

Tema 1. Termodinámica Estadística

Parte I: Fundamentos

1. Introducción a la Termodinámica Estadística
2. Estados de un Sistema. Relación entre las Propiedades Macroscópicas y Microscópicas de un Sistema.
3. Funciones Termodinámicas en el Colectivo Canónico.
4. Propiedades e interpretación de la Función de Partición Canónica.

Parte II: Sistemas de Partículas Independientes

5. Función de Partición en Sistemas de Partículas no Interactuantes.
6. Función de Partición Molecular.
7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal.

Tema 1. Termodinámica Estadística

Bibliografía

- **Tuñón & Silla** 'Química Molecular Estadística' (Temas 1-3)
- **Levine** 'Fisicoquímica' (Tema 22, vol. 2) 4ª Ed.
- **Atkins** 'Química Física' (Temas 19 y20) 6ª Ed.
- **McQuarrie & Simons** 'Physical Chemistry'
- **Engeld & Reid** 'Química Física'
- **Apuntes en** www.uv.es/tunon y www.uv.es/pascualj

1. Introducción

*Descripción
microscópica*

18g H₂O
300 K
1atm

*Descripción
macroscópica*

**Mecánica
Clásica
Cuántica**

Mecánica Estadística

Termodinámica

Magnitudes

Pesos moleculares
Energías
Geometrías moleculares
Fuerzas intermoleculares
Fuerzas intramoleculares
Velocidades, posiciones, Ψ

Magnitudes

Energía Interna
Entropía
Capacidad calorífica
Tensión superficial
Viscosidad
...

1. Introducción

Fundamentos Mecánica Estadística

Punto Partida
Mecánica



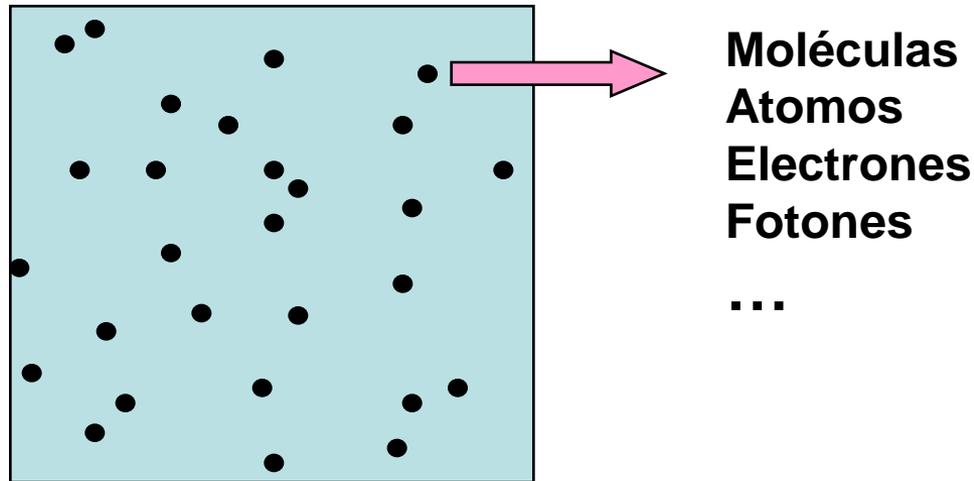
Punto Llegada
Termodinámica

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.

2. Estados de un Sistema

Un Sistema Macroscópico esta formado por un gran número (N) de partículas microscópicas



El Estado del Sistema se puede especificar de dos formas

- *Estado macroscópico o **Macroestado***
- *Estado microscópico o **Microestado***

2. Estados de un Sistema

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

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

Gas real

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

2. Estados de un Sistema

Microestado en Mecánica Clásica

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

$$x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N$$

$$v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}, \dots, v_{xN}, v_{yN}, v_{zN}$$

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

- La **energía de un microestado**

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

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**.

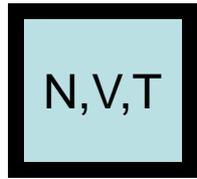
- Para un sistema formado por N partículas y volumen V , los **posibles microestados** se obtienen resolviendo la **ecuación de Schrödinger**.

- La **energía de un microestado** j

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

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?



macroestado: 3 variables

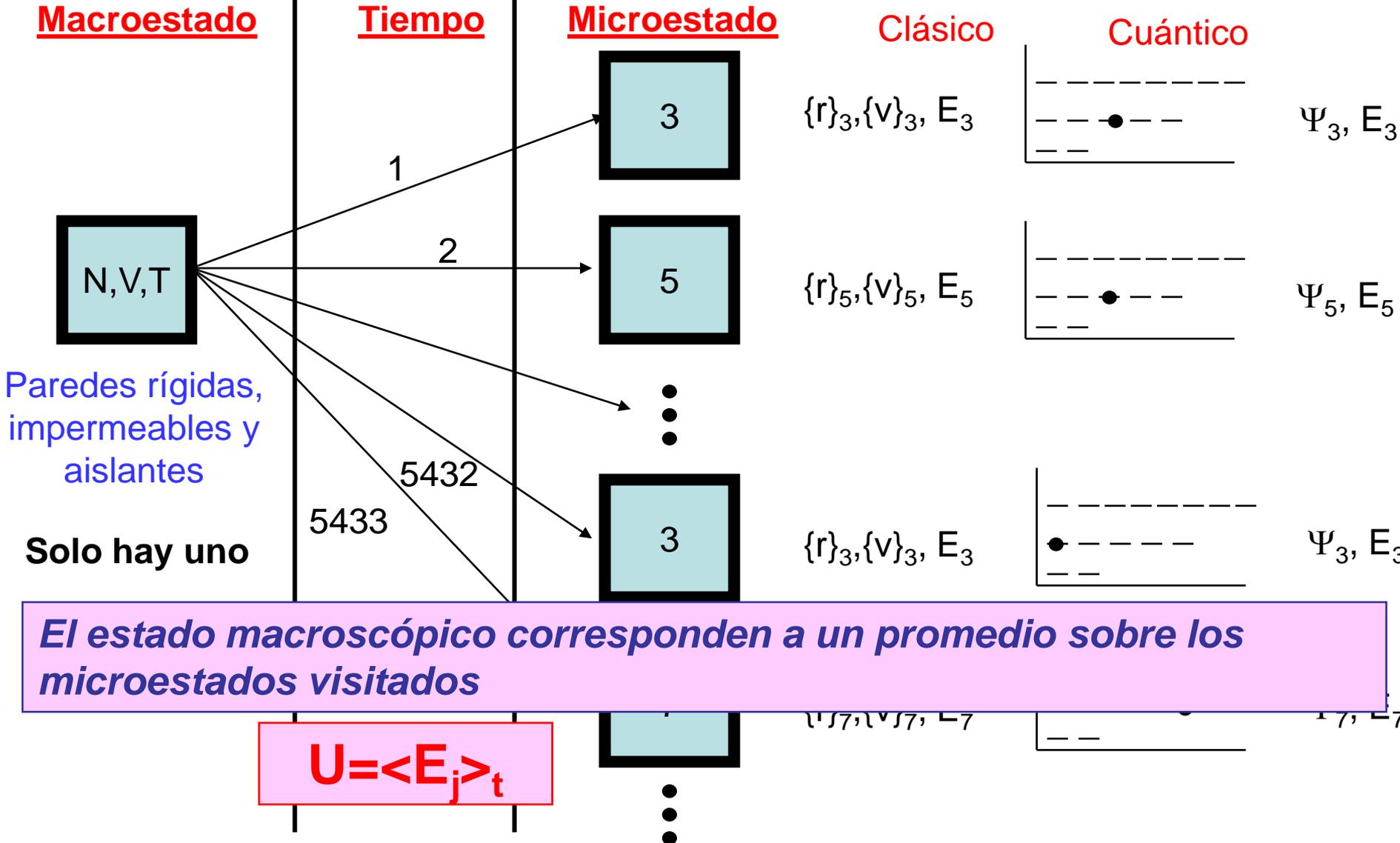
*microestado: 4N (cuántico) o
6N (clásico)*

Sistema formado por **N** moléculas en volumen **V** y en baño a temperatura **T**

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

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?

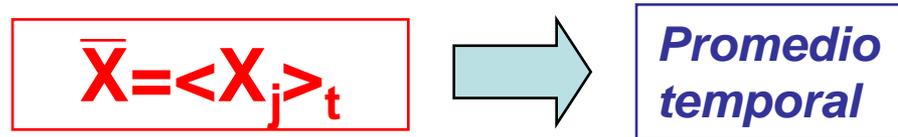


El estado macroscópico corresponden a un promedio sobre los microestados visitados

2. Estados de un Sistema

¿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



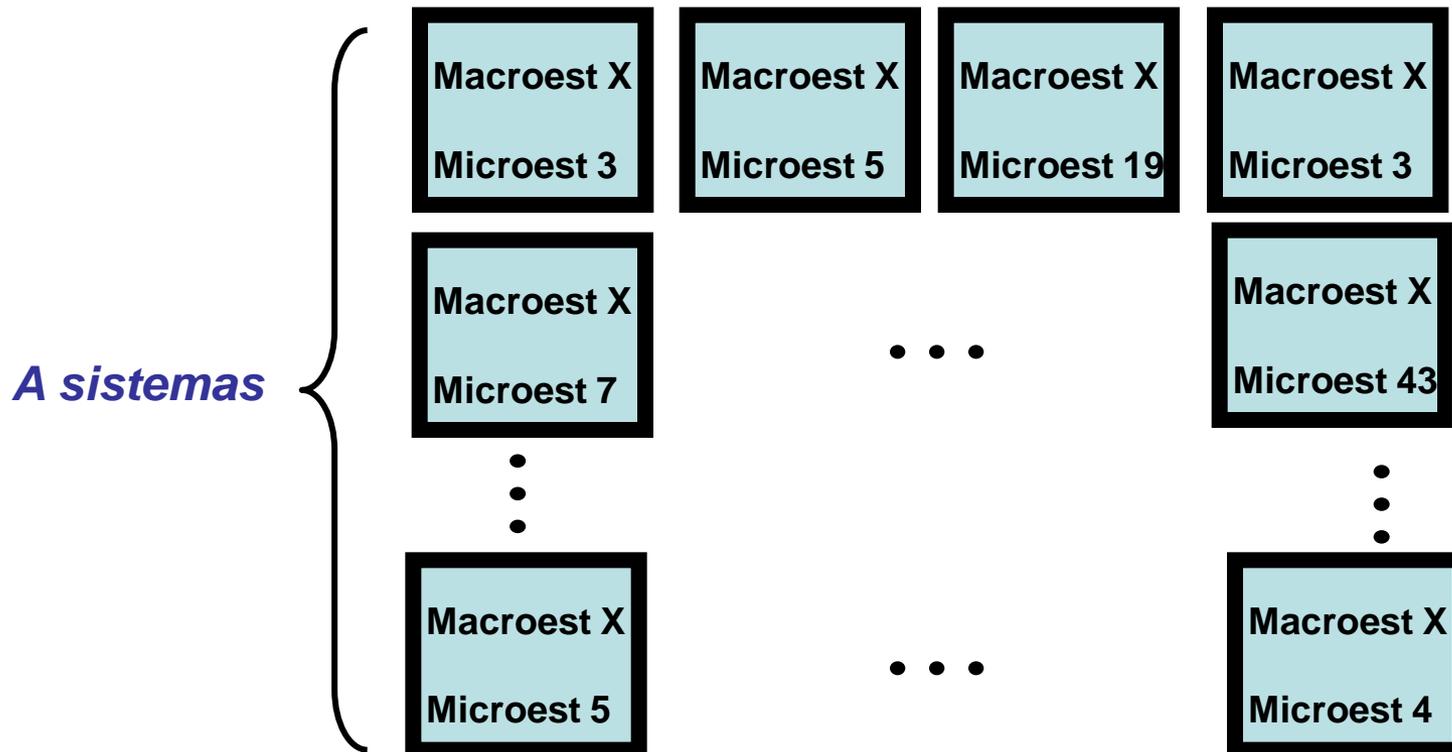
Problemas

- 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. Estados de un Sistema

¿Podemos evitar el promedio temporal? → Colectivo

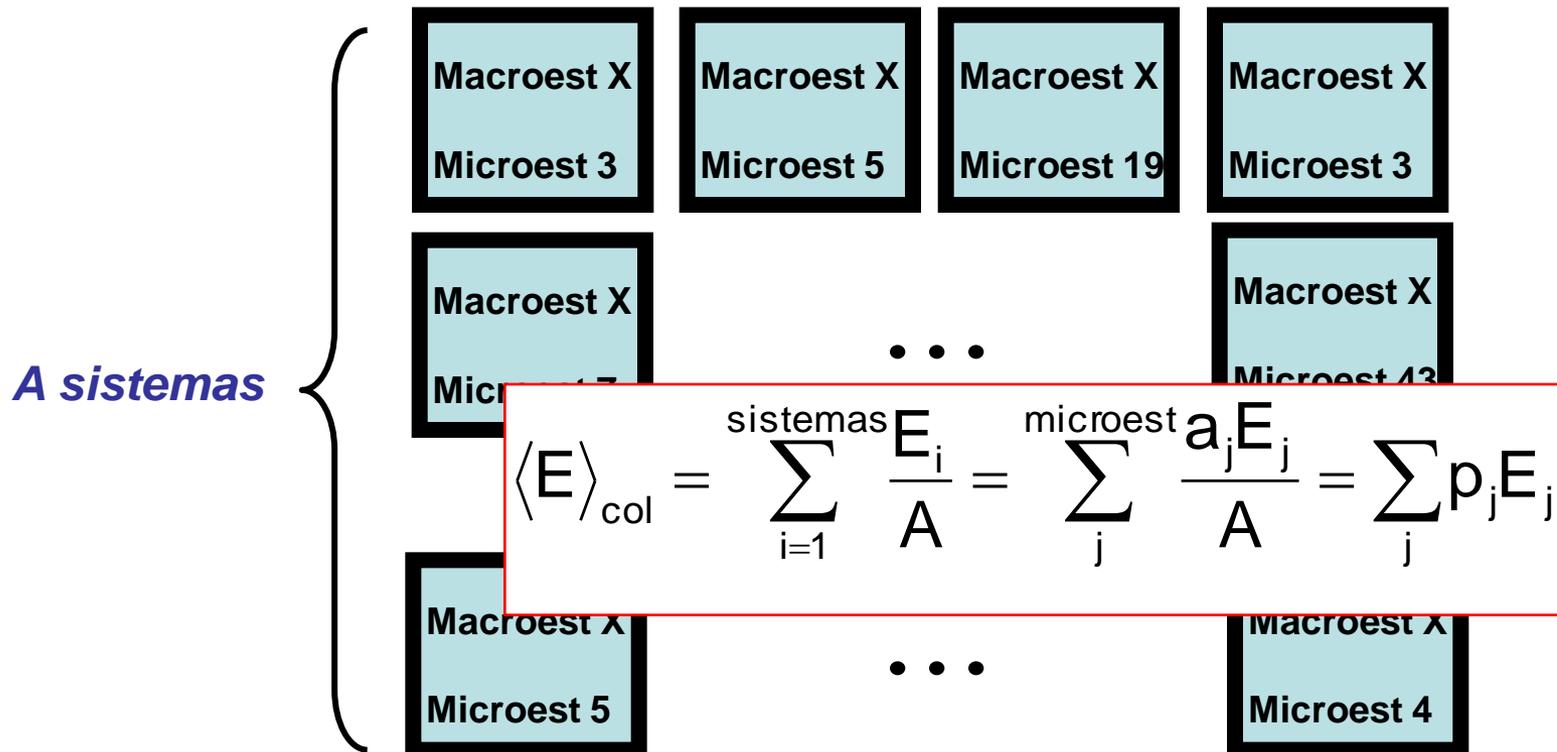
- Conjunto de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo macroestado pero congeladas en diferentes microestados
- El número de veces que aparece un microestado es proporcional al tiempo que el sistema pasa en de ese microestado



2. Estados de un Sistema

¿Podemos evitar el promedio temporal? \Rightarrow Colectivo

- Conjunto de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo macroestado pero congeladas en diferentes microestados
- El número de veces que aparece un microestado es proporcional al tiempo que el sistema pasa en de ese microestado



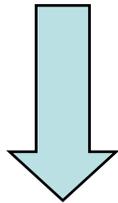
2. Estados de un Sistema

Hipótesis Ergódica

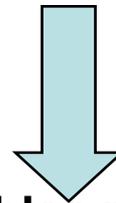
- Si suponemos que el proceso de medida es muy largo comparado con el tiempo que el sistema tarda en pasar de un microestado a otro, el sistema visitará durante la medida todos los microestados posibles y entonces *el promedio temporal coincidirá con el promedio sobre el colectivo*

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

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



Variables macroscópicas

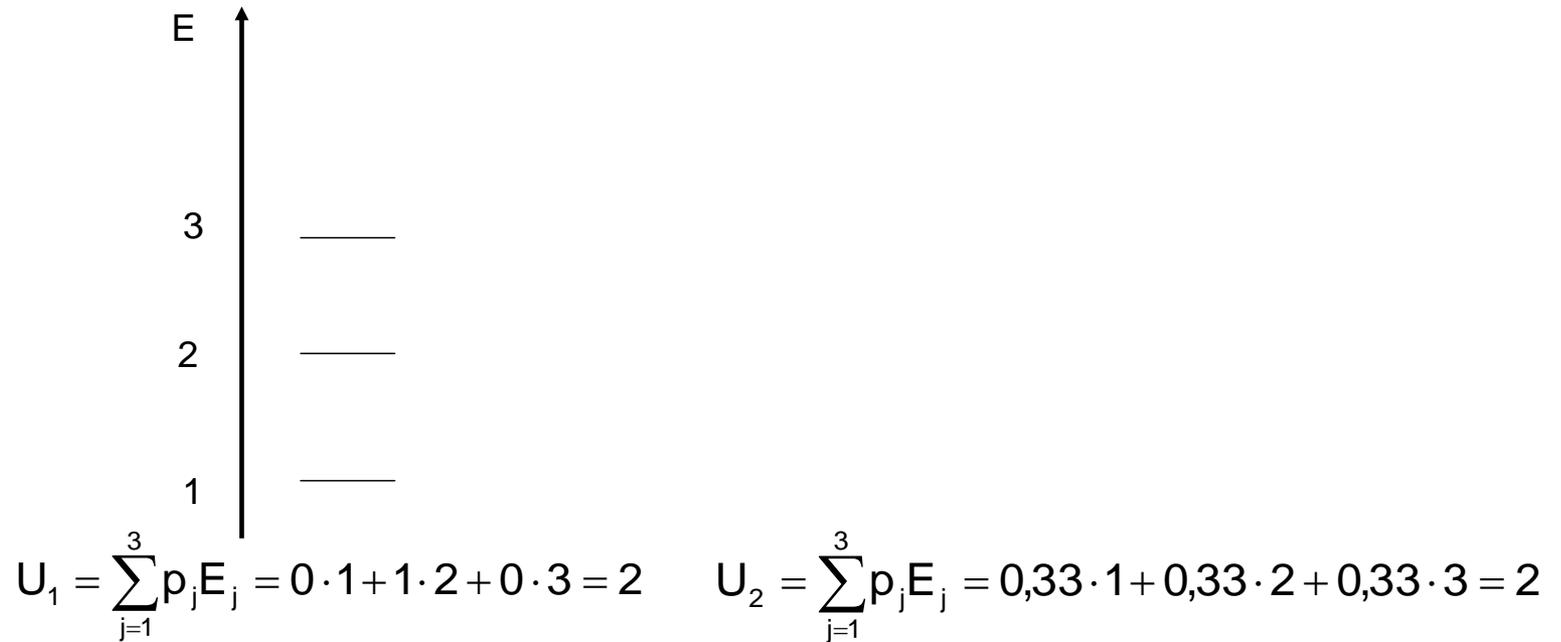


Variables microscópicas

2. Estados de un Sistema

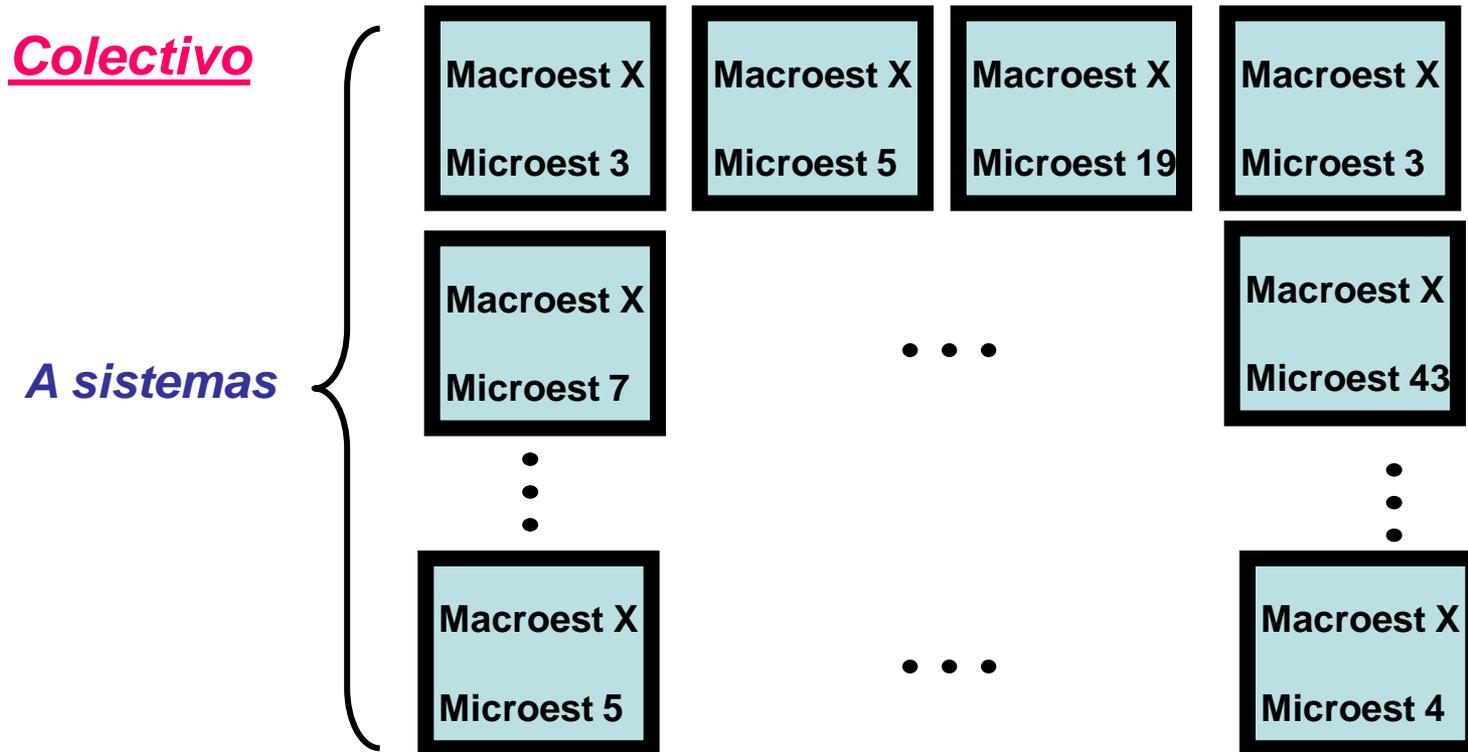
¿Podemos calcular otras propiedades?

- Supongamos un sistema con tres posibles microestados



$$S_1 < S_2$$

2. Estados de un Sistema



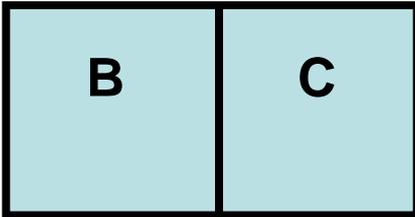
a_1 sistemas en el microestado 1
 a_2 sistemas en el microestado 2
 \vdots
 a_n sistemas en el microestado n

$$W_{\text{col}} = \frac{A!}{a_1! a_2! \dots a_n!} = \frac{A!}{\prod_{j=1}^n a_j!}$$

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre entropía y desorden?

- Supongamos un sistema formado por dos partes independientes



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

$$W_{BC} = W_B \cdot W_C$$

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

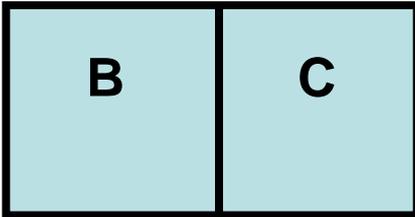
$$W_{\text{col}} = \frac{A!}{a_1! a_2! \dots a_n!} = \frac{A!}{\prod_{j=1}^n a_j!}$$

$$S_{\text{col}} = k \cdot \ln W$$

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre entropía y desorden?

- Supongamos un sistema formado por dos partes independientes



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

$$W_{BC} = W_B \cdot W_C$$

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

$$W_{\text{col}} = \frac{A!}{a_1! a_2! \dots a_n!} = \frac{A!}{\prod_{j=1}^n a_j!}$$

$$S_{\text{col}} = k \cdot \ln W$$

$$S_{\text{col}} = kA \ln A - k \sum_j a_j \ln a_j$$

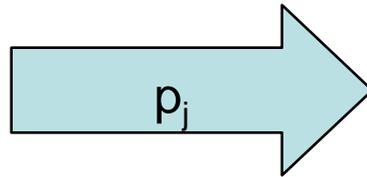
$$S = \frac{S_{\text{col}}}{A} = -k \sum_j p_j \ln p_j$$

2. Estados de un Sistema

Microestados

Clásico $\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$

Cuántico Ψ_j, E_j



Macroestado

$$U = \sum_j p_j E_j$$

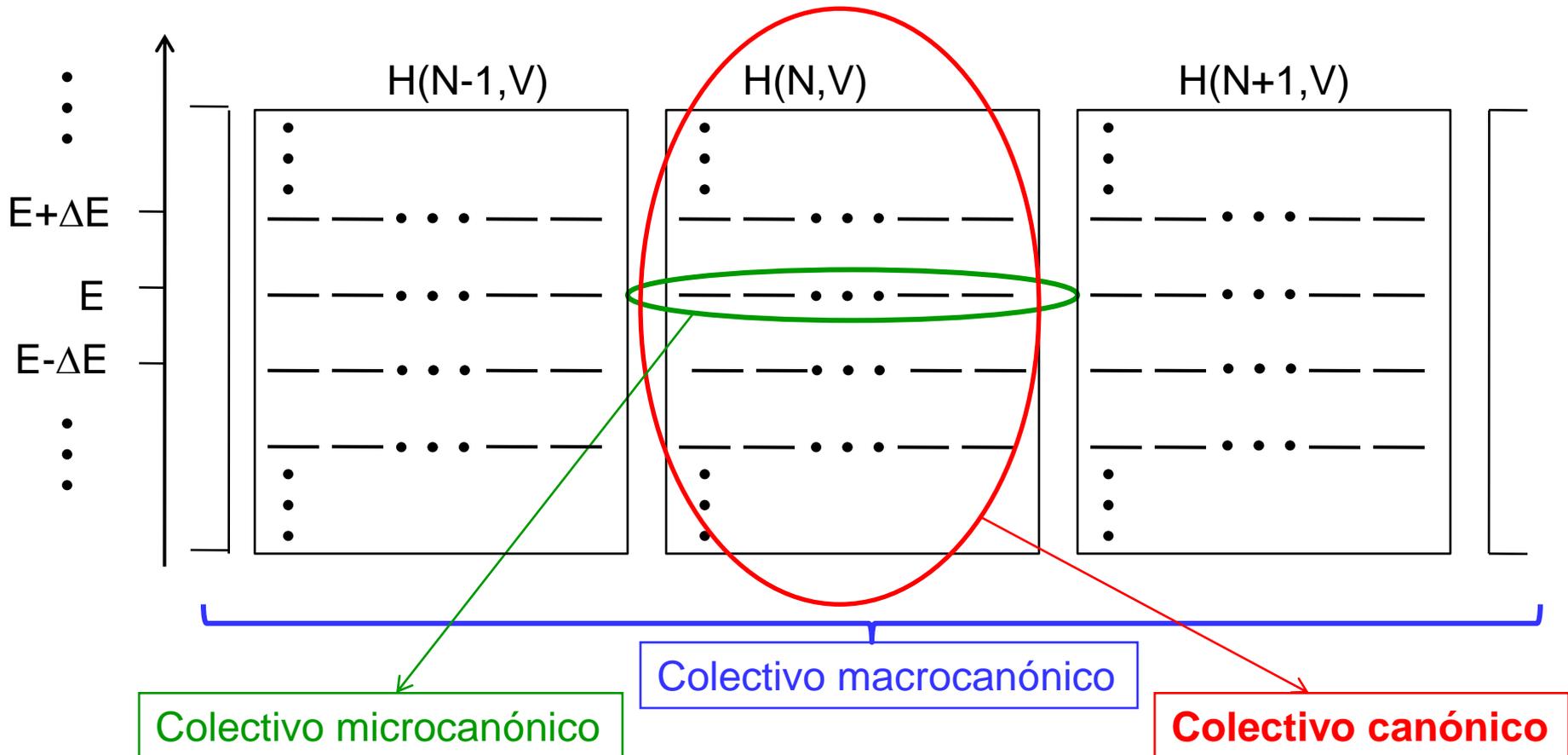
$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j$$

Otras propiedades termodinámicas

2. Estados de un Sistema

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 μ, V, T



2. Estados de un Sistema

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*
- *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 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. Estados de un Sistema

Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

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

Energy level diagram with three levels: E_i , E_j , and E_k .

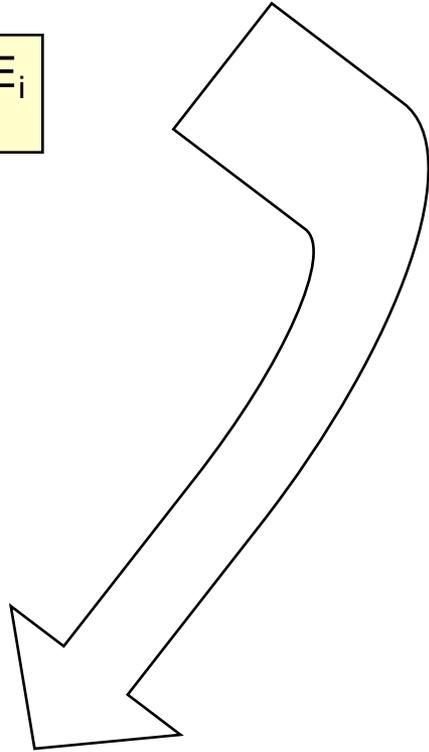
$$\frac{p_k}{p_j} = f(E_j - E_k) \quad \frac{p_j}{p_i} = f(E_i - E_j) \quad \frac{p_k}{p_i} = f(E_i - E_k)$$

$$\frac{p_k}{p_i} = \frac{p_j}{p_i} \frac{p_k}{p_j} \quad \longrightarrow \quad \left. \begin{array}{l} f(E_i - E_k) = f(E_i - E_j) f(E_j - E_k) \\ (E_i - E_k) = (E_i - E_j) + (E_j - E_k) \end{array} \right\} \begin{array}{l} f(x + y) = f(x) \cdot f(y) \\ e^{\beta(x+y)} = e^{\beta x} \cdot e^{\beta y} \end{array}$$

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

2. Estados de un Sistema

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



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

Normalización

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

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

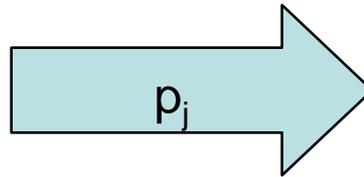
Función de Partición Canónica

2. Estados de un Sistema

Microestados

Clásico $\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$

Cuántico Ψ_j, E_j



Macroestado

$$U = \sum_j p_j E_j$$

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

Otras propiedades termodinámicas

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

3. Funciones Termodinámicas en Colectivo Canónico

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

$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \ln \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \Rightarrow S = \beta k U + k \ln Q$$
$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$A = U - TS \Rightarrow S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T} \Rightarrow A = -kT \ln Q$$

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

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

3. Funciones Termodinámicas en Colectivo Canónico

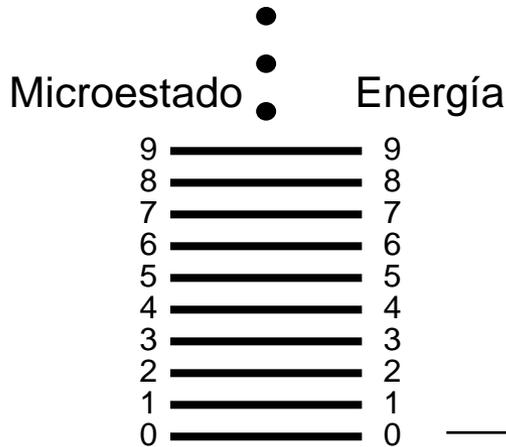
$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

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

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

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

4. Función de Partición Canónica



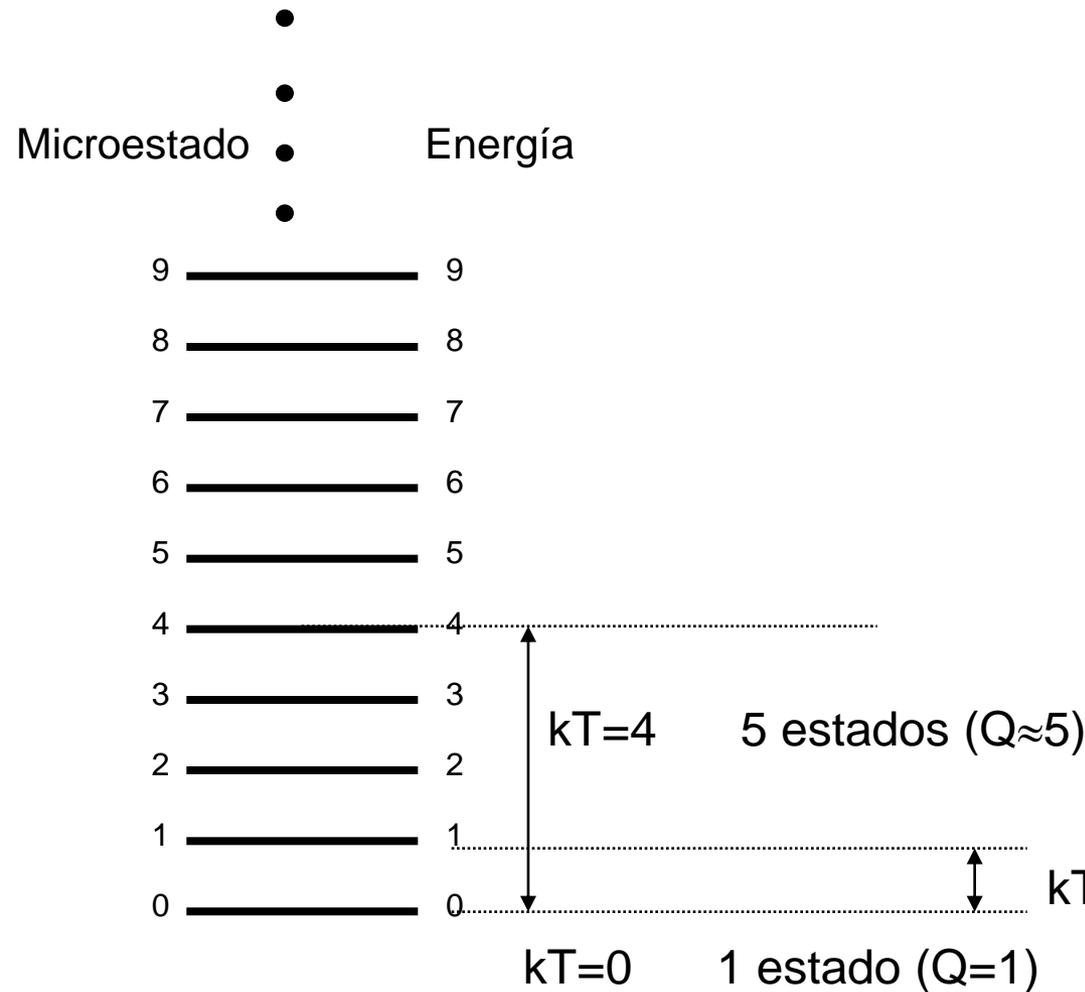
Tomamos como origen de energías el nivel más bajo

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

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

Si $T \rightarrow \infty$ $Q = 1 + \exp(0) + \exp(0) + \dots = 1 + 1 + 1 + \dots = n^{\circ} \text{ total microestados}$

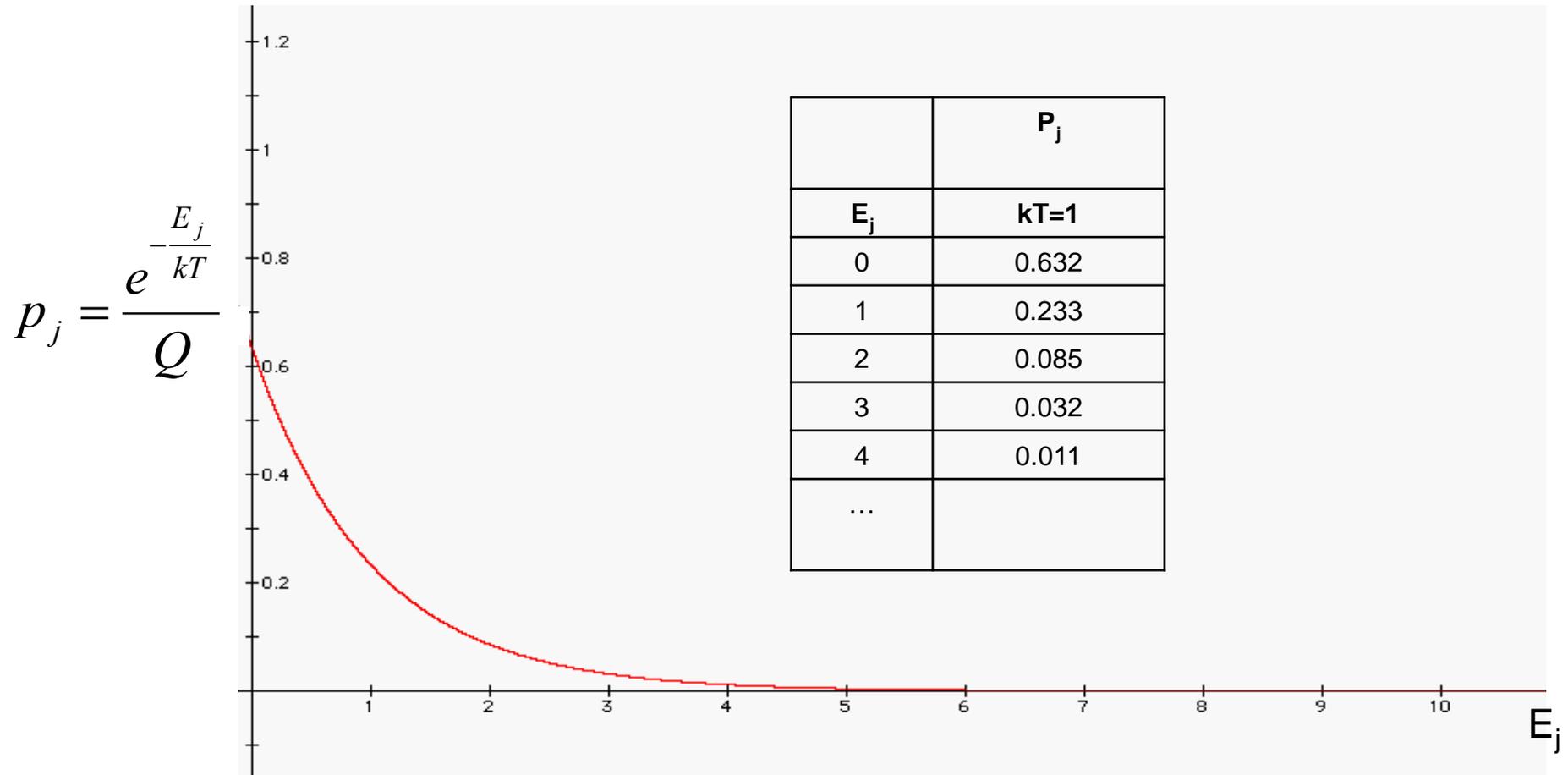
4. Función de Partición Canónica



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	$2.06 \cdot 10^{-9}$	$6.73 \cdot 10^{-3}$
...		
$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$	1.582	4.521

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

4. Función de Partición Canónica



- 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 $E \rightarrow \infty$

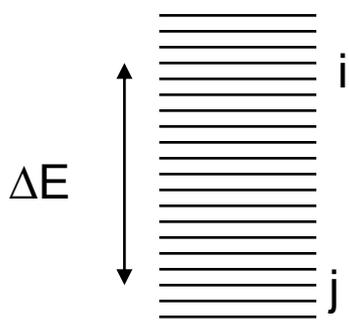
4. Función de Partición Canónica

Dependencia con T

- **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**

4. Función de Partición Canónica

Distribución de Boltzmann



$$\left. \begin{aligned} p_i &= \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} \\ p_j &= \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q} \end{aligned} \right\}$$

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

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

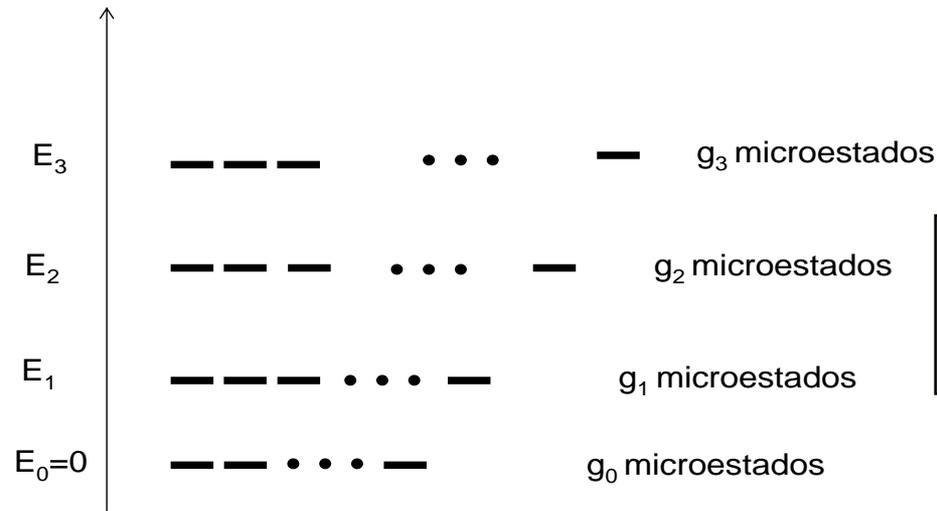
- Es más probable el microestado de menor energía

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

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

4. Función de Partición Canónica

Supongamos un sistema con microestados degenerados en *niveles*



$$Q = \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \sum_i^{\text{niveles}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

• 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*

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

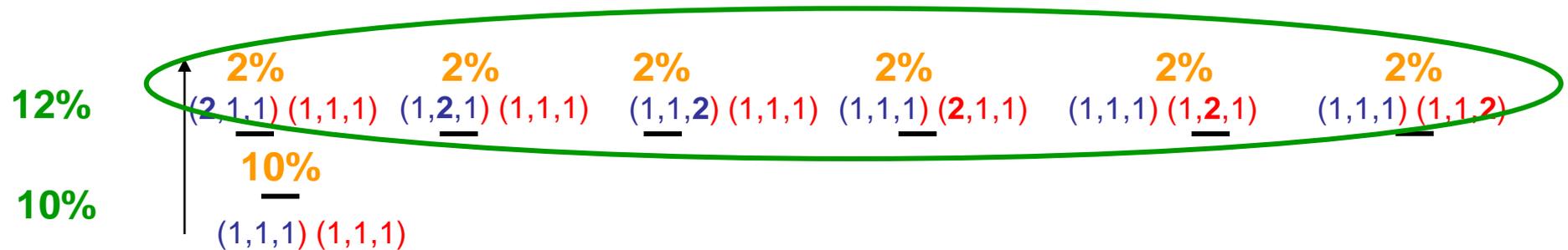
4. Función de Partición Canónica

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

Probabilidad de que el sistema este en un nivel de energía determinado

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

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

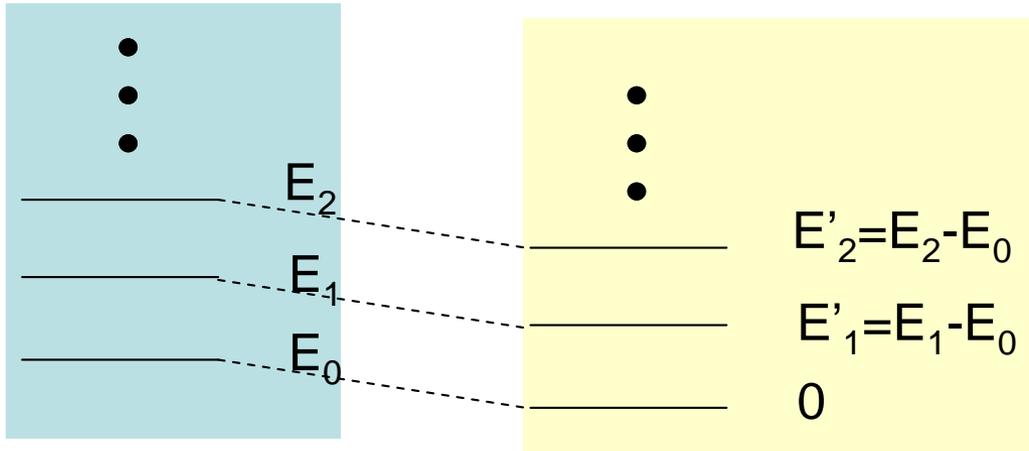


$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{6e^{-\frac{E_2}{kT}}}{1e^{-\frac{E_1}{kT}}} = 6e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

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

4. Función de Partición Canónica

Dependencia con el Origen de Energías



$$Q = e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots$$

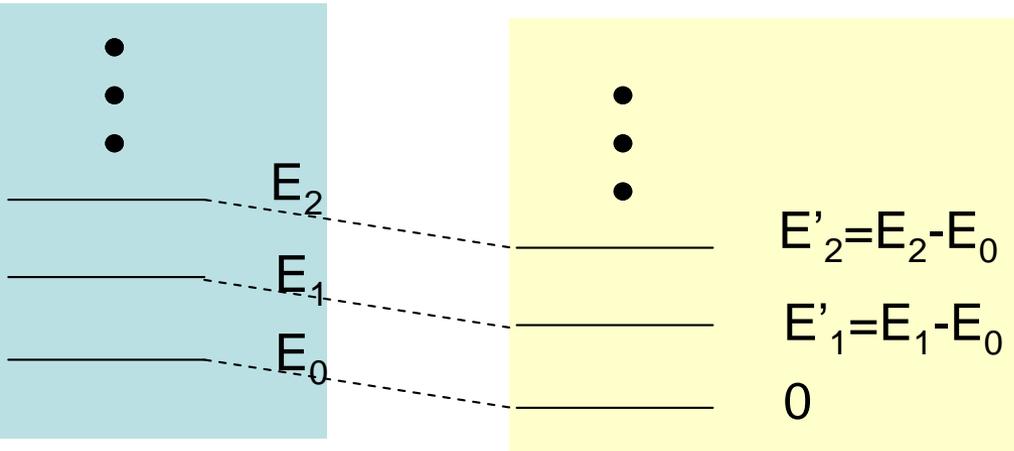
$$Q' = e^{-\beta 0} + e^{-\beta E'_1} + e^{-\beta E'_2} + \dots = 1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)} + e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots$$

$$= e^{-\beta E_0} Q$$

$$p_j' = \frac{e^{-\beta E'_j}}{Q'} = \frac{e^{-\beta(E_j - E_0)}}{Q'} = \frac{e^{-\beta E_j} \cancel{e^{-\beta E_0}}}{\cancel{e^{-\beta E_0}} Q} = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = p_j$$

4. Función de Partición Canónica

Dependencia con el Origen de Energías



$$p_j = p'_j \quad S = S'$$

$$U \neq U'$$

$$U - U(0) = U' - U'(0)$$

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

$$A = -kT \ln Q$$

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

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

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

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

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

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

4. Función de Partición Canónica

Interpretación de calor y trabajo

$$dU = \delta w_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}}$$

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

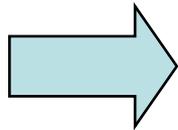
$$dU = \sum_j p_j dE_j + \sum_j E_j dp_j$$

$$dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV + \left(\frac{\partial E_j}{\partial N} \right)_V dN$$

- Supongamos un sistema que evoluciona reversiblemente a N, V ctes

$$dU = \delta Q_{\text{rev}}$$

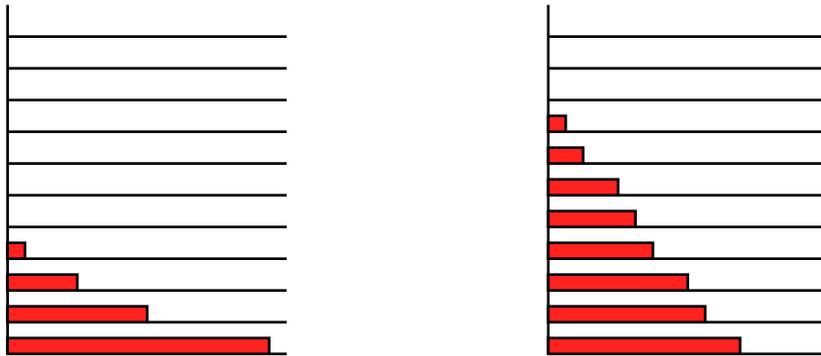
$$dU = \sum_j E_j dp_j$$



$$\delta Q_{\text{rev}} = \sum_j E_j dp_j$$

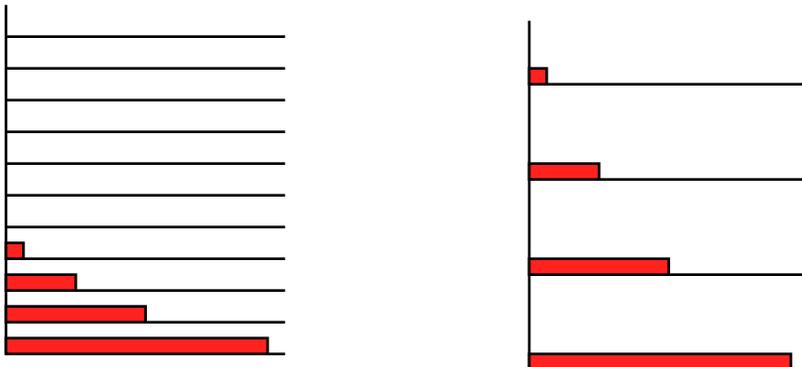
$$\delta w_{\text{rev}} = \sum_j p_j dE_j$$

4. Función de Partición Canónica



$$U = \sum_j p_j E_j$$

Microestados (arrow pointing to p_j)
Cambia (arrow pointing to p_j)
No cambia (arrow pointing to E_j)



$$U = \sum_j p_j E_j$$

Microestados (arrow pointing to E_j)
Cambia (arrow pointing to E_j)
No cambia (arrow pointing to p_j)

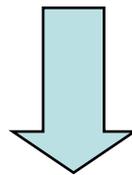
5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

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

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

Partículas Independientes

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



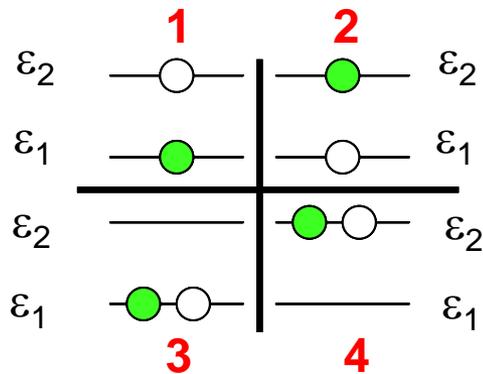
Partículas Independientes y distinguibles

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

2 Partículas distinguibles iguales con dos posibles estados (ϵ_1 y ϵ_2)

Distinguibles



4 microestados posibles para el sistema

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

N Partículas Independientes, distintas y distinguibles

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

N Partículas Independientes, 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_B Partículas Independientes y distinguibles de tipo B, N_C de tipo C

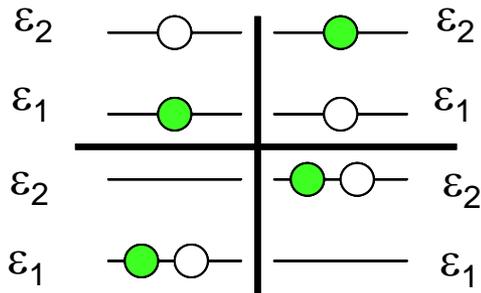
$$\left. \begin{aligned} Q(N, V, T) &= q_B(V, T)^{N_B} q_C(V, T)^{N_C} \\ q_B(V, T) &= \sum_i e^{-\beta\varepsilon_{B,i}} \\ q_C(V, T) &= \sum_i e^{-\beta\varepsilon_{C,i}} \end{aligned} \right\}$$

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Partículas Distinguibles

Partículas Indistinguibles

Distinguibles



Microestados 4

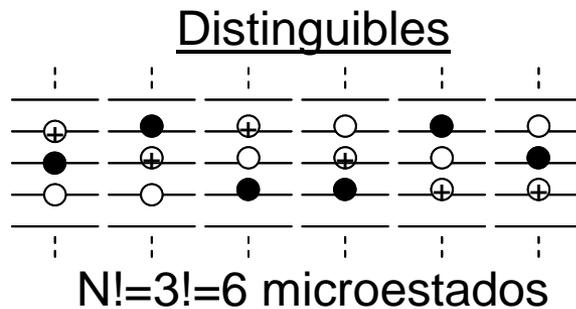
$$Q_{\text{dis}} = \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2 + \varepsilon_2}{kT}} = \left(e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}}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

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

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

5. 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*

=

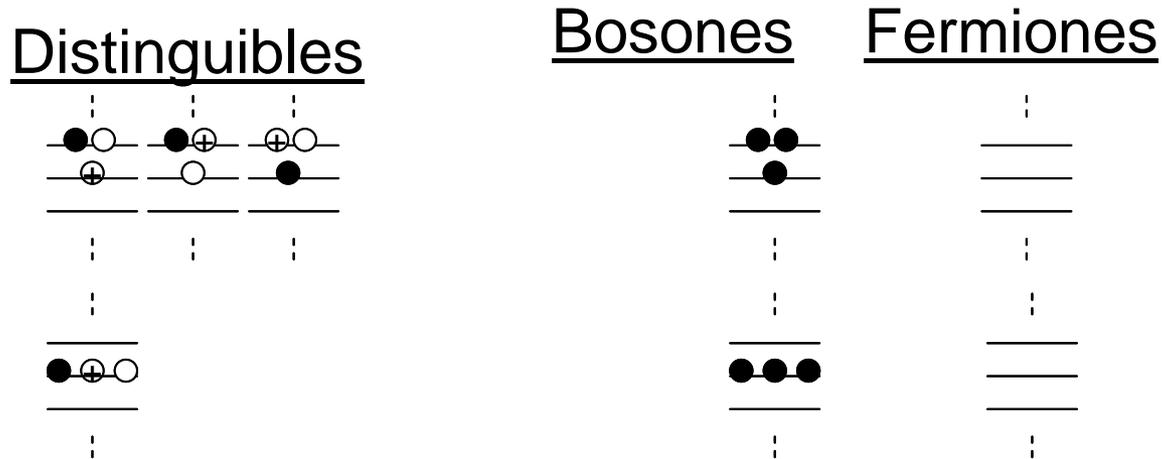
$N!$

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

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

5. 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

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

N_B de tipo B, N_C de tipo C

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

Partículas Indistinguibles

N iguales

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

N_B de tipo B, N_C de tipo C

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Función de Partición del Sistema

$$Q(N, V, T)$$

- 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

$$q(V, T)$$

- 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

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

6. Función de Partición Molecular

Energía de una molécula

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

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

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

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

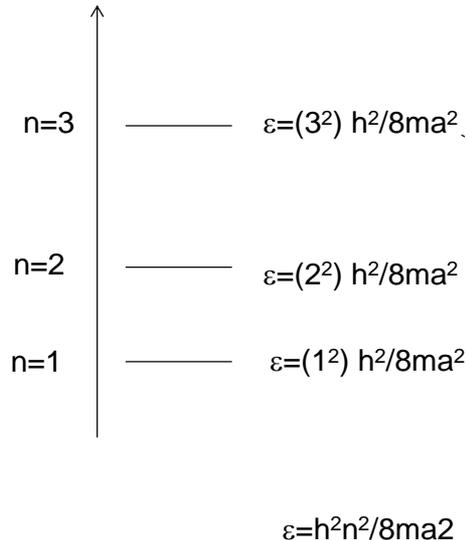
$$q_{\text{tras}}(V, T) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},s}}$$

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

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional



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

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

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

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

Si $T \gg \theta_{\text{tras},x}$ $q_x \rightarrow \infty$

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

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

6. Función de Partición Molecular

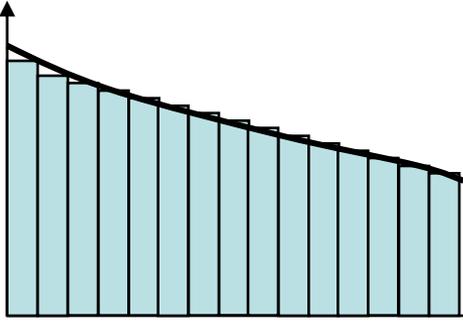
Función de Partición Traslacional

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

$\theta_{\text{tras},x}$ 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**

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

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

(Levine pp 857-858 4ª ed.)

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

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

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

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

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

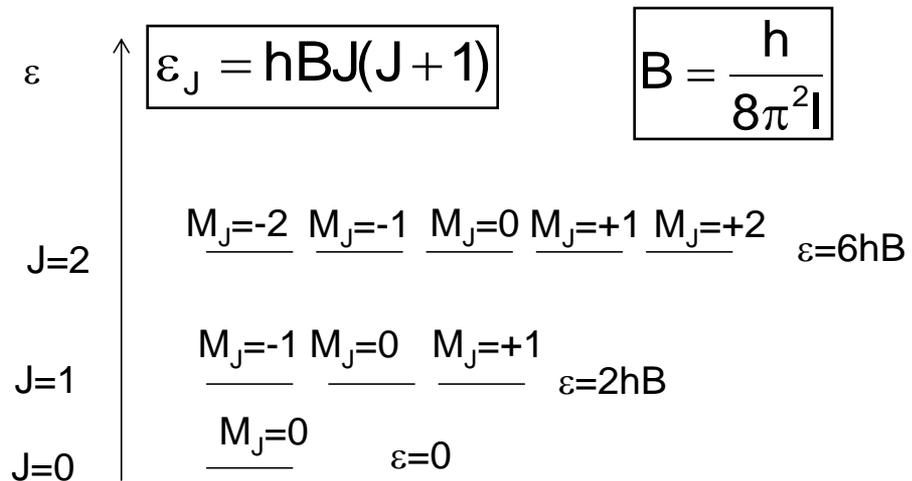
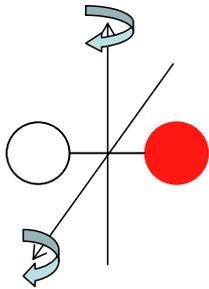
Ej. $^{35}\text{Cl}_2$ $V=1\text{L}$ $T=300\text{K}$ $q_{\text{tras}}=5,71 \cdot 10^{29}$

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional

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

Molécula Diatómica



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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional Molécula Diatómica

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

$$\theta_{\text{rot}} = hB/k = h^2/8\pi^2 kI \quad \text{Temperatura Característica Rotacional}$$

Moléculas	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	³⁵ Cl ₂	I ₂
θ_{rot} (K)	85.35	15.02	2.862	0.350	0.054

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

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

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

6. 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)

6. 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**

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

σ número de simetría = 1, 2

	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	O ₂	³⁵ Cl ₂	Na ₂	I ₂
$\Theta_{\text{rot}}/\text{K}$	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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional

Molécula Poliatómica **Lineal**

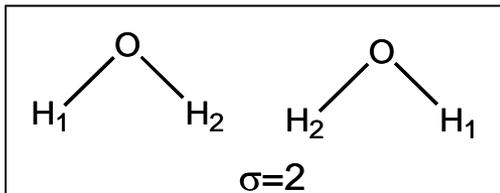
$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} = \frac{kT}{\sigma hB}$$

Molécula Diatómica **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



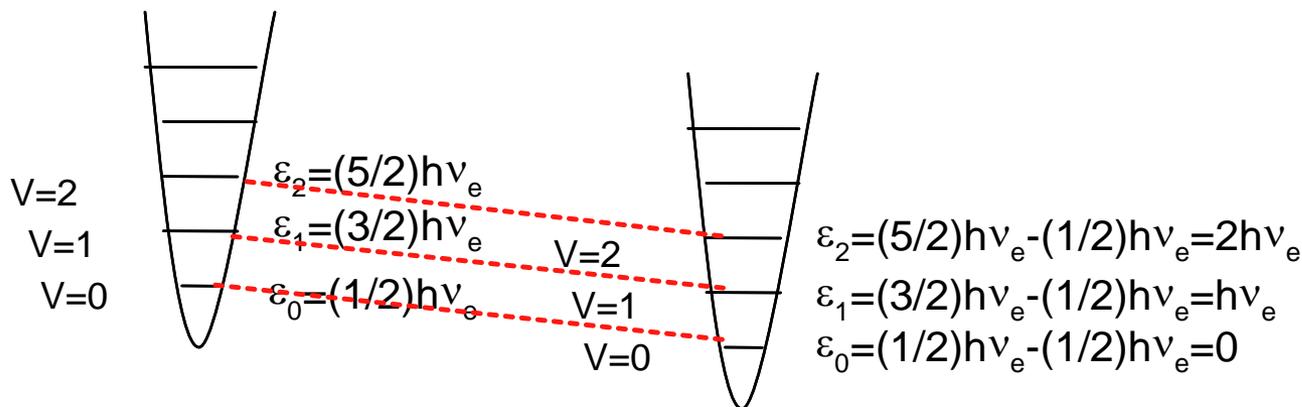
6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Vibracional

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

Molécula Diatómica

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



$$\epsilon_v = v h \nu_e$$

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

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

6. 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 ₂	HCl	N ₂	Cl ₂	I ₂
$\theta_{\text{vib}}(\text{K})$	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** términos de una progresión geométrica de razón $r = \exp(-\theta_{\text{vib}}/T)$ siendo **a** el primero

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

6. Función de Partición Molecular

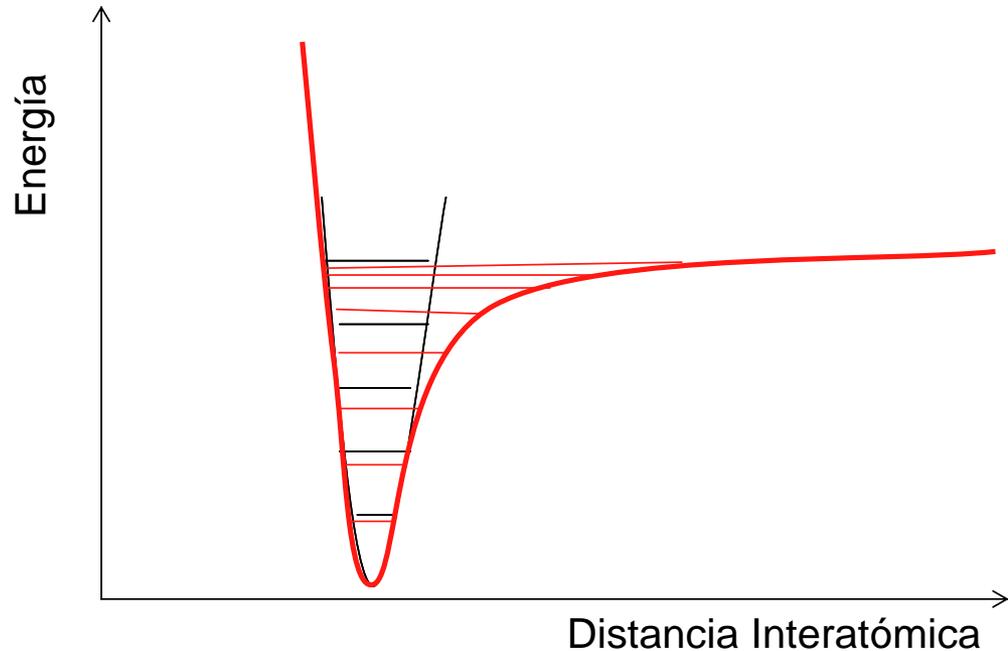
Función de Partición Vibracional

Molécula Diatómica

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

Cl₂ a 300 K $q_{\text{vib}}=1.07$

Limitaciones



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

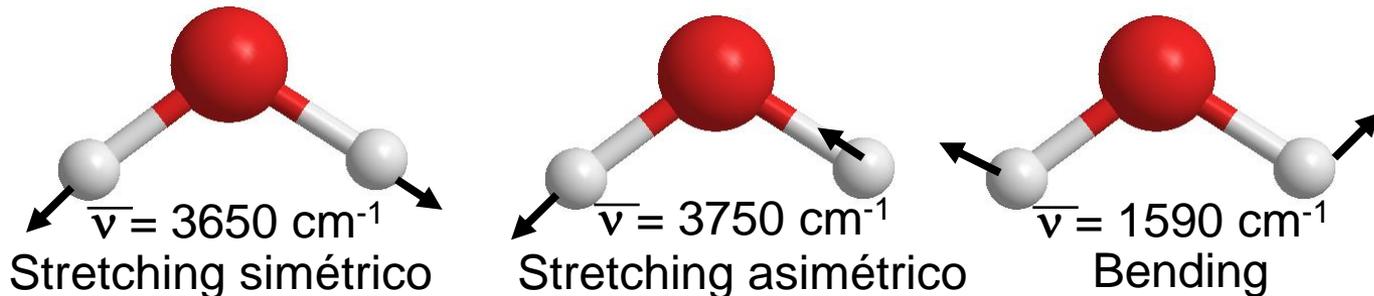
6. Función de Partición Molecular

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.: H₂O $3 \times 3 - 6 = 3$ modos de vibración



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

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

6. 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 $\varepsilon_{\text{ele},i} \gg kT \Rightarrow q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0}$

Átomos

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

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

3P_0	———	$\varepsilon_2 = 0.03 \text{ eV}, g_2 = 1$	$q_{\text{ele}}(T) = \sum_u^{\text{niveles}} g_{\text{ele},u} e^{-\beta \varepsilon_{\text{ele},u}} = g_{\text{ele},0} + g_{\text{ele},1} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},1}}{kT}} + g_{\text{ele},2} e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},2}}{kT}} =$ $= 5 + 3e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},1}}{kT}} + 1e^{-\frac{\varepsilon_{\text{ele},2}}{kT}}$
3P_1	———	$\varepsilon_1 = 0.02 \text{ eV}, g_1 = 3$	
3P_2	———	$\varepsilon_0 = 0, g_0 = 5$	

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Electrónica

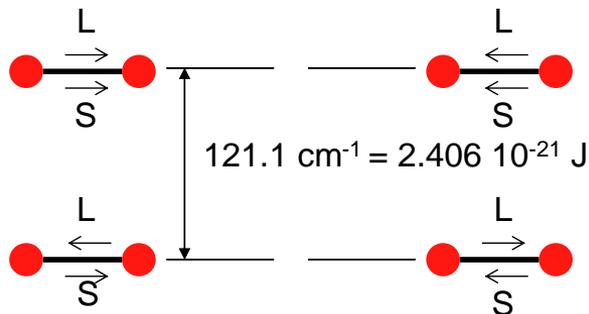
Moléculas

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

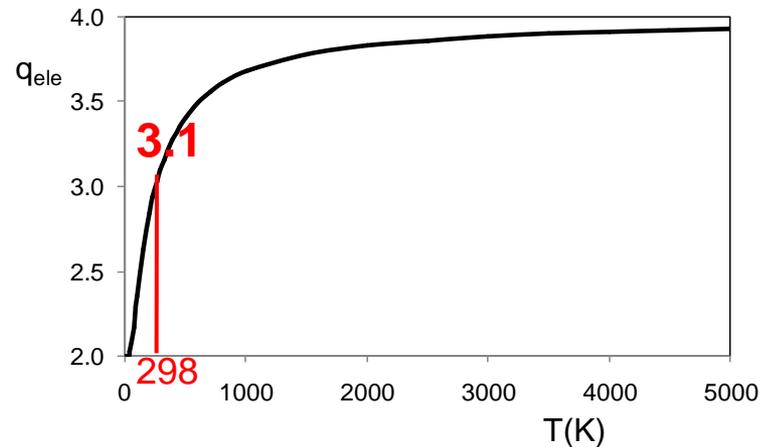
Moléculas con 0 e⁻ desapareados → S=0 → g₀=1

Moléculas con 1 e⁻ desapareados → S=1/2 → g₀=2

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



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



7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

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

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

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

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

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Interna

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

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

$$U - U(0) = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T)}{\partial T} \right)_V =$$

$$= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{rot}}(T)}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{vib}}(T)}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{ele}}(T)}{dT} =$$

$$= U_{\text{tras}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{ele}}$$

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Interna Traslacional

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

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

7. 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

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

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

7. 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 Cuántico

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

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

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

Términos Cuadráticos

$$\frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2$$

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

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

Resultado Clásico

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Capacidad Calorífica

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

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

Resultado Clásico Molar

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

3 x (1/2) R

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

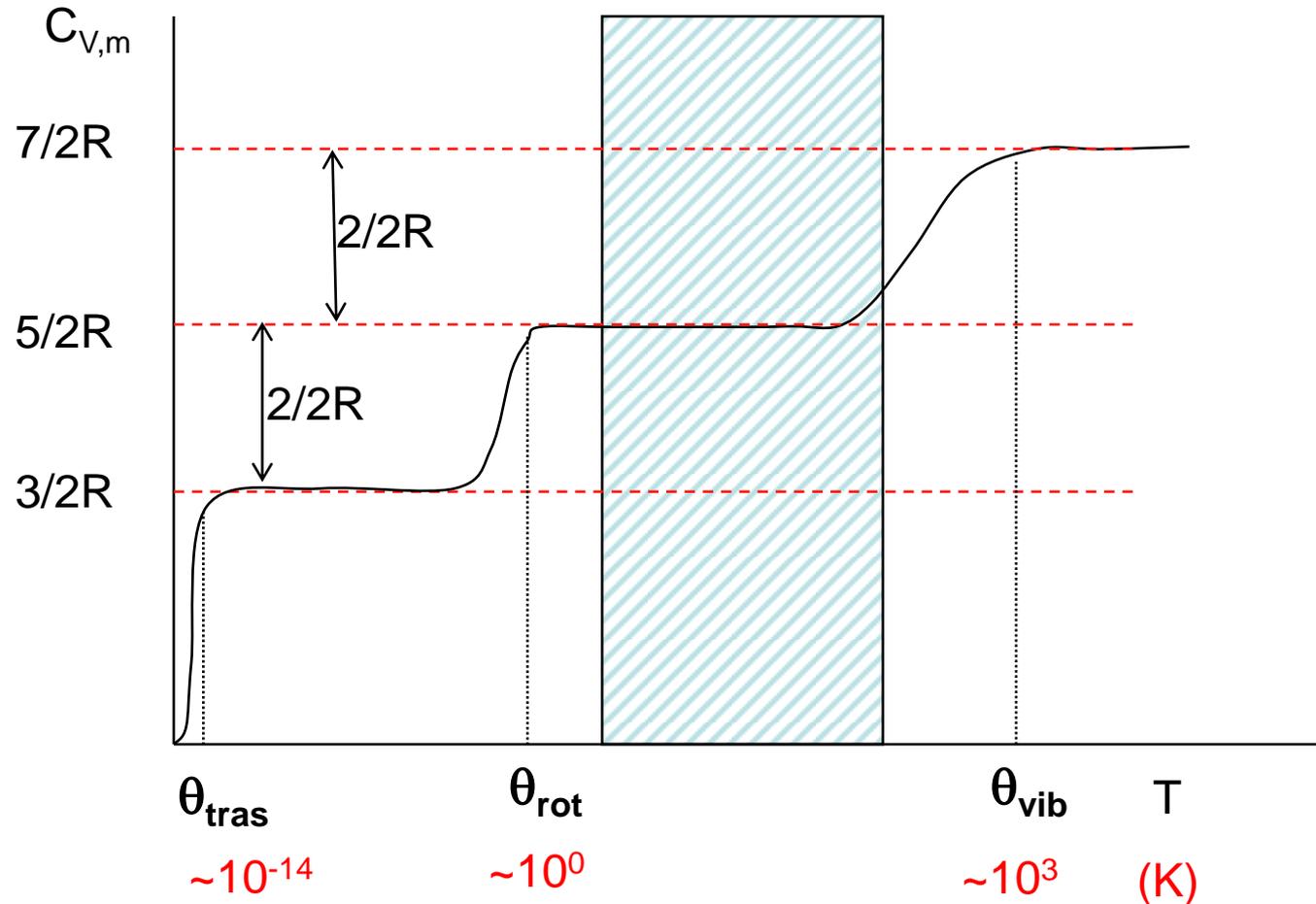
2 x (1/2) R

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

2 x (1/2) R

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Capacidad Calorífica Molécula Diatómica



7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Libre y Constante de Equilibrio

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

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

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

Energía Libre molar a presión estándar ($P^0=1 \text{ bar}$)

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Libre y Constante de Equilibrio

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

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

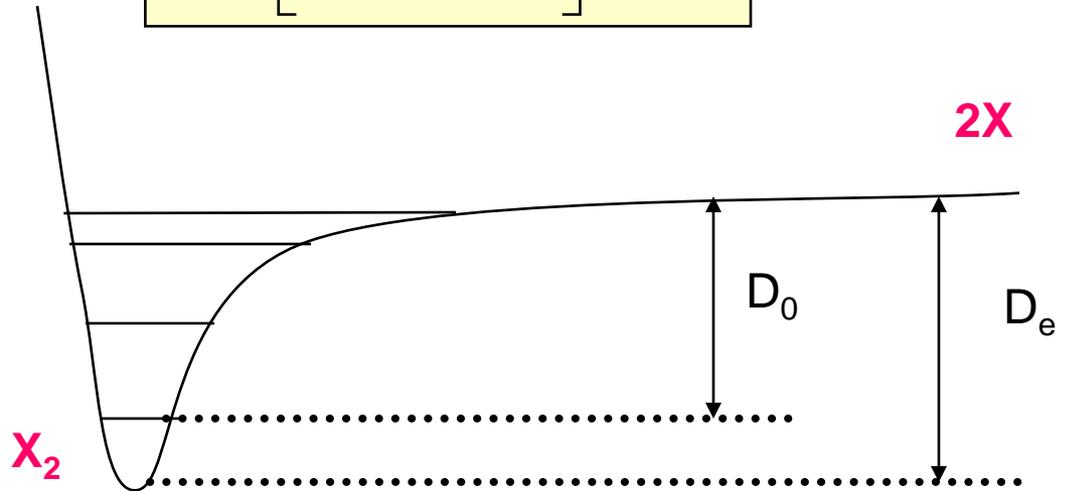
$$\Delta G_r^0 = \sum_J \nu_J G_{J,m}^0$$

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

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

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

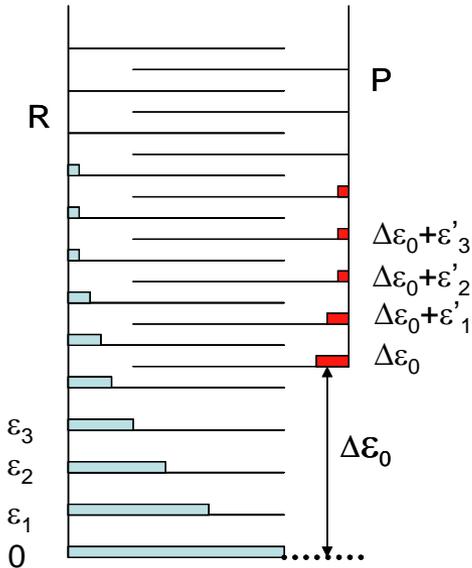
$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{X,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{X_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$



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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Constante de Equilibrio: Una derivación alternativa



R \longleftrightarrow **P**

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

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

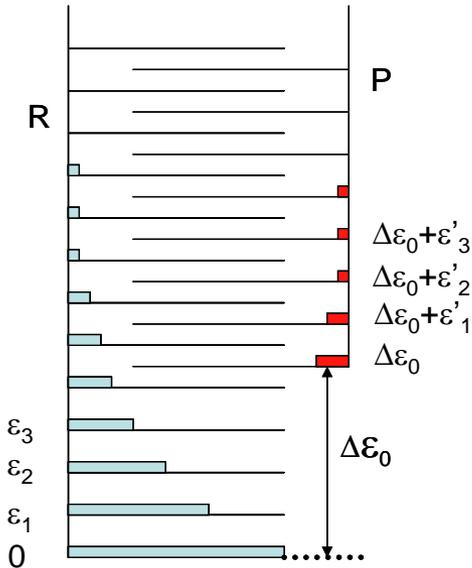
$$q_P = 1 + e^{-\beta\varepsilon'_1} + e^{-\beta\varepsilon'_2} + \dots$$

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Constante de Equilibrio: Una derivación alternativa



$$K = \frac{\langle N_P \rangle}{\langle N_R \rangle} = \frac{\langle N_P \rangle}{N} = \frac{q_P e^{-\beta \Delta \epsilon_0}}{q_R} = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}}$$

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

Número microestados accesibles para cada especie

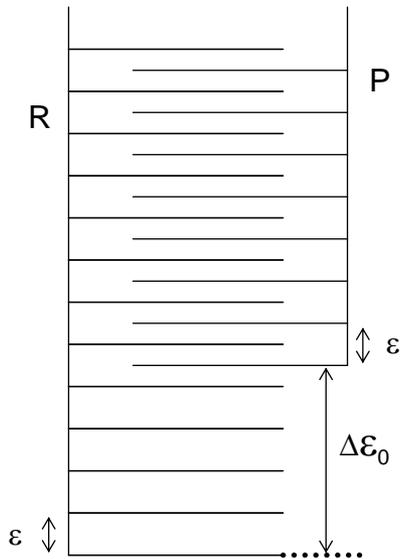
Diferencia en el origen de energías

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Análisis de dos equilibrios endotérmicos

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



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

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

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

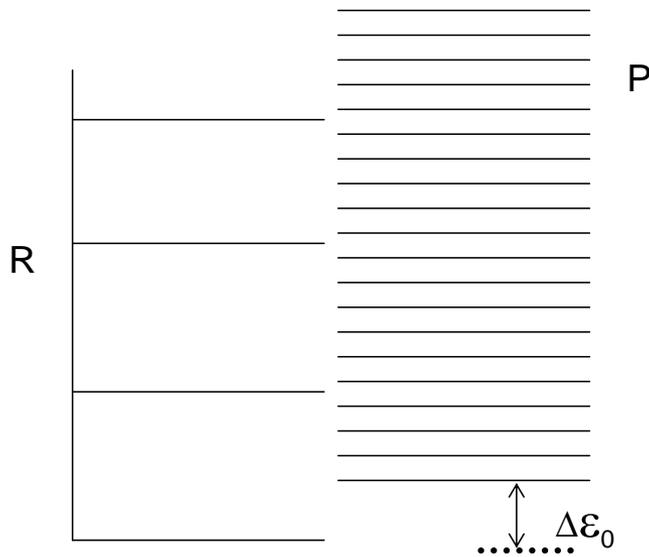
$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} < 1$$

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Análisis de dos equilibrios endotérmicos

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



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

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

$$q_P \gg q_R$$

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

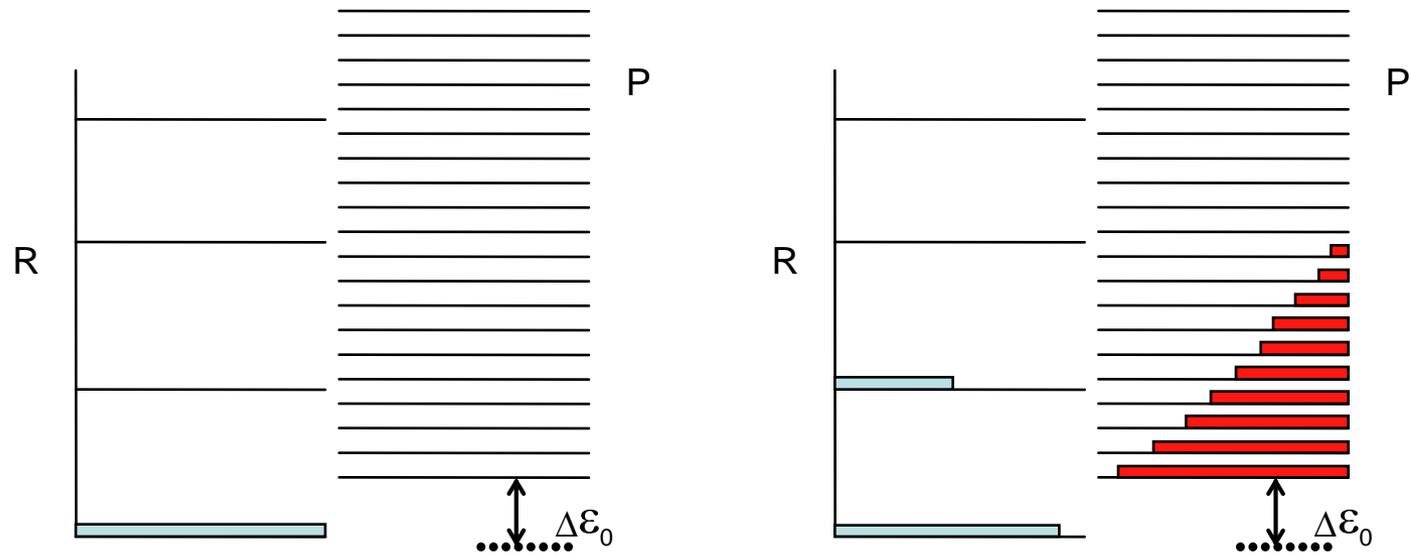
$$T \downarrow \quad K < 1$$

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Análisis de dos equilibrios endotérmicos

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



T Bajas
 $N_R > N_P$

T Altas
 $N_P > N_R$

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

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

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

Presión

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

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

$$= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N, T}$$

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Presión

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Entropía

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

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

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Entropía

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

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

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Entropía

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

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

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

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