

# Tema 1. Termodinámica Estadística

## **Problemas**

# ejercicios

**TE1.-** 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

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

Fermiones

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

Bosones

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

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

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

b) Cálculo aproximado de microestados totales para INDISTINGUIBLES

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

Error  $\pm 0.0001$  %

# ejercicios

**TE2.-** 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

**TE3.-** 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)  $q_{tras}(0\text{K}) = 0$  !!???



$kT$  no es  $\gg \Delta\varepsilon$

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

# ejercicios

**TE3.-** 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)

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

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

$$q_x =$$

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

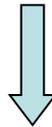
# ejercicios

**TE4.-** 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

**TE4.-** 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?

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

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

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

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

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

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

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

**TE4.-** 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?

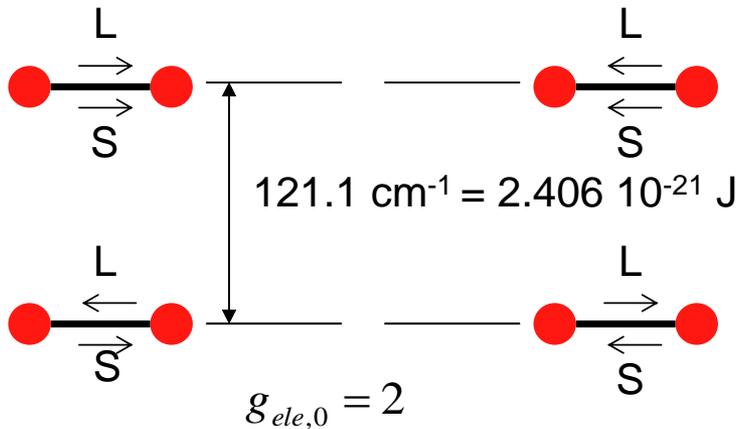
n	$n^2 - 1$	$q_{tras} = e^{-\frac{(n_x^2 - 1)\theta}{T}}$
1	0	1
2	3	0.60182
3	8	0.25817
4	15	0.07895
5	24	0.01721
6	35	0.00267
7	48	0.00030

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

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

# ejercicios

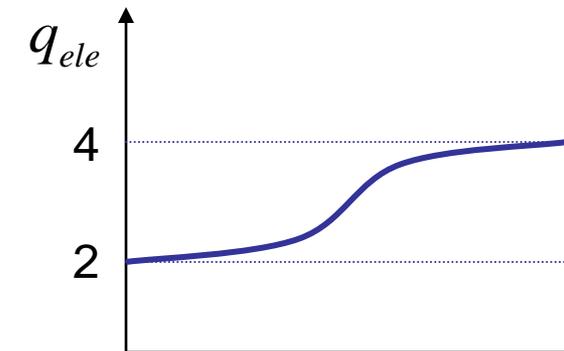
**TE5.-** La mayoría de las moléculas tienen estados electrónicos que están muy altos en energía respecto del fundamental, de manera que solo hay que considerar este último para calcular sus propiedades termodinámicas. Hay diversas excepciones. Un caso interesante es la molécula de NO que tiene un estado 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?



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

$$q_{ele}(298 \text{ K}) = 3,1$$

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

**TE5.-** 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

**TE6.-** 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.

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

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

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

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

# ejercicios

**TE6.-** 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.

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

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

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

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

# ejercicios

**TE7.-** Calcula la contribución electrónica a la entropía molar de la molécula de NO a 298 K y 500 K. Haz servir los datos del problema TE5.

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

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

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

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

# ejercicios

**TE7.-** Calcula la contribución electrónica a la entropía molar de la molécula de NO a 298 K y 500 K. Haz servir los datos del problema TE5.

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

Si  $N = N_A$   
 $\varepsilon = 121.1 \text{ cm}^{-1}$  } 
$$S_{ele} = \frac{1450.02}{T} \frac{1}{e^{\frac{1744}{T}} + 1} + R \ln 2(1 + e^{-\frac{1744}{T}})$$

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

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

# ejercicios

**TE8.-** La molécula de NO tiene un estado fundamental doblemente degenerado, y a solo  $121,1 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra un estado excitado doblemente degenerado. Calcula la contribución electrónica a la capacidad calorífica molar de esta molécula a 50, 298 y 500 K.

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$U_{elec} = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= 121.1 \text{ cm}^{-1} \\ \varepsilon/k &= 174.24 \text{ K} \end{aligned}$$

$$C_{V,elec} = \frac{d}{dT} \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}} = N\varepsilon \frac{\frac{\varepsilon}{kT^2} e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2} = Nk \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2} =$$

$$= R \left( \frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon}{kT}}}{\left(1 + e^{\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^2}$$

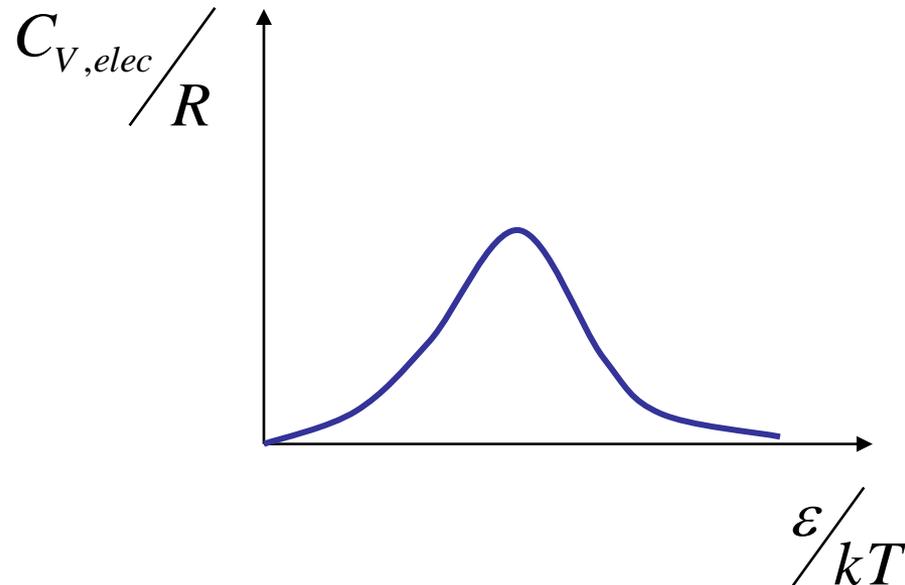
$$C_{V,elec}(50\text{K}) = 2.914 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,elec}(298\text{K}) = 0.653 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$C_{V,elec}(500\text{K}) = 0.245 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

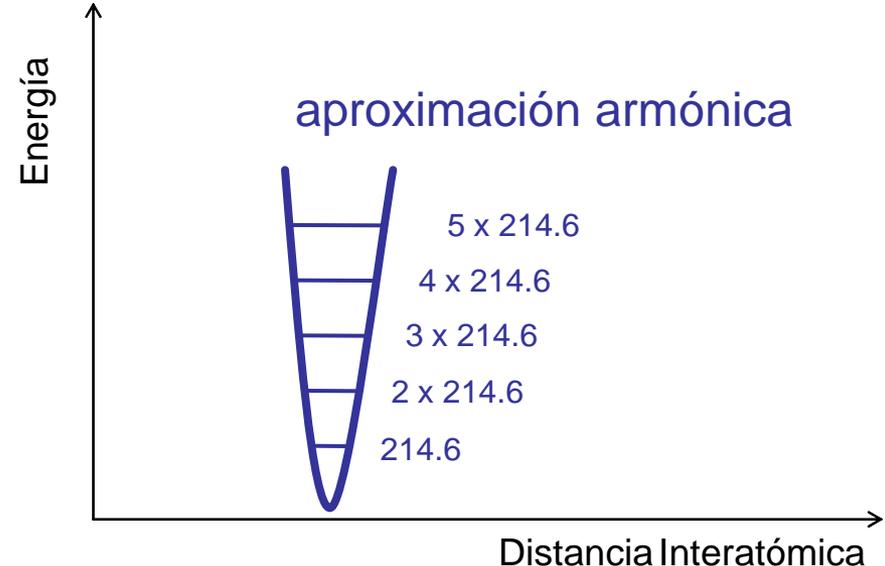
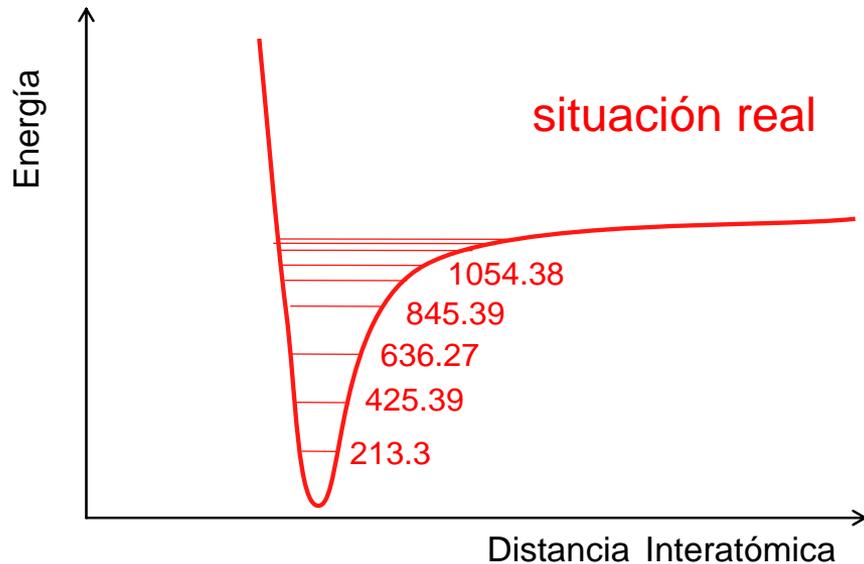
# ejercicios

**TE8.-** La molécula de NO tiene un estado fundamental doblemente degenerado, y a solo  $121,1 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra un estado excitado doblemente degenerado. Calcula la contribución electrónica a la capacidad calorífica molar de esta molécula a 50, 298 y 500 K.



# ejercicios

**TE9.-** 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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

**TE9.-** 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\nu = 214,6 \text{ cm}^{-1}$

$$q_{vib}(T) = \sum_v e^{-\frac{\varepsilon_{vib,v}}{kT}} = 1 + e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} + \dots = 1 + e^{-\frac{hc\bar{\nu}_1}{kT}} + e^{-\frac{hc\bar{\nu}_2}{kT}} + \dots$$

tomando como cero el nivel fundamental

**oscilador armónico:**  $\varepsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu_e = (v + \frac{1}{2})hc\bar{\nu}_e \longrightarrow \varepsilon_v = vhc\bar{\nu}_e$

$$q_{vib}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{hc\bar{\nu}_e v}{kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{hc\bar{\nu}_e}{kT}}}$$

# ejercicios

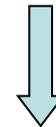
**TE9.-** Los niveles de energía vibracional de la molécula de  $I_2$  respecto al estado fundamental tienen los siguientes números de ondas: 213,30, 425,39, 636,27, 845,39, 1054,38  $\text{cm}^{-1}$ . Obtén la función de partición vibracional calculando explícitamente la suma en la expresión de la función 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 = 100K**

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

$$q_v = 1.0473$$



$$q_v = 1.04878$$



$$\varepsilon = 0.09 \%$$

# ejercicios

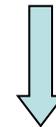
**TE9.-** Los niveles de energía vibracional de la molécula de  $I_2$  respecto al estado fundamental tienen los siguientes números de ondas: 213,30, 425,39, 636,27, 845,39, 1054,38  $\text{cm}^{-1}$ . Obtén la función de partición vibracional calculando explícitamente la suma en la expresión de la función 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:

$$q_v = 1.5498$$



$$q_v = 1.5547$$

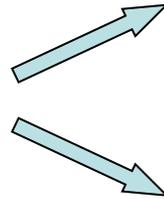


$$\varepsilon = 0.31 \%$$

# ejercicios

**TE10.-** ¿Qué proporción de moléculas de yodo 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?

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



situación real

oscilador armónico

# ejercicios

**TE10.-** ¿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?

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

**situación real**

**T = 100K**

		$e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}$	
$\nu$	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	<b>T = 100K</b>	<b>T = 298K</b>

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

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

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

**$\Sigma = 99.99 \%$**

# ejercicios

**TE10.-** ¿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?

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

**situación real**

**T = 298K**

		$e^{-\frac{hcv_i}{kT}}$	
v	v (cm <sup>-1</sup> )	T = 100K	T = 298K
0	0	1	1
1	213.30	0.04647	0.3571
2	425.39	0.00219	0.1282
q <sub>v</sub>		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

**TE10.-** ¿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?

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

## Oscilador armónico

$$T = 100\text{K}$$

		$e^{-\frac{h\nu}{kT}}$	
$v$	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$T = 100\text{K}$	$T = 298\text{K}$

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{N} = \frac{1}{1.0473} = 0.9548$$

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{0.0456}{1.0473} = 0.04353$$

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{N} = \frac{0.00208}{1.0473} = 0.00199$$

$$\Sigma = 99.99\%$$

# ejercicios

**TE10.-** ¿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?

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

## Oscilador armónico

$$T = 298\text{K}$$

		$e^{-\frac{h\nu}{kT}}$	
$v$	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	$T = 100\text{K}$	$T = 298\text{K}$
0	0	1	1
1	214.6	0.0456	0.3548
2	429.2	0.00208	0.12591
$q_v$		1.0473	1.5498

$$\frac{\langle N_0 \rangle}{N} = \frac{1}{1.5498} = 0.6452$$

$$\frac{\langle N_1 \rangle}{N} = \frac{0.3548}{1.5498} = 0.22895$$

$$\frac{\langle N_2 \rangle}{N} = \frac{0.12591}{1.5498} = 0.08124$$

$$\Sigma = 95.54\%$$