

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 $M=n^N/N!$.

Sol.: a) 10^{12} ; $0.4999995 \cdot 10^{12}$; $0.5000005 \cdot 10^{12}$ b) $0.5 \cdot 10^{12}$

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. **Sol:** a); b); d).

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? **Sol:** a) $4.745 \cdot 10^{25}$. b) $2.441 \cdot 10^{26}$. c) $4.745 \cdot 10^{28}$. d) 1.

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?

Sol: b) $3.5 \cdot 10^{-15}$. c) Si $E_0=0$ $q=7.52$; Si $E_0 \neq 0$ $q=4.42$

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? **Sol.:** 64.22% y 35.78%

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 $T=298 \text{ K}$. **Sol.:** 518.8 J mol^{-1}

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. **Sol.:** 11.18 y $11.40 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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 a 50, 298 y 500 K.

Sol.: 2.914; 0.653 y $0.245 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

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

Sol.: $q(100)=1.04878$; $q(298)=1.5547$. Osc. Arm. $q(100)=1.0478$; $q(298)=1.5498$

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?

Sol.: a) 95.36%, 4.42%, 0.21%. b) 64.33%, 22.92% 8.23%

TE11.- ¿Cuál es la energía vibracional molar de la molécula de iodo a las dos temperaturas anteriores?. Haz servir las energías vibracionales experimentales.

Sol.: $U_m(100)=124.39 \text{ J mol}^{-1}$ $U_m(298)=1392.4 \text{ J mol}^{-1}$

TE12.- 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.

Sol.: $137.92 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

TE13.- Se considera un sistema compuesto por un gran número de moléculas, N , cada una de las cuales tiene dos niveles de energía ϵ_0 y ϵ_1 con la misma degeneración, g , ($\epsilon_0 < \epsilon_1$), $\epsilon = \epsilon_1 - \epsilon_0$. Este sistema obedece la estadística de Maxwell-Boltzmann y está en equilibrio con un termostato a la temperatura T . 1) Calcula la función de partición molecular; 2) Escribe las expresiones de los números de partículas, n_0 y n_1 , que tienen las energías ϵ_0 y ϵ_1 , respectivamente. Calcula la probabilidad de encontrar una molécula en los niveles ϵ_0 y ϵ_1 , respectivamente; 3) Calcula $n_0 - n_1$. ¿Cuáles son los límites de n_0 , n_1 , y $n_0 - n_1$ en los dos casos siguientes: a) T bajas ($\epsilon \gg kT$); b) T altas ($\epsilon \ll kT$). Explica los resultados anteriores con argumentos físicos simples; 4) Obtén una expresión para la energía interna U del sistema considerado; 5) Suponiendo que ϵ_0 y ϵ_1 son independientes de la temperatura a volumen constante, calcula la capacidad calorífica molar, C_v , del sistema. Analiza los límites asintóticos de C_v/R para T altas y bajas.

TE14.- El número de simetría σ puede ser calculado simplemente contando el número de orientaciones indistinguibles de la molécula que se pueden obtener por medio de operaciones de simetría rotacional. ¿Cuál es el valor de σ para el: a) N_2 , b) NO , c) metano, d) benceno, e) cloroformo?. **Sol.:** a) 2; b) 1; c) 12; d) 12; e) 3.

TE15.- La molécula de metano (número de simetría = 12) es un rotor esférico cuyo momento de inercia es $I_a = 5,302 \cdot 10^{-47} \text{ kg m}^2$. 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. Nota: la degeneración de los niveles rotacionales del rotor esférico es $(2J+1)^2$.

Sol.: rotor rígido = 36.29 y 78.87; suma directa = 36.52 y 79.17

TE16.- Calcula la entropía molar rotacional del benceno a 362 K. Datos: $I_a = 2,93 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$; $I_b = I_c = 1,46 \cdot 10^{-38} \text{ g cm}^2$ **Sol.:** $89.00 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

TE17.- El oscilador armónico ejerce un papel importante en termodinámica estadística, ya que se pueden obtener expresiones analíticas para la función de partición y, por tanto, para las propiedades termodinámicas. Además, las vibraciones moleculares se representan normalmente bien con el modelo de oscilador armónico y, por tanto, la contribución vibracional a las diversas propiedades termodinámicas se puede calcular fácilmente. Deduce las expresiones para la energía interna, entropía y capacidad calorífica $C_{v,m}$ de un oscilador armónico y dibuja los resultados en función de $x = hv/kT$.

TE18.- Calcula la contribución vibracional a 300 K y 500 K a la energía interna, entropía y capacidad calorífica molares para la molécula de CO_2 , cuyos modos normales de vibración tienen los siguientes números de onda: 1340 (1), 667 (2) y 2349 (1) cm^{-1} .

Sol.: 705.15 y 3122.38 $J \text{ mol}^{-1}$

TE19.- Calcula $U_m^\circ - U_m^\circ(0)$, $G_m^\circ - G_m^\circ(0)$ y S_m° a 300 K para la molécula de CO_2 . Utiliza datos de problemas anteriores (frecuencias de vibración). La constante rotacional es $B = 0,390 \text{ cm}^{-1}$.

Sol.: $U = 6940.65 \text{ J mol}^{-1}$; $G = -54.73 \text{ KJ mol}^{-1}$; $S = 213.89 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

TE20.- Utiliza el principio de equipartición para predecir las capacidades caloríficas más probables de las siguientes moléculas a temperatura ambiente: a) I_2 , b) H_2 c) metano, d) benceno vapor, e) vapor de agua y f) dióxido de carbono.

TE21.- Las tres vibraciones fundamentales de una molécula AB_2 , son 600 cm^{-1} (flexión), 1043 cm^{-1} (tensión) y 1740 cm^{-1} (tensión). Su capacidad calorífica molar a volumen constante C_v , aumenta desde $27,33 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 200 K hasta $34,17 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ a 400 K. Deduce a partir de estos datos si la molécula es lineal o angular. Datos:

$$\bar{U}_{vib} = RT \sum_i \frac{x_i}{e^x - 1}; \quad x = \frac{hc\bar{\nu}}{kT}; \quad \frac{hc}{k} = 1.4388 \text{ cmK}$$

Sol.: angular

TE22.- 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: $B = 0,0373 \text{ cm}^{-1}$, $\nu = 214,56 \text{ cm}^{-1}$, $D_0 = 1,5417 \text{ eV}$. Los átomos de yodo tienen un estado fundamental $^2P_{3/2}$

Sol.: $3.21E-3$