$$

$$q_{\text{Na}_2, \text{ele}} \approx g_{\text{ele}, 0} = 1$$

El término exponencial vale:

$$e^{-\frac{D_0(\text{Na}_2)}{RT}} = e^{-\frac{70400}{8.3145 \cdot 1000}} = 2.103 \cdot 10^{-4}$$

Sustituyendo en la expresión de la constante y operando queda

$$K_p = 2.45$$

Tema 2. Termodinámica Estadística

Ejercicios y Cuestiones Extra

1. Realiza las siguientes derivadas:

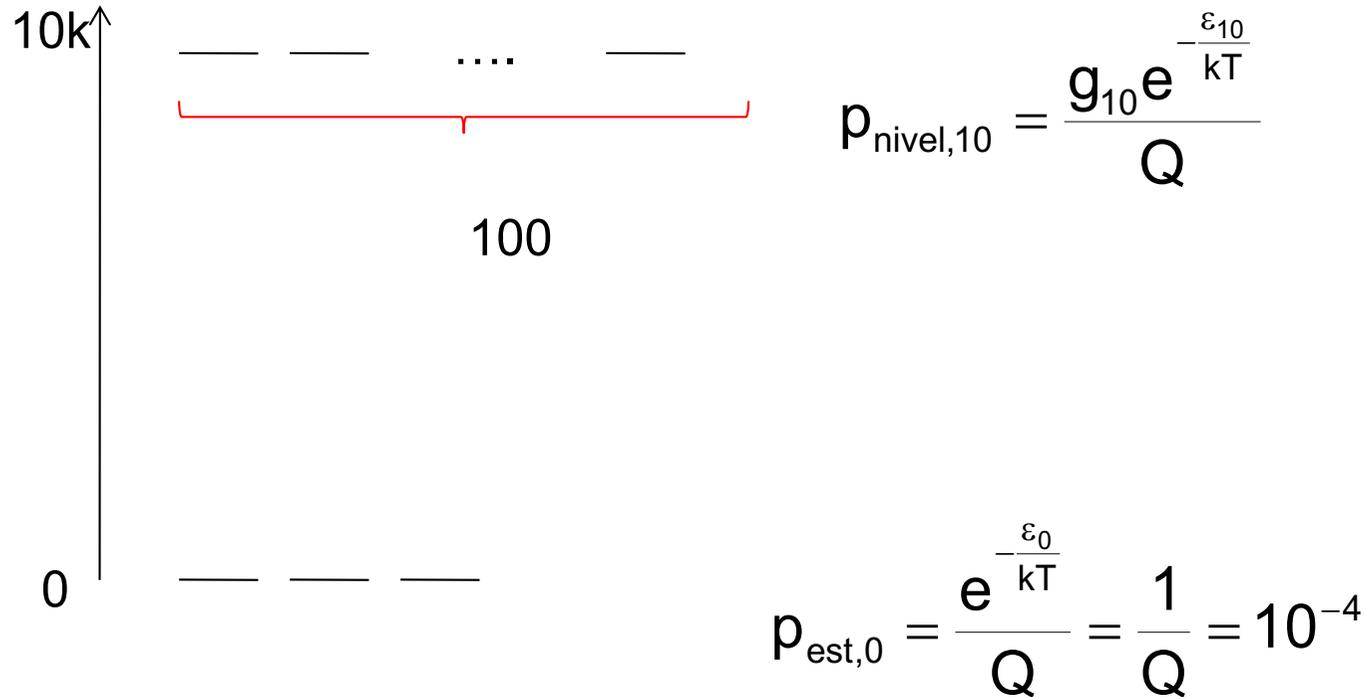
$$\frac{d}{dx} [\ln(ax^n)] = \frac{\frac{d}{dx}(ax^n)}{ax^n} = \frac{a \cdot nx^{n-1}}{ax^n} = \frac{n}{x}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[\ln \frac{a}{x!} \right] &= \frac{d}{dx} [\ln a - \ln x!] = \frac{d}{dx} [-\ln x!] \approx \frac{d}{dx} [-x \ln x + x] \\ &= -\ln x - x \frac{1}{x} + 1 = -\ln x \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx} \left[\ln \left(\frac{1}{1 - e^{-a/x}} \right) \right] &= \frac{d}{dx} [\ln 1 - \ln(1 - e^{-a/x})] = \frac{d}{dx} [-\ln(1 - e^{-a/x})] \\ &= -\frac{\frac{a}{x^2} e^{-a/x}}{1 - e^{-a/x}} = \frac{\frac{a}{x^2} e^{-a/x}}{1 - e^{-a/x}} = \frac{\frac{a}{x^2} e^{-a/x} e^{a/x}}{(1 - e^{-a/x}) e^{a/x}} = \frac{\frac{a}{x^2}}{(e^{a/x} - 1)} \end{aligned}$$

$$\frac{d}{dx} \left[\sum_i e^{-\frac{a_i}{x}} \right] = \sum_i \frac{d}{dx} e^{-\frac{a_i}{x}} = \sum_i \frac{a_i}{x^2} e^{-\frac{a_i}{x}}$$

2. Se tiene un sistema formado por 10^{23} partículas. El nivel fundamental del sistema esta formado 3 microestados de energía 0. El nivel 10 esta formado por 100 microestados cuya energía es de $10k$ Joules (siendo k la constante de Boltzmann) A la temperatura de 10 K, la probabilidad de encontrar el sistema en cada uno de los microestados fundamentales es de 10^{-4} . ¿Cuál será la probabilidad de encontrar al sistema en el nivel 10?



Sabiendo la degeneración (100) y que el valor de Q a la T de interés puede obtenerse a partir de la probabilidad del estado fundamental, queda:

$$p_{\text{nivel},10} = \frac{g_{10} e^{-\frac{\epsilon_{10}}{kT}}}{Q} = \frac{100 e^{-\frac{10k}{10k}}}{10^4} = \frac{1}{100e}$$

3. Suponiendo que una muestra de monóxido de carbono está en equilibrio térmico a $T=298\text{K}$ y sabiendo que la constante rotacional vale 1.931 cm^{-1} , calcula:
- La proporción de moléculas en el nivel rotacional $J=5$
 - El estado y el nivel rotacional más probable.

Probabilidad de ocupación de un nivel n:
$$p_n = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{q}$$

En este caso la función de partición es la rotacional. Usando la aproximación de alta temperatura queda:

$$q = \frac{kT}{\sigma hB} = \frac{kT}{\sigma hc\bar{B}}$$

Sustituyendo datos a $T=298\text{ K}$ queda: $q = 107.26$

Para el nivel $J=5$ tendremos: $g = 2J + 1 = 11$

$$\varepsilon = hBJ(J + 1) = hc\bar{B}J(J + 1) = 1.151 \cdot 10^{-21} \text{ Joules}$$

Sustituyendo en la primera ecuación:

$$p_n = \frac{g_n \cdot e^{-\frac{\varepsilon_n}{kT}}}{q} = \frac{11 \cdot e^{-\frac{1.151 \cdot 10^{-21}}{4.114 \cdot 10^{-21}}}}{107.26} = 0.0775 = 7.75\%$$

3. Suponiendo que una muestra de monóxido de carbono está en equilibrio térmico a $T=298\text{K}$ y sabiendo que la constante rotacional vale 1.931 cm^{-1} , calcula:

- La proporción de moléculas en el nivel rotacional $J=5$
- El estado y el nivel rotacional más probable.

Probabilidad de ocupación de un nivel J:
$$p_J = \frac{g_J \cdot e^{-\frac{\epsilon_J}{kT}}}{q} = \frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}}}{q}$$

Probabilidad de ocupación de un estado:
$$p_m = \frac{e^{-\frac{\epsilon_m}{kT}}}{q}$$

El estado más probable será siempre el de menor energía ($J=0, M_J=0$)

El nivel más probable hay que calcularlo como $dp/dJ=0$ (máxima probabilidad)

$$\frac{dp_J}{dJ} = \frac{d}{dJ} \left[\frac{(2J+1) \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}}}{q} \right] = 0$$

$$\frac{dp_J}{dJ} = 2 \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} - (2J+1) \cdot (2J+1) \frac{hc\bar{B}}{kT} \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} = 0$$

3. Suponiendo que una muestra de monóxido de carbono está en equilibrio térmico a $T=298\text{K}$ y sabiendo que la constante rotacional vale 1.931 cm^{-1} , calcula:
- La proporción de moléculas en el nivel rotacional $J=5$
 - El estado y el nivel rotacional más probable.

$$\frac{dp_J}{dJ} = 2 \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} - (2J+1) \cdot (2J+1) \frac{hc\bar{B}}{kT} \cdot e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} = 0$$

$$e^{-\frac{hc\bar{B}J(J+1)}{kT}} \left[2 - (2J+1)^2 \frac{hc\bar{B}}{kT} \right] = 0$$

Para que se anule a J diferente de infinito, ha de ser nulo el corchete:

$$\left[2 - (2J+1)^2 \frac{hc\bar{B}}{kT} \right] = 0$$

Y despejando J :

$$J_{\max} = \left(\frac{kT}{2hc\bar{B}} \right)^{1/2} - \frac{1}{2}$$

En nuestro caso, tomando el entero más próximo: $J_{\max} = 6.8 \approx 7$

4. Indique, justificando brevemente su respuesta, si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas.

- a) La energía de los diferentes microestados de un sistema macroscópico dependen de la temperatura del sistema.
- b) Para una molécula con sólo dos niveles electrónicos posibles (el fundamental no degenerado y el excitado triplemente degenerado) se obtiene un valor de la función de partición electrónica de 1 para $T=0$ y de 2 para $T \rightarrow \infty$.
- c) Para un sistema formado por 10^{20} partículas iguales e indistinguibles, con 10^{20} estados moleculares accesibles, se puede utilizar la expresión $Q=q^N/N!$ para calcular la función de partición del sistema.
- d) Para una molécula con un estado nuclear, uno electrónico, seis traslacionales, cuatro rotacionales y cuatro vibracionales el número total de estados moleculares será 16.

- a) Falso
b) Falso
c) Falso
d) Falso

5. ¿Cuál es la respuesta correcta?

Se tiene un sistema formado por 10^{20} partículas distinguibles no interactuantes donde cada partícula puede estar en un nivel de energía n con una energía $E(n)=Cn^2$, donde C es una constante con unidades de energía, una degeneración $g=(n^2+2)$ y donde n puede ser cualquier número entero entre cero e infinito. Cuanto vale la función de partición molecular a una temperatura de 0 K.

- a) 0 b) 1 c) 2 d) $1/(10^{20})!$

La c)

6. Teniendo en cuenta:

Que para el cálculo de la función de partición vibracional hacemos uso del modelo de oscilador armónico y resolvemos el sumatorio haciendo uso de una serie matemática.

Que para el cálculo de la función de partición rotacional hacemos uso del modelo de rotor rígido y resolvemos el sumatorio con el uso de una integral.

a) q_v y q_r son más exactas a medida que aumenta la temperatura

b) q_v es más exacta a medida que aumenta T y q_r es más exacta a medida que disminuye T .

c) q_r es más exacta a medida que aumenta T y q_v es más exacta a medida que disminuye T .

d) q_v y q_r son más exactas a medida que disminuye la temperatura

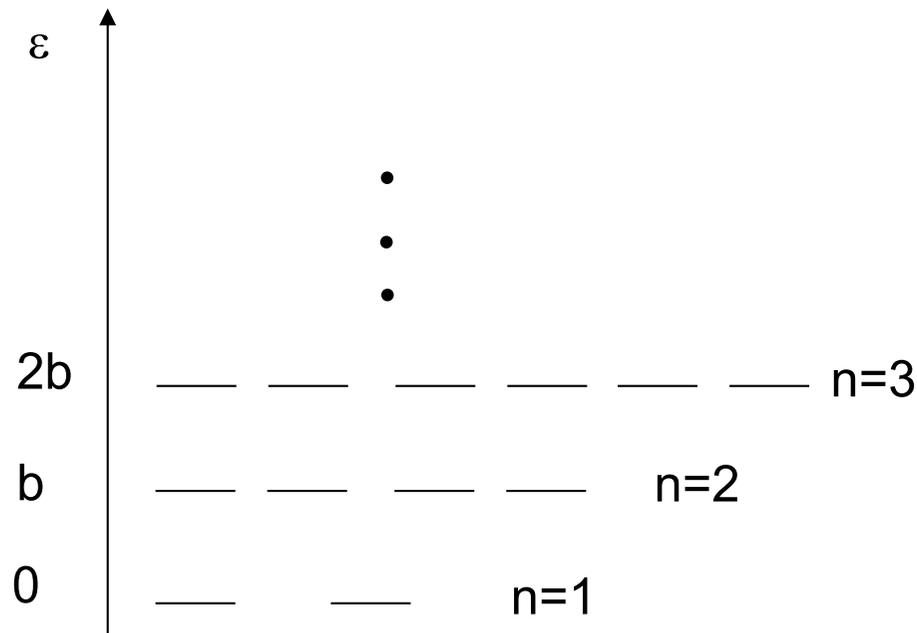
La c)

7.- Un sistema está formado por N partículas idénticas e independientes, cuyos niveles de energía dependen del número cuántico n de la forma $\varepsilon = b(n-1)$, donde b es una constante positiva con dimensiones de energía. Sabiendo que n toma valores enteros positivos (1, 2, 3,) y que la degeneración de los niveles es $2n$:

Obtener la expresión de la función de partición de las partículas. ¿Cuál es el valor a $T=0$ K?. (Nota: para resolver este apartado puedes seguir los pasos empleados para deducir la función de partición traslacional)

A partir del resultado anterior, obtén una expresión aproximada de la función de partición para temperaturas altas. ¿Cuál es el valor si $kT=1000b$?.

Obtén una expresión para la energía interna molar del sistema en el límite de altas temperaturas



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

$$q = \sum_{\text{estados}} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum_{\text{niveles}} g_j \cdot e^{-\frac{\varepsilon_j}{kT}}$$

$$q = \sum_i g_i \cdot e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \sum_{n=1}^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{b(n-1)}{kT}} = 2 \cdot e^0 + 4 \cdot e^{-\frac{b}{kT}} + 6 \cdot e^{-\frac{2b}{kT}} + \dots$$

$$q = \sum_{n=1}^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{b(n-1)}{kT}} = 2 \cdot e^0 + 4 \cdot e^{-\frac{b}{kT}} + 6 \cdot e^{-\frac{2b}{kT}} + \dots$$

Si $T=0$ $q = 2 + 4 \cdot e^{-\infty} + 6 \cdot e^{-\infty} + \dots = 2$

Si $T \gg b/k$ $q \approx \int_{n=1}^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{b(n-1)}{kT}} dn$

$$q \approx \int_{n=1}^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{b(n-1)}{kT}} dn \approx \int_0^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{b(n-1)}{kT}} dn = e^{\frac{b}{kT}} \int_0^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{bn}{kT}} dn$$

$$q \approx 1 \cdot \int_0^{\infty} 2n \cdot e^{-\frac{bn}{kT}} dn = 2 \int_0^{\infty} n \cdot e^{-\frac{bn}{kT}} dn$$

$$q \approx 2 \int_0^{\infty} n \cdot e^{-\frac{bn}{kT}} dn \quad \left\{ \begin{array}{l} u = n \quad du = dn \\ dv = e^{-\frac{bn}{kT}} dn \quad v = \left(-\frac{kT}{b} \right) e^{-\frac{bn}{kT}} \end{array} \right.$$

$$= 2 \left[n \cdot \left(-\frac{kT}{b} \right) e^{-\frac{bn}{kT}} \right]_0^{\infty} - 2 \int_0^{\infty} \left(-\frac{kT}{b} \right) e^{-\frac{bn}{kT}} dn$$

$$= 0 - 2 \left[\left(\frac{kT}{b} \right)^2 e^{-\frac{bn}{kT}} \right]_0^{\infty}$$

$$q \approx 2 \int_0^{\infty} n \cdot e^{-\frac{bn}{kT}} dn = 2 \left(\frac{kT}{b} \right)^2$$

Si $kT = 1000b$ $q = 2 \left(\frac{kT}{b} \right)^2 = 2(1000)^2 = 2 \cdot 10^6$

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

Si $Q = q^N / N!$, entonces queda.....

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V$$

Sustituyendo q por la expresión encontrada a altas T :

$$U = NkT^2 \left(\frac{d \ln 2 \left(\frac{kT}{b} \right)^2}{dT} \right)$$

Y realizando la derivación

$$U = NkT^2 \frac{2}{T} = 2NkT$$

La magnitud molar la encontramos tomando $N = N_A$

$$U_m = 2N_A kT = 2RT$$