

TEMA 1. Termodinámica Estadística: Fundamentos y Sistemas de Partículas Independientes.

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.**

5. Función de Partición en Sistemas de Partículas no Interactuantes.

La termodinámica estadística que hemos presentado hasta ahora es aplicable a cualquier sistema que se encuentre en equilibrio. En este apartado vamos a particularizar las expresiones anteriores para un sistema concreto: el formado por partículas no interactuantes.

En un sistema de partículas independientes el hamiltoniano del sistema puede escribirse como la suma de términos independientes, correspondientes a cada una de las partículas:

$$\hat{H} = \hat{h}_a + \hat{h}_b + \dots + \hat{h}_N \quad (56)$$

(este sería el caso de un gas ideal, donde no existen fuerzas intermoleculares). Así pues, para cada una de las partículas podríamos plantear su propia ecuación de Schrödinger, encontrando sus estados cuánticos (funciones de onda y valores de la energía):

$$\hat{h}_a \psi_{a,i} = \varepsilon_{a,i} \psi_{a,i} \quad (57)$$

La energía del sistema, cuando éste se encuentra en un determinado microestado k , vendrá dada por la suma de las energías de las partículas:

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

Así pues, para calcular la función de partición del sistema la suma sobre todos los microestados se puede transformar en una suma sobre los estados de las partículas:

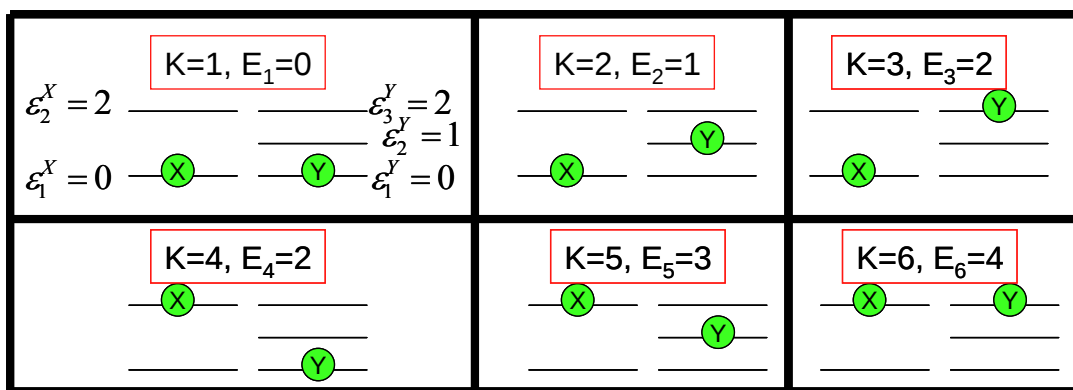
$$Q = \sum_K e^{-\frac{E_K}{kT}} = \sum_{i,j,\dots} e^{-\frac{(\varepsilon_{a,i} + \varepsilon_{b,j} + \dots + \varepsilon_{N,w})}{kT}} \quad (58)$$

Si las partículas son distinguibiles además de no interactuantes el microestado del sistema queda definido dando el estado de cada una de las partículas que lo forman: la partícula a se encuentra en su estado i , la partícula b en el j y así sucesivamente. En este caso no existen restricciones acerca de los estados que pueden ocupar las partículas y en el sumatorio de la ecuación (58) tendremos todas las combinaciones posibles entre estados de las partículas. De esa forma podremos separar la suma en un producto de términos para cada una de las partículas:

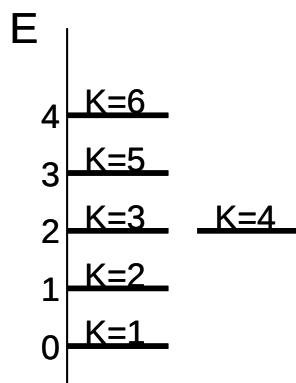
$$Q(N,V,T) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{a,i}}{kT}} \sum_j e^{-\frac{\epsilon_{b,j}}{kT}} \dots \sum_w e^{-\frac{\epsilon_{N,w}}{kT}} = q_a(V,T)q_b(V,T)\dots q_N(V,T) \quad (59)$$

Es decir, que la función de partición de un sistema de N partículas distinguibles no interactuantes se puede escribir como el producto de N términos denominados *función de partición de la partícula* (*función de partición molecular* si las partículas que consideramos son moléculas)

Veámoslo para un caso particular: supongamos un sistema formado por dos partículas diferentes X e Y, la primera de ellas tiene dos posible estados ($i=1,2$) y la segunda 3 ($J=1,2,3$). El conjunto de microestados que podemos tener en nuestro sistema aparece representado en la siguiente figura:



Tenemos un total de 6 microestados en nuestro sistema, que surgen de combinar los estados de las partículas (número microestados = número estados partícula Y x número estados partícula X)



De acuerdo con la definición de función de partición, podemos calcularla sumando sobre los microestados:

$$Q = \sum_{K=1}^6 e^{-\frac{E_K}{kT}} = e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} + e^{-\frac{E_4}{kT}} + e^{-\frac{E_5}{kT}} + e^{-\frac{E_6}{kT}} \quad (58)$$

Ahora bien, para cada microestado la energía se puede calcular como la suma de las energías de las partículas $E = \varepsilon_x + \varepsilon_y$ con lo que la función de partición queda:

$$\begin{aligned} Q &= e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} = \\ &= e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} \left(e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \right) + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} \left(e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \right) = \\ &= \left(e^{-\frac{\varepsilon_{x,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{x,2}}{kT}} \right) \left(e^{-\frac{\varepsilon_{y,1}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,2}}{kT}} + e^{-\frac{\varepsilon_{y,3}}{kT}} \right) = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_{x,i}}{kT}} \sum_j e^{-\frac{\varepsilon_{y,j}}{kT}} = q_x q_y \end{aligned} \quad (59)$$

En general si las partículas que forman el sistema son iguales (pero distinguibles, por ejemplo por ocupar posiciones fijas en un cristal) podemos escribir la función de partición del sistema como:

$$\left. \begin{aligned} Q(N, V, T) &= [q(V, T)]^N \\ q(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

si las partículas no fuesen todas iguales, sino que hubiera N_B de la especie B, N_C de la especie C:

$$\left. \begin{aligned} Q(N, V, T) &= q_B(V, T)^{N_B} q_C(V, T)^{N_C} \\ q_B(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{B,i}} \\ q_C(V, T) &= \sum_i e^{-\beta \varepsilon_{C,i}} \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

Sin embargo, ¿qué ocurre cuando las partículas son indistinguibles? En ese caso existen restricciones sobre los estados cuánticos que pueden ocupar las partículas. Esas restricciones provienen del principio de exclusión de Pauli. De acuerdo con este principio: 'la función de onda de un conjunto de fermiones (partículas con espín semientero) debe ser antisimétrica respecto al intercambio de dos partículas y la función de onda de un conjunto de bosones (partículas con espín entero) debe ser simétrica respecto al intercambio de dos partículas'. Veamos las consecuencias prácticas de este principio. Supongamos dos partículas iguales cuyos posibles estados son ϕ_1 y ϕ_2 . Si estas partículas son indistinguibles no podemos afirmar que la partícula 1 está en el estado ϕ_1 y la 2 en el ϕ_2 porque la función de onda resultante no es válida.

$$\Psi_1 = \phi_1(1)\phi_2(2) \xrightarrow{\text{intercambio } 1 \rightarrow 2} \Psi_1' = \phi_1(2)\phi_2(1)$$

la función resultante de intercambiar las dos partículas no es ni igual a la original (simétrica) ni igual pero de signo contrario (antisimétrica). Podemos escribir funciones de onda simétricas y antisimétricas pero perdiendo el concepto de ‘una partícula en un estado’:

$$\Psi_2 = \phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_1(2)\phi_2(1) \xrightarrow{\text{intercambio } 1 \rightarrow 2} \Psi_2' = \phi_1(2)\phi_2(1) + \phi_1(1)\phi_2(2) = \Psi_2$$

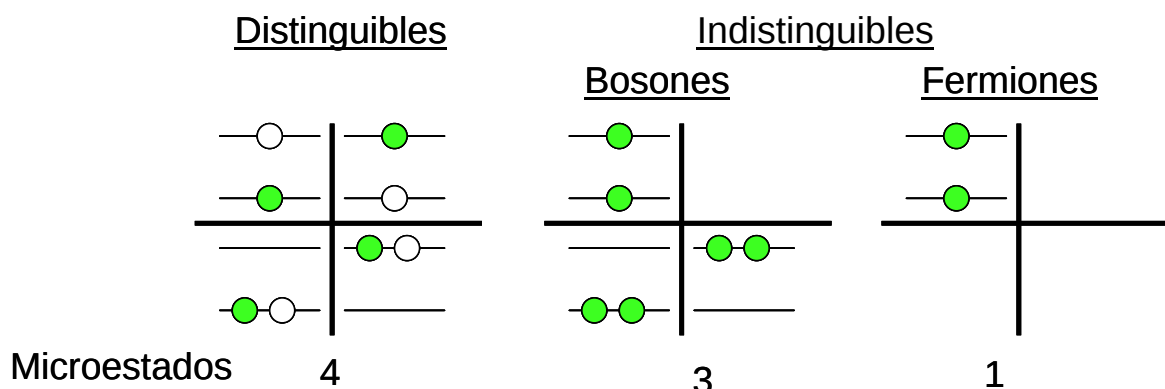
$$\Psi_3 = \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) \xrightarrow{\text{intercambio } 1 \rightarrow 2} \Psi_3' = \phi_1(2)\phi_2(1) - \phi_1(1)\phi_2(2) = -\Psi_3$$

La función 2 es apropiada para describir bosones (es simétrica respecto al intercambio de dos partículas) y la función 3 es apropiada para describir fermiones (por ejemplo los electrones, ya que tienen espín=1/2). En ninguno de los dos casos podemos afirmar que la partícula 1 está en el estado 1 y la 2 en el 2 o al contrario. Las dos partículas se encuentran en los dos estados.

En el caso de los fermiones el principio de exclusión de Pauli tiene otra consecuencia adicional: no podemos situar dos fermiones en el mismo estado cuántico, ya que entonces la función de onda se anula. Efectivamente, tomando una función antisimétrica (la adecuada para fermiones) del tipo 3 y haciendo $\phi_2 = \phi_1$

$$\Psi = \phi_1(1)\phi_1(2) - \phi_1(2)\phi_1(1) = 0$$

¿Cuál es la consecuencia práctica de este principio a la hora de calcular la función de partición?. Supongamos un sistema formado por dos partículas idénticas con dos estados cuánticos (de energías ε_1 y ε_2) que puedan ser discernibles o indistinguibles (y en este último caso puedan ser bosones o fermiones). Veamos cuántos microestados podemos obtener para el sistema y cuánto valdría su función de partición:



La función de partición se obtiene sumando para todos los microestados posibles en cada caso. Si las partículas son distinguibles:

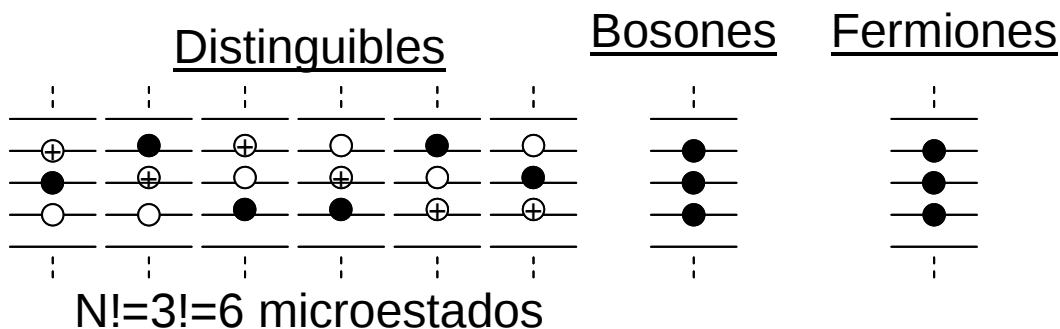
$$Q_{\text{dis}} = \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2+\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2+\epsilon_2}{kT}} = \left(e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) \left(e^{-\frac{\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2}{kT}} \right) = q^2$$

Si las partículas son indistinguibles ahora sumaremos tres términos o un término en vez de cuatro y la función de partición no se puede escribir como q^N :

$$Q_{\text{bos}} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_1}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_2+\epsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

$$Q_{\text{fer}} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1+\epsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

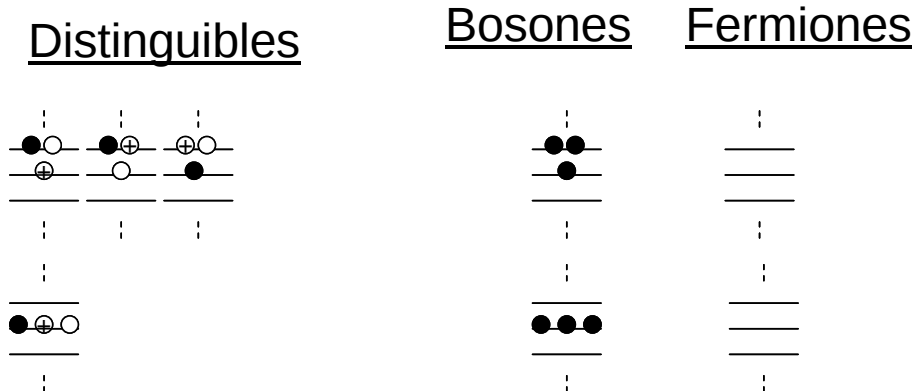
El problema surge debido a que cuando las partículas son indistinguibles el número de microestados posibles es mucho menor que cuando son distinguibles. Si intercambiamos dos partículas distinguibles tenemos un microestado diferente pero si intercambiamos partículas indistinguibles el microestado sigue siendo único. Como la función de partición nos da el número de microestados accesibles, es de esperar que el valor de esta función de partición sea mucho menor en los sistemas de partículas indistinguibles que en los de distinguibles. ¿Cómo podemos evaluar ahora la función de partición?. Supongamos por un momento que las partículas siempre estuviesen en estados diferentes (N partículas en N estados diferentes). En ese caso si las partículas son distinguibles podemos tener $N!$ situaciones (microestados) diferentes permutando partículas entre sí. Todas esas permutaciones no deberían contarse si las partículas fuesen indistinguibles. Supongamos que tenemos 3 partículas en tres estados diferentes, el número de microestados dependerá de si son distinguibles o no:



Si sólo tuviésemos situaciones de este tipo, entonces la función de partición de un sistema de partículas indistinguibles podría calcularse como:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (62)$$

El problema surge con aquellos microestados en que dos o más partículas están en el mismo estado:



¿Cuál es el error que introducimos al ignorar este tipo de situaciones?. Si el número de estados accesibles (N_{acc}) a las partículas es mucho más grande que el número de estas la probabilidad de que se den situaciones con dos o más partículas en un mismo estado será muy pequeña, y el error cometido al calcular la función de partición en sistemas de partículas indistinguibles e independientes de acuerdo con la ecuación (62) será despreciable. En general el movimiento de traslación proporciona un número enorme de estados accesibles incluso a muy bajas temperaturas (la separación entre estados de traslación para cajas de tamaño macroscópico es tan pequeña que resulta imposible la detección de las transiciones entre ellos, formando prácticamente un continuo energético). Por lo tanto, para partículas indistinguibles:

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

(63)

la desigualdad $N_{acc} \gg N$ se cumple excepto en situaciones de i) temperaturas extremadamente bajas; ii) densidades de partículas muy altas; iii) partículas de masa muy pequeña. Cuando la desigualdad es válida se dice que las partículas obedecen la estadística de Maxwell-Boltzmann. En caso contrario se han de usar estadísticas especiales: de Fermi-Dirac para los fermiones y de Bose-Einstein para los bosones. Como ejemplos de sistemas donde no podemos

utilizar la relación (63) podemos citar el gas de electrones (masa muy pequeña), el helio líquido (temperatura baja), estrellas de neutrones (densidades muy altas). Una discusión más detallada sobre el cumplimiento de la desigualdad $N_{acc} \gg N$ se puede encontrar en el libro 'Physical Chemistry' de McQuarrie & Simon (p 710 y ss.)

Finalmente, podemos generalizar la expresión (63) para una mezcla de N_B partículas de clase B indistinguibles e independientes con N_C partículas de clase C indistinguibles e independientes. Debemos tener en cuenta que podemos distinguir las partículas de tipo B de las de tipo C, pero hemos de descontar las permutaciones de partículas de clase B entre sí y las de clase C entre sí:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q_B(V, T)]^{N_B}}{N_B!} \frac{[q_C(V, T)]^{N_C}}{N_C!} \quad (64)$$

Podemos extraer más información de la función de partición de la partícula haciendo un paralelismo con la función de partición del sistema. Efectivamente, habíamos visto que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado microestado viene dada por:

$$p_j = \frac{e^{-\beta E_j}}{Q(N, V, T)} \quad (65)$$

De igual forma podemos calcular la probabilidad de que una molécula se encuentre en un determinado estado molecular w . Esta probabilidad será igual a la fracción de moléculas que en promedio se encuentran en ese estado molecular w :

$$p_w = \frac{\langle N_w \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)} \quad (66)$$

siendo N el número total de moléculas y $\langle N_w \rangle$ el número medio de moléculas en el estado molecular w . La relación entre el número medio de moléculas que se encuentran en dos estados moleculares cualesquiera es una extensión de la ley de distribución de Boltzmann:

$$\left. \begin{aligned} \langle N_w \rangle &= N \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)} \\ \langle N_v \rangle &= N \frac{e^{-\beta \epsilon_v}}{q(V, T)} \end{aligned} \right\} \quad \frac{\langle N_w \rangle}{\langle N_v \rangle} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{e^{-\beta \epsilon_v}} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{kT}} \quad (67)$$

Si estamos interesados en la probabilidad de ocupación de un nivel molecular, lo que tenemos que hacer es sumar las poblaciones de todos los estados que pertenezcan a ese nivel

$$\begin{aligned}\frac{\langle N_b \rangle}{N} &= \frac{\langle N_v \rangle}{N} + \frac{\langle N_w \rangle}{N} + \frac{\langle N_x \rangle}{N} \\ \frac{\langle N_b \rangle}{N} &= \frac{e^{-\beta\epsilon_v}}{q(V,T)} + \frac{e^{-\beta\epsilon_w}}{q(V,T)} + \frac{e^{-\beta\epsilon_x}}{q(V,T)} \\ \frac{\langle N_b \rangle}{N} &= \frac{g_b e^{-\beta\epsilon_b}}{q(V,T)}\end{aligned}\quad (68)$$

De igual forma que para la función de partición canónica, la función de partición molecular puede expresarse como suma sobre los estados o sobre los niveles moleculares:

$$q(V,T) = \sum_j^{\text{estados}} e^{-\beta\epsilon_j} = \sum_i^{\text{niveles}} g_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (69)$$

6. Función de Partición Molecular

Supongamos que tenemos una muestra de N moléculas de un gas ideal puro. Tenemos entonces un sistema de partículas (moléculas) no interactuantes (es un gas ideal) e indistinguibles (son iguales y pueden intercambiar posiciones). De acuerdo con lo que acabamos de ver la función de partición se obtendrá como:

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

donde $q(V,T)$ es la *función de partición molecular* y se calcula sumando sobre todos los estados moleculares posibles:

$$q(V,T) = \sum_j e^{-\beta\epsilon_j}$$

En el caso de moléculas, en general la energía se puede escribir en buena aproximación como la suma de sus diferentes componentes: traslacional,

rotacional, vibracional y electrónica (también la nuclear, pero los químicos trabajamos en procesos en los que los núcleos se mantienen por lo que habitualmente no hace falta considerar sus niveles de energía)

$$\varepsilon_j = \varepsilon_{\text{tras},s} + \varepsilon_{\text{rot},t} + \varepsilon_{\text{vib},v} + \varepsilon_{\text{ele},u} \quad (70)$$

donde s, t, v, u indican los estados traslacional, rotacional, vibracional y electrónico de la molécula. Así, el estado molecular j queda definido por el conjunto de números cuánticos s, t, v, u. La suma extendida a todos los microestados implica sumar para todas las combinaciones posibles de los números cuánticos trasnacional, rotacional, vibracional y electrónico.

$$q(V, T) = \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} = \sum_{s,t,v,u} e^{-\beta(\varepsilon_{\text{tras},s} + \varepsilon_{\text{rot},t} + \varepsilon_{\text{vib},v} + \varepsilon_{\text{ele},u})} = \sum_s \sum_t \sum_v \sum_u e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},s}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{rot},t}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{vib},v}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{ele},u}} \quad (71)$$

Los estados traslacionales, rotacionales, vibracionales y electrónicos son, en principio, independientes, lo que implica que no existe ninguna restricción entre ellos. O lo que es lo mismo, en el sumatorio que aparece en (71) estarán presentes todas las combinaciones posibles de números cuánticos, lo que implica que podremos separarlo en factores:

$$q(V, T) = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},s}} \sum_t e^{-\beta \varepsilon_{\text{rot},t}} \sum_v e^{-\beta \varepsilon_{\text{vib},v}} \sum_u e^{-\beta \varepsilon_{\text{ele},u}} = q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T) \quad (72)$$

Este resultado es general, cuando la energía se puede escribir como suma de diferentes contribuciones (ecuación 70) la función de partición se puede escribir como el producto de distintos factores (ecuación 72) correspondiendo cada uno a las distintas contribuciones. Por supuesto, para ello es necesario que no existan restricciones entre los estados que se pueden ocupar. Otro hecho a resaltar es que de las diferentes contribuciones a la función de partición molecular, sólo la traslacional depende del volumen, mientras que todas dependen de la temperatura. El motivo es que sólo los niveles de energía traslacionales son función de las dimensiones del recipiente. Ni en el rotor rígido, ni en el oscilador armónico aparecen estas dimensiones.

Para ser capaces de calcular las propiedades termodinámicas de un gas ideal necesitamos la función de partición del sistema. Esta se puede escribir a partir

de la función de partición molecular y ésta a su vez como producto de las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. Para poder pasar a la obtención de las propiedades termodinámicas necesitamos calcular cada una de estas funciones de partición.

Cálculo de la función de partición traslacional

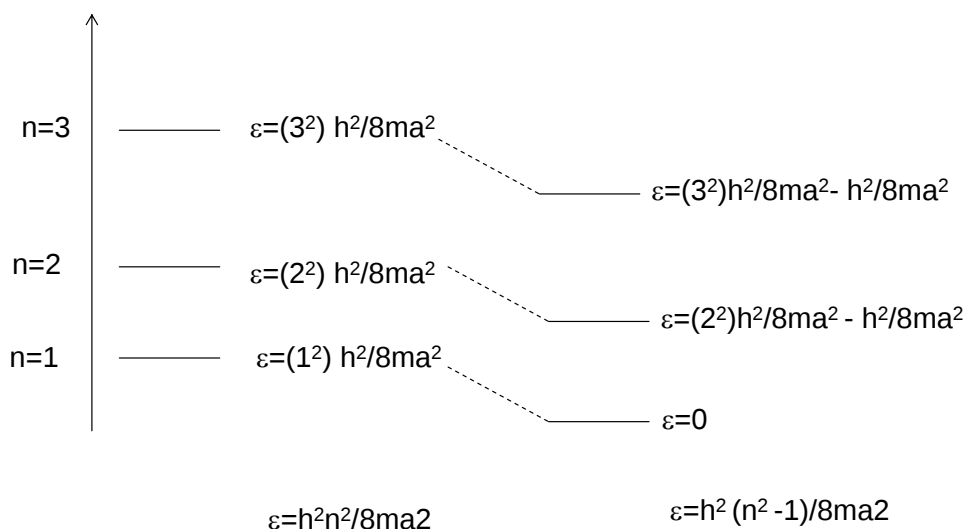
El cálculo de la función de partición traslacional requiere de la evaluación del sumatorio sobre los estados traslacionales. Para una partícula encerrada en un paralelepípedo de dimensiones a , b , y c en los ejes x , y , z respectivamente la energía viene expresada en función de tres números cuánticos:

$$\varepsilon_{\text{tras}} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) = \frac{h^2 n_x^2}{8ma^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8mb^2} + \frac{h^2 n_z^2}{8mc^2} = \varepsilon_{\text{tras},x} + \varepsilon_{\text{tras},y} + \varepsilon_{\text{tras},z} \quad (73)$$

donde n_x , n_y , y n_z toman valores enteros positivos desde 1 hasta infinito. Así pues el cálculo de la función de partición traslacional será:

$$\begin{aligned} q_{\text{tras}}(V, T) &= \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},s}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\text{tras},x} + \varepsilon_{\text{tras},y} + \varepsilon_{\text{tras},z})} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},x}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},y}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},z}} = \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},x}} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},y}} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},z}} = q_x q_y q_z \end{aligned} \quad (74)$$

Es decir, al ser la energía de traslación suma de las energías debidas a las componentes x , y , z del movimiento, la función de partición se puede expresar como producto de las tres funciones de partición. Evaluaremos únicamente una de ellas (q_x) ya que todas se calculan de forma idéntica. Lo primero que vamos a hacer es tomar como origen de energías es estado traslacional más bajo:



Utilizando la escala de energías de la derecha, la energía de los estados traslacionales asociados al movimiento a lo largo del eje x se expresa como:

$$\varepsilon_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 - 1) \quad (75)$$

con lo que la función de partición queda:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8ma^2kT}(n_x^2 - 1)} \quad (76)$$

El término $h^2/8ma^2k$ es una constante que depende de la masa de la molécula considerada y las dimensiones del recipiente. Esta constante tiene unidades de temperatura y se suele denominar temperatura característica traslacional: $\theta_{\text{tras},x}$, quedando la función de partición:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(n_x^2 - 1)} \quad (77)$$

Esta temperatura característica nos da una estimación de a qué valor de la temperatura empiezan a ocuparse estados traslacionales distintos del fundamental. Efectivamente, de acuerdo con la ecuación 77 la función de partición es:

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

A $T=0$, la función de partición vale $q_x=1$ (sólo está accesible para las moléculas el estado fundamental) y si $T=\infty \rightarrow q_x=\infty$ (están accesibles todos los estados traslacionales, que son infinitos). Cuando $T=\theta_{\text{tras},x}$ entonces

$$q_x = 1 + 0.0498 + 0.00034 + \dots \approx 1.0501$$

Es decir, empiezan a ser accesibles estados por encima del fundamental y la función de partición empieza a diferir de la unidad. La pregunta es ¿cuánto vale habitualmente esta temperatura característica?. Depende de la molécula y de las dimensiones del recipiente, pero si estamos trabajando con recipientes macroscópicos toma un valor muy pequeño. Así, para el hidrógeno ($m=1$ uma) en una caja con $a=1$ cm, la temperatura característica es de $\sim 10^{-14}$ Kelvin, lo que quiere decir que incluso a temperaturas muy cercanas al cero absoluto tendremos un gran número de estados traslacionales accesibles. Esta característica resulta fundamental para poder estimar la función de partición

traslacional sin necesidad de tener que sumar un número enorme de términos en el sumatorio. Efectivamente, de acuerdo con la expresión 77 podemos escribir:

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}(n_x^2-1)}{T}} = e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} n_x^2} \quad (78)$$

Ahora bien, por lo que acabamos de decir, excepto en las cercanías del cero absoluto $\theta_{\text{tras},x} \ll T$, o lo que es lo mismo $\theta_{\text{tras},x}/T \ll 1$. Esto nos permite realizar dos simplificaciones en la expresión anterior. La primera implica al término que hay fuera del sumatorio, si $\theta_{\text{tras},x}/T \ll 1$, entonces:

$$e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} \cong 1$$

$$\text{quedando la función de partición como } q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} n_x^2} \quad (79)$$

La segunda es considerar que en el sumatorio vamos a realizar la suma de muchos términos cada uno muy parecido al siguiente ya que $e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} + \dots$. Así por ejemplo los dos primeros términos del sumatorio serían:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} 1^2} &\approx 1 - \frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} 1^2 \approx 1 \\ e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} 2^2} &\approx 1 - \frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} 2^2 \approx 1 \end{aligned} \quad \text{ya que } \frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} \ll 1$$

Este hecho nos permite transformar el sumatorio de la ecuación (79) en una integral. Además, puesto que sumamos muchos términos podemos añadir uno más sin efectuar un error muy grande, por lo que la integral se puede extender desde 0 hasta ∞ :

$$q_x = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} n_x^2} \cong \sum_{n_x=0}^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} n_x^2} \cong \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} n_x^2} dn_x \quad (80)$$

Los detalles matemáticos que permiten la transformación del sumatorio en una integral se pueden encontrar en el libro ‘Fisicoquímica’ de I. N. Levine (pp. 857 y 858 de la cuarta edición). Desde un punto de vista físico, podemos interpretar este cambio teniendo en cuenta que a las temperaturas habituales de trabajo el número de estados traslacionales accesibles es tan alto que prácticamente tenemos un continuo de energía, y así la suma sobre ellos puede transformarse

en una integral. Dicho de otra forma pasamos de estados cuantizados a continuos de energía, de la mecánica cuántica al tratamiento clásico. La resolución de esta integral es fácil con la ayuda de tablas:

$$q_x = \int_0^{\infty} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}(n_x^2)}{T}} dn_x = \frac{\pi^{1/2}}{2\left(\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}\right)^{1/2}} = \frac{\pi^{1/2}}{2\left(\frac{h^2}{8ma^2kT}\right)^{1/2}} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} a \quad (81)$$

De igual forma se calcularían las funciones de partición q_y y q_z por lo que la función de partición traslacional total quedaría:

$$q_y = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} b \quad (82)$$

$$q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{1/2} c \quad (83)$$

$$q_{\text{tras}}(V, T) = q_x q_y q_z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} abc = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} V \quad (84)$$

siendo V el volumen ($V=abc$). Esta expresión de la función de partición traslacional es válida para cualquier molécula siempre que estemos a una temperatura muy por encima de la temperatura característica traslacional. Esta condición se cumple ya desde temperaturas extraordinariamente bajas (siempre que $T \gg \theta_{\text{tras}}$).

Como ejemplo, si tomamos la molécula $^{35}\text{Cl}_2$ ($m=71$ uma) a 300 K y un volumen de 1 L, la función de partición traslacional nos da $5.71 \cdot 10^{29}$, lo que nos da una idea del gran número de estados traslacionales accesibles en condiciones normales de trabajo, permitiendo que se cumpla la condición de que el número de estados accesibles sea mucho mayor que el de moléculas.

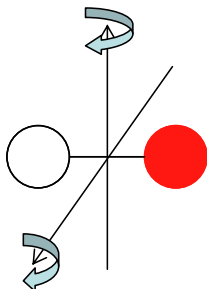
Función de partición rotacional

Para calcular la función de partición rotacional tenemos que realizar el sumatorio sobre todos los estados rotacionales:

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_t e^{-\frac{\epsilon_{\text{rot},t}}{kT}} \quad (85)$$

La expresión que nos da la energía rotacional depende del tipo de molécula que estemos considerando. Empezaremos por la más sencilla, la molécula

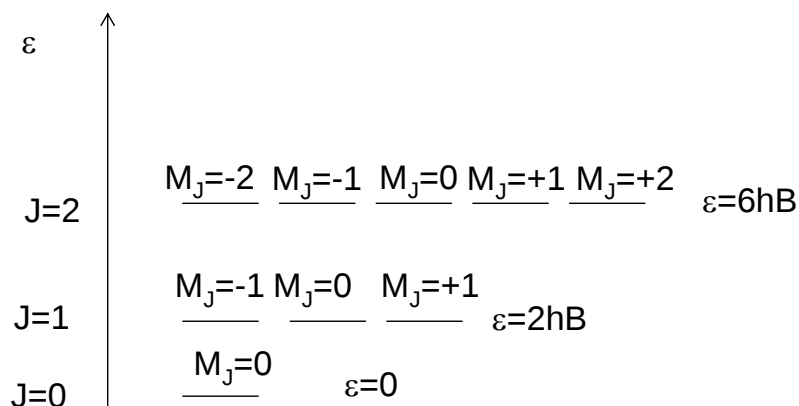
diatómica, que presenta rotación alrededor de dos ejes, siendo los momento de inercia iguales.



Asumiendo que se trata de un rotor rígido, el estado cuántico rotacional de una molécula diatómica está definido por los números $J(0, 1, 2, 3\dots)$ y $M_J(0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J)$. La energía es función únicamente del número cuántico J por lo que cada nivel está $2J+1$ veces degenerado (los diferentes valores de M_J definen estados distintos pero con la misma energía):

$$\varepsilon_J = hBJ(J+1) \quad (86)$$

La escala de energías, tal y como aparece representada, tiene como cero el valor del nivel fundamental:



B es la constante rotacional:

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I} \quad (87)$$

I es el momento de inercia y B se expresa en s^{-1} . Así pues, para una molécula diatómica, la función de partición rotacional, de acuerdo con la ecuación 85, se calculará como:

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} \sum_{M_J=-J}^{+J} e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{hB}{kT}J(J+1)} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T}J(J+1)} \quad (88)$$

donde se ha definido la temperatura característica rotacional $\theta_{\text{rot}} = hB/k = h^2/8\pi^2 kI$. Esta constante (propia de cada molécula, pues depende de B , es decir del momento de inercia) nos da una idea de la temperatura

necesaria para que se pueblen estados rotacionales distintos del fundamental. Si $\theta_{\text{rot}} \ll T$, entonces nos ocurre lo mismo que en el cálculo de la función de partición traslacional. La separación entre estados es muy pequeña comparada con kT , tendremos muchos estados accesibles y el sumatorio se podrá sustituir por una integral. En la siguiente tabla tenemos la temperatura característica rotacional para algunas moléculas diatómicas:

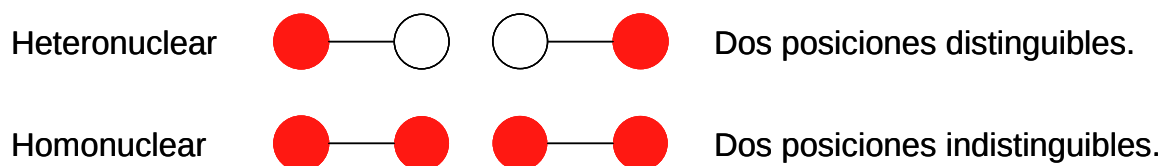
Moléculas	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	³⁵ Cl ₂	I ₂
θ_{rot} (K)	85.35	15.02	2.862	0.350	0.054

Evidentemente cuanto mayor es el momento de inercia, menor es la constante rotacional y menor la temperatura característica. Podemos observar que a temperatura ambiente para la mayor parte de moléculas $T \gg \theta_{\text{rot}}$ por lo que podremos calcular la función de partición asumiendo un continuo de energía rotacional (ignorando la cuantización). Sin embargo, esta aproximación no será válida a temperaturas bajas.

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} \approx \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} dJ = \frac{T}{\theta_{\text{rot}}} = \frac{kT}{hB} \quad (89)$$

(la integral se resuelve de forma inmediata haciendo el cambio de variable $x=J(J+1)$).

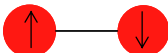
Esta expresión nos da la función de partición rotacional para moléculas diatómicas, sin embargo no es válida para aquellas moléculas diatómicas que tienen los dos átomos iguales (moléculas diatómicas homonucleares), sino únicamente para las heteronucleares. El problema que surge en las diatómicas homonucleares es que los dos núcleos son indistinguibles por rotación con lo que tenemos que tener en cuenta que no podemos contar todos los posibles estados rotacionales. Desde un punto de vista clásico diríamos que el estado que se obtiene al girar 180 grados alrededor de un eje de simetría es idéntico al de partida por lo que sólo podemos contar la mitad de estados:

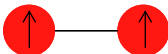


Así pues, para una molécula diatómica homonuclear como el hidrógeno la función de partición rotacional sería la mitad de lo que acabamos de calcular:

$$q_{\text{rot,H}_2}(T) = \frac{kT}{2hB} \quad (90)$$

Desde un punto de vista cuántico el problema tiene que ver con el principio de Pauli. La función de onda tiene que ser antisimétrica respecto al intercambio de las coordenadas de los núcleos si éstos son fermiones (tienen espín semientero) y simétrica si son bosones (si los núcleos tienen espín entero). La función de onda total de la molécula se puede escribir como el producto de varios factores (espín nuclear, traslación, rotación, vibración y electrónica): $\Psi = \psi_{\text{sn}} \psi_{\text{tras}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{ele}}$. De todos estos factores sólo el de espín nuclear y el de rotación implican un intercambio en la posición de los núcleos. Analicemos la función de onda de espín nuclear para un caso concreto, el hidrógeno molecular. Los núcleos de hidrógeno tienen espín $\frac{1}{2}$ por lo que en principio son posibles dos orientaciones $+1/2(\alpha)$ y $-1/2(\beta)$ tendremos dos tipos de hidrógenos molecular el para-hidrógeno y el orto-hidrógeno, según los espines de los dos núcleos estén paralelos o antiparalelos.

Para-hidrógeno 

Orto-hidrógeno 

La función de espín nuclear válida para el para-hidrógeno (con espín total nulo) es antisimétrica (el espín del núcleo 1 en α y el del 2 en β o viceversa: $\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)$). En el orto-hidrógeno el espín total es 1 y tenemos tres posibles funciones de onda de espín nuclear correspondientes a las tres posibles orientaciones del espín $+1$, 0 , -1 . Estas funciones son simétricas y corresponden a los dos núcleos en α ($\alpha(1)\alpha(2)$), los dos en β ($\beta(1)\beta(2)$) o la combinación simétrica de uno en α y otro en β ($\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)$). Como la función de onda total debe ser siempre antisimétrica (los núcleos de hidrógenos son fermiones) esto obliga a que la función de rotación del para-hidrógeno sea simétrica y la función rotacional del orto-hidrógeno sea antisimétrica. Dicho de otro modo para el orto-hidrógeno sólo son posibles los valores de J impares y para el para-hidrógenos sólo son posibles los J pares.

	Ψ_{total}	$\Psi_{\text{spin-nuclear}}$	$\Psi_{\text{rotación}}$
Para-H ₂	Antisimétrica	Antisimétrica	Simétrica (J par)
Orto-H ₂	Antisimétrica	Simétrica	Antisimétrica (J impar)

Así pues al calcular sus funciones de partición cuando sumamos sobre los niveles rotacionales, en el caso del para-hidrógenos sólo podremos sumar los de J par, mientras que en el caso del orto-hidrógeno sólo los de J impar. Esto equivale a dividir por dos el resultado de la integral:

$$q_{\text{rot}}^{\text{para}} = \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} dJ = \frac{kT}{2hB}$$

$$q_{\text{rot}}^{\text{para}} = \sum_{J=0,1,3,5,\dots} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\frac{\theta_{\text{rot}} J(J+1)}{T}} dJ = \frac{kT}{2hB}$$

El hidrógeno natural es una mezcla de ambas formas por lo que su función de partición es la media ponderada de ambos valores. Como son iguales, la función de partición del hidrógeno sería:

$$q_{\text{rot,H}_2}(T) = \frac{kT}{2hB} \text{ que es la misma fórmula que habíamos visto en (90)}$$

De una forma general podemos decir que la función de partición rotacional de una molécula diatómica es:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\sigma \theta_{\text{rot}}} = \frac{kT}{\sigma hB} \quad (91)$$

donde σ es el número de simetría y vale 1 para moléculas heteronucleares y 2 para homonucleares. La siguiente tabla muestra el valor de la función de partición rotacional para algunas moléculas diatómicas:

	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

Como puede verse a las temperaturas habituales de trabajo, excepto para el H₂ la aproximación de alta temperatura parece funcionar ya que existe un número alto de estados rotacionales accesibles.

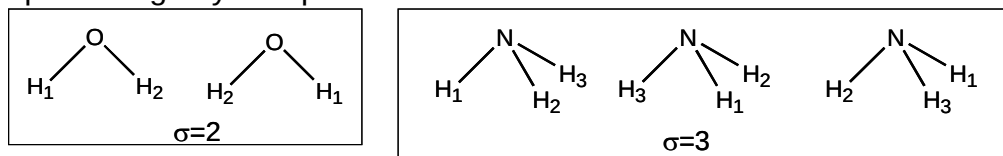
Para las moléculas poliatómicas, si son lineales es válida la ecuación 91, ya que al igual que las diatómicas tienen dos momentos de inercia idénticos. Para las moléculas poliatómicas no lineales, la función de partición rotacional en el límite de temperatura alta ($T \gg \theta_{\text{rot}}$) es:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_a \theta_b \theta_c}} \quad (92)$$

donde θ_a , θ_b y θ_c son las temperaturas características correspondientes a las rotaciones alrededor de los tres ejes principales de inercia (a, b, c). A cada eje de inercia le corresponde un momento de inercia (que son iguales en las moléculas trompo-simétricas):

$$\theta_i = \frac{h^2}{8\pi^2 k I_i} \quad (93)$$

El número de simetría para moléculas poliatómicas se obtiene como el número de configuraciones indistinguibles obtenidas por rotación de la molécula. Así $\sigma=2$ para el agua y $\sigma=3$ para la molécula de amoníaco:



Para moléculas más complicadas este número de simetría puede obtenerse de forma más sistemática contando el número de elementos en el subgrupo rotacional de simetría. El subgrupo está formado por la operación identidad y los giros alrededor de los ejes de simetría. Hay que tener en cuenta que por cada eje C_n podemos hacer (n-1) giros distintos. Por ejemplos, alrededor de un eje ternario podemos hacer un giro de 120 y de 240 grados. El giro de 360 grados equivale a la operación identidad. Así para la molécula de CH_4 que tiene 4 ejes C_3 y 3 ejes C_2 el número de elementos en el subgrupo rotacional es:

$$\begin{aligned} \text{es:} \quad & \text{Identidad} &= & 1 \\ & 4 \text{ ejes } C_3 \times 2 \text{ operaciones} &= & 8 \\ & 3 \text{ ejes } C_2 \times 1 \text{ operación} &= & 3 \end{aligned}$$

El número de simetría es por tanto 12.

Algunos otros ejemplos aparecen en la tabla contigua.

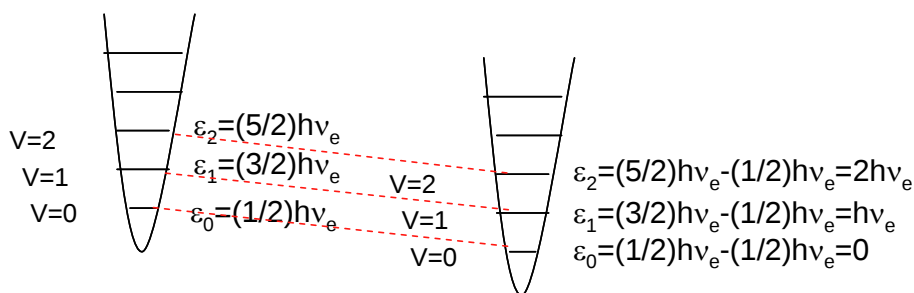
Molécula.	Grupo puntual.	
H_2O	$C_{2v}\{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$	$\sigma=2$
NH_3	$C_{3v}\{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$	$\sigma=3$
CH_4	$T_d\{E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4\}$	$\sigma=12$

Función de partición vibracional

Para el cálculo de la función de partición vibracional comenzaremos también por la molécula más simple, la diatómica. Dentro de la aproximación del oscilador armónico, se obtienen una serie de estados vibracionales caracterizados por un número cuántico v ($0, 1, 2, \dots, \infty$) cuya energía es:

$$\varepsilon_v = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\nu_e \quad (94)$$

donde ν_e es la frecuencia de vibración fundamental del oscilador armónico (en s^{-1}). Esta escala de energías no tiene como origen el estado fundamental (para $v=0$, la energía es $1/2h\nu_e$, conocida como energía de punto cero), así que antes de sustituir esta expresión para el cálculo de la función de partición haremos un cambio de escala:



Expresándose la energía en la nueva escala como $\varepsilon_v = v h \nu_e$. Así pues la función de partición vibracional de la molécula diatómica usando el modelo de oscilador armónico será:

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\frac{v h \nu_e}{kT}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \quad (95)$$

donde hemos introducido la temperatura característica vibracional

$\theta_{\text{vib}} = \frac{h\nu_e}{k}$ que tiene un significado equivalente al de las temperaturas

características de traslación y rotación. La pregunta ahora es si podemos sustituir el sumatorio por una integral como hicimos en el caso de la traslación y la rotación. La siguiente tabla da algunos valores de la temperatura característica vibracional para moléculas diatómicas:

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

Es decir, que a temperatura ambiente no se cumple la condición de que $T \gg \theta_{\text{vib}}$ por lo que no podemos asumir que existen muchos estados vibracionales accesibles para poder suponer que tenemos un continuo de energías. Por lo tanto, para calcular la función de partición vibracional tenemos que realizar el sumatorio:

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

Afortunadamente lo que tenemos en la expresión anterior es la suma de una progresión geométrica cuya razón ($\exp(-\theta_{\text{vib}}/T)$) es menor que la unidad. La suma de n términos de una progresión geométrica de razón r ($a + ar + ar^2 + \dots$) puede obtenerse como:

$$S = \frac{a(1-r^n)}{1-r}$$

Si sumamos $n=\infty$ términos, sabiendo que $r < 1$ entonces:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a(1-r^n)}{1-r} = \frac{a(1-0)}{1-r} = \frac{a}{1-r}$$

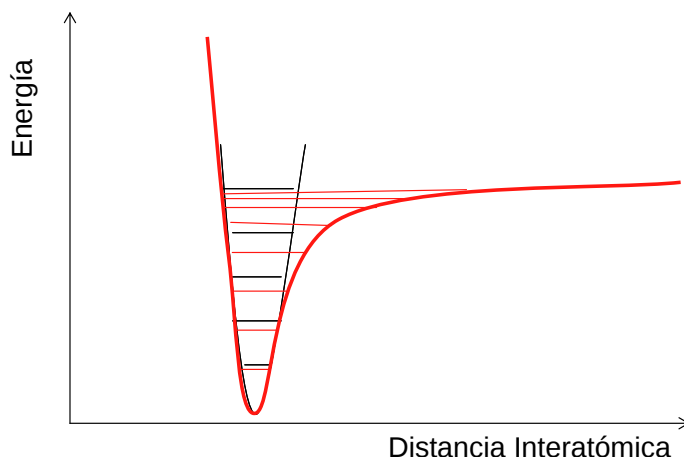
Por lo tanto, aplicando esta fórmula la función de partición vibracional queda:

$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v \frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} \quad (96)$$

Para la mayoría de moléculas la función de partición vibracional toma un valor cercano a la unidad (para el Cl_2 a 298 K es 1.07) lo que podemos interpretar como que prácticamente sólo está accesible el estado vibracional fundamental (por eso los espectros vibracionales se interpretan partiendo de la base de que la mayor parte de moléculas se encuentran en $v=0$ y desde ese estado se excitan).

Esta expresión (96) de la función de partición vibracional es válida mientras sea aplicable la aproximación del oscilador armónico. A altas temperaturas se poblarán los niveles vibracionales más altos que son en los que se ponen más de manifiesto los efectos de anarmonicidad. Tal y como se representa en la siguiente figura la curva parabólica que da los niveles energéticos de un oscilador armónico se ajusta bien a la curva real de energía de la molécula (en rojo) cerca del fondo del pozo. A medida que ascendemos en energía la curva se desvía de la forma parabólica reflejando la disociación de la molécula.

Entonces los niveles vibracionales dejan de estar equiespaciados para ir juntándose, llegándose a un continuo cuando el enlace se rompe



Además debemos de tener en cuenta que hemos realizado la suma sobre infinitos estados vibracionales, mientras que en realidad sólo existe un número finito de estados vibracionales antes de alcanzarse la disociación. Por lo tanto, la expresión obtenida será tanto más correcta cuanto menor sea la temperatura (al contrario que nos ocurría en la traslación y la rotación).

En una molécula poliatómica existen más de una vibración. En concreto si la molécula contiene N átomos tenemos en principio $3N$ grados de libertad (las 3 traslaciones de cada uno de los átomos). Al tratar la molécula como un conjunto esos $3N$ grados de libertad se describen como 3 traslaciones, 3 rotaciones (2 si la molécula es lineal) y el resto son los modos de vibración de la molécula: $3N-6$ (no lineal) ó $3N-5$ (lineal). En primera aproximación podemos tratar estas vibraciones como independientes (modos normales de vibración) cada una de ellas descrita como una vibración armónica. Si son independientes, entonces la energía total de vibración se obtiene como suma de las energías correspondientes a cada una de las vibraciones y la función de partición vibracional total será el producto de los términos de cada una de las vibraciones. Así para una molécula poliatómica no lineal (con $3N-6$ vibraciones):

$$q_{\text{vib}}(T) = q_{\text{vib},1} q_{\text{vib},2} \dots q_{\text{vib},3N-6} = \prod_{i=1}^{3N-6} q_{\text{vib},i} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_{e,i}}{kT}}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib},i}}{T}}} \quad (97)$$

Función de partición electrónica

Para los niveles de energía electrónicos no disponemos de una expresión analítica general que dé sus respectivas energías, así que el cálculo de la función de partición requiere sumar cada uno de los términos que contribuyan de forma significativa. Así, tomando como origen de energía el nivel electrónico fundamental, la función de partición electrónica sería:

$$q_{\text{ele}}(T) = \sum_s^{\text{niveles}} g_{\text{ele},s} e^{-\beta \epsilon_{\text{ele},s}} = g_{\text{ele},0} + g_{\text{ele},1} e^{-\frac{\epsilon_{\text{ele},1}}{kT}} + g_{\text{ele},2} e^{-\frac{\epsilon_{\text{ele},2}}{kT}} + \dots \quad (98)$$

donde $g_{\text{ele},s}$ es la degeneración del nivel electrónico s . Para la mayor parte de casos la energía de los estados electrónicos excitados es mucho mayor que kT

por lo que podemos despreciar todos los términos del tipo $e^{-\frac{\epsilon_{\text{ele},s}}{kT}}$ quedando la función de partición igual a la degeneración del nivel electrónico fundamental:

$$q_{\text{ele}} \approx g_{\text{ele},0} \quad (99)$$

Para obtener la degeneración del nivel electrónico fundamental debemos diferenciar entre el caso de átomos y moléculas:

- En los átomos, en ausencia de campos magnéticos la degeneración viene dada por las posibles orientaciones del momento angular electrónico total (combinación del orbital y de espín), que viene dado por el número cuántico J :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad J = |L + S|, \dots, |L - S|$$

Así, la degeneración es $g_{\text{ele}} = 2J + 1$ (los posibles valores de M_J).

Sin embargo, en átomos es habitual encontrarse con estados electrónicos excitados de baja energía, por lo que habría que utilizar la expresión (98) para el cálculo de la función de partición electrónica. Por ejemplo, el átomo de oxígeno tiene tres términos de baja energía:

$$^3P_0 \text{ ————— } \epsilon_2 = 0.03 \text{ ev, } g_2 = 1$$

$$^3P_1 \text{ ————— } \epsilon_1 = 0.02 \text{ ev, } g_1 = 3$$

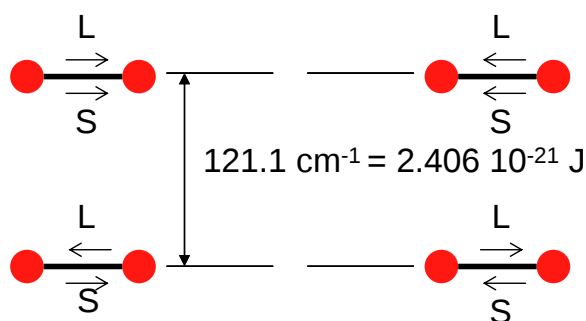
$$^3P_2 \text{ ————— } \epsilon_0 = 0, g_0 = 5$$

Para calcular su función de partición electrónica hemos de tener en cuenta estos tres niveles de baja energía. Así a $T=298\text{ K}$

$$q_{\text{ele}} = 5 + 1.377 + 0.311 = 6.688$$

- En el caso de moléculas la degeneración viene dada por la posible orientación del espín electrónico total o multiplicidad $(2S+1)$. Como la mayor parte de moléculas tienen todos los electrones apareados en el estado fundamental el espín total es nulo y $g_{\text{ele},0}=1$.

Por supuesto existen excepciones. Un caso interesante es la molécula de NO. Esta molécula tiene un electrón desapareado, por lo que $S=1/2$ y la degeneración del nivel fundamental es $g_{\text{ele},0}=2$. Pero, además, en esta molécula existe un nivel electrónico excitado de baja energía, separado del primero por 121 cm^{-1} . La existencia de estado nivel electrónico excitado se debe a que el electrón desapareado se encuentra en un orbital de tipo π , con lo que tiene momento angular orbital. Este momento angular puede acoplarse con el de espín de dos formas: en paralelo o antiparalelo a lo largo del eje molecular, dando lugar a dos niveles que se diferencian en poca energía (el acoplamiento entre momentos angulares es débil):



La función de partición electrónica en este caso será:

$$q_{\text{ele}}(T) = g_{\text{ele},0} + g_{\text{ele},1} e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = 2 + 2e^{-\frac{174.2}{T}}$$

Si $T \rightarrow 0$ $q_{\text{ele}}=2$ (sólo está accesible el nivel fundamental, es decir 2 estados)

Si $T \rightarrow \infty$ $q_{\text{ele}}=4$ (están accesibles todos los estados, en este caso los 4 que hemos considerado)

Si $T=298\text{ K}$ $q_{\text{ele}}=3.1$ (a temperatura ambiente los estados excitados están accesibles de una forma significativa).

Función de partición nuclear

Si es necesario considerar la función de partición nuclear, debemos considerar los estados nucleares y su separación energética. Normalmente esta separación es mucho mayor que kT por lo que la función de partición puede tomarse igual a la degeneración del nivel nuclear fundamental:

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

La degeneración viene dada por las posibles orientaciones del espín nuclear (I) y por lo tanto será $2I+1$ para cada uno de los núcleos existentes. Así para un átomo la función de partición nuclear será $q_{\text{nuc}} \approx (2I+1)$ y para una molécula

$$\text{con } N \text{ átomos } q_{\text{nuc}} \approx \prod_{i=1}^N (2I_i + 1)$$

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal.

Conocida ya la función de partición molecular, conocemos la función de partición canónica de un gas ideal y por tanto podemos calcular sus propiedades termodinámicas. Supongamos que tenemos N moléculas de un gas ideal puro. Las propiedades termodinámicas dependen de la función de partición canónica, la cual se puede escribir en este caso a partir de la función de partición molecular:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad (100)$$

y la función de partición molecular será:

$$q(V, T) = q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T) \quad (101)$$

A partir de las expresiones conocidas vamos a obtener diferentes propiedades termodinámicas. Si no indicamos lo contrario supondremos que nuestras moléculas son diatómicas y que no existen estados electrónicos de baja energía.

Presión

Tal y como habíamos visto la expresión se obtiene a partir de la derivada de $\ln Q$ respecto del volumen:

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} \quad (102)$$

Sustituyendo la expresión (100) en (102) y teniendo en cuenta que derivamos a N constante podemos obtener:

$$\begin{aligned}
 P &= kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial V} \right)_{N,T} - kT \left(\frac{\partial \ln N!}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial N \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} - 0 = \\
 &= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T}
 \end{aligned} \quad (103)$$

El subíndice N constante lo podemos omitir pues q es sólo función de V y T, no de N. Si ahora sustituimos la expresión (101) y tenemos en cuenta que sólo la función de partición traslacional depende del volumen, nos quedará:

$$\begin{aligned}
 P &= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T)}{\partial V} \right)_T = \\
 &= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{rot}}(T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{vib}}(T)}{\partial V} \right)_T + NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{ele}}(T)}{\partial V} \right)_T = \\
 &= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial V} \right)_T + 0 + 0 + 0 = NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial V} \right)_T
 \end{aligned} \quad (104)$$

Si sustituimos ahora la expresión que hemos encontrado para la función de partición traslacional (84):

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial V} \right)_T = NkT \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V} = \frac{NkT}{V} \quad (105)$$

Esta expresión ($PV=NkT$) es la que cabía esperar para un gas ideal. Fijémonos que en la presión sólo contribuye el movimiento de traslación, resultado lógico ya que el origen físico son las colisiones de las moléculas con las paredes. Segundo, comparando con la expresión ya conocida ($PV=nRT$, siendo n el número de moles), tenemos una forma de calcular la constante de Boltzmann:

$$Nk = nR \Rightarrow k = \frac{R}{N_A}, \text{ donde } N_A \text{ es el número de Avogadro.}$$

Energía Interna

Habíamos encontrado para la energía interna la expresión:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (106)$$

sustituyendo la expresión (100) y operando como antes (derivamos respecto a T manteniendo N y V constante):

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V \quad (107)$$

Si ahora sustituimos la expresión (101) podemos ver que la energía interna es la suma de diferentes contribuciones (traslacional, rotacional, vibracional y electrónica):

$$\begin{aligned} U - U(0) &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T)}{\partial T} \right)_V = \\ &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial T} \right)_V + NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{rot}}(T)}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{vib}}(T)}{dT} + NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{ele}}(T)}{dT} = \\ &= U_{\text{tras}} + U_{\text{rot}} + U_{\text{vib}} + U_{\text{ele}} \end{aligned} \quad (108)$$

Calculemos cada una de estas contribuciones:

- Traslacional:

$$\begin{aligned} U_{\text{tras}} &= NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}(V, T)}{\partial T} \right)_V = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln \left[\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \right]}{\partial T} \right)_V = \\ &= NkT^2 \frac{\left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{3}{2} T^{1/2}}{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V} = NkT^2 \frac{3}{2T} = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT \end{aligned} \quad (109)$$

y si estamos interesados en la energía interna molar (de un mol), la contribución traslacional se obtiene tomando $n=1$ o $N=N_A$:

$$U_{m, \text{tras}} = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT \quad (110)$$

-Rotacional:

$$U_{\text{rot}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{rot}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma h B}}{dT} = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT = nRT \quad (111)$$

y la contribución molar sería:

$$U_{\text{m,rot}} = N_A kT = RT \quad (112)$$

-Vibracional:

$$\begin{aligned} U_{\text{vib}} &= NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{vib}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}}{dT} = NkT^2 \frac{\frac{h\nu_e}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}{\left(1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}\right)^2} = \\ &= NkT^2 \frac{\frac{h\nu_e}{kT^2} e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} = Nk \frac{h\nu_e}{k} \frac{e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_e}{kT}}} = Nk \frac{\frac{h\nu_e}{k}}{e^{\frac{h\nu_e}{kT}} - 1} = nR \frac{\frac{h\nu_e}{k}}{e^{\frac{h\nu_e}{kT}} - 1} \end{aligned} \quad (113)$$

donde en el último paso hemos multiplicado numerados y denominador por $e^{\frac{h\nu_e}{kT}}$. Introduciendo la temperatura característica $\theta_{\text{vib}} = h\nu_e/k$ y calculando la contribución por mol, nos queda:

$$U_{\text{m,vib}} = N_A k \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} = R \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} \quad (114)$$

-Electrónica:

Si no hay estados electrónicos de baja energía, la función de partición electrónica es igual a la degeneración del nivel fundamental, con lo que la derivada con respecto a la temperatura es cero y la contribución electrónica a la energía interna es nula:

$$U_{\text{ele}} = NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{ele}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln g_{\text{ele},0}}{dT} = 0 \quad (115)$$

Este resultado es lógico. Si los estados electrónicos excitados están muy altos, todas las moléculas estarán en el nivel fundamental. La contribución electrónica a la energía interna (sobre el valor cero) será nula.

En este punto es interesante realizar un análisis de los resultados obtenidos para las contribuciones traslacionales, rotacionales y vibracionales. Podemos observar como tanto para la rotación como para la traslación el resultado molar es del tipo $\text{número} \times RT$, mientras que la vibración presenta un resultado distinto. De hecho, el resultado que hemos obtenido para la traslación y la rotación es el que podía esperarse desde un punto de vista clásico. Efectivamente, en la mecánica clásica existe un teorema denominado de la equipartición de la energía que afirma que cada término cuadrático de la energía contribuye con $1/2RT$ a la energía interna molar. ¿Qué quiere decir esto?. Pensemos primero en la traslación, desde el punto de vista clásico la energía de traslación se escribe como la suma de tres términos cuadráticos de la velocidad o del momento:

$$\frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

Así la traslación debería contribuir con $3 \times 1/2RT$ a la energía interna molar, justo el resultado que hemos obtenido a partir de nuestras funciones de partición basadas en expresiones cuánticas de los niveles de energía traslacionales. Para la rotación, en una molécula diatómica tenemos dos momentos de inercia idénticos, por lo que la energía en función de la velocidad angular o el momento angular es:

$$\frac{I\omega^2}{2} + \frac{I\omega^2}{2} = \frac{L^2}{2I} + \frac{L^2}{2I}$$

Así, desde el punto de vista clásico la contribución rotacional a la energía interna molar debería ser $2 \times 1/2RT$, que coincide con lo obtenido a partir de nuestra función de partición obtenida con expresiones de energía del rotor rígido derivadas de un tratamiento cuántico. ¿Qué ocurre con la vibración?. La expresión clásica de la energía (para una masa m que vibra en la dirección x , con una constante de fuerza k_f) implica dos términos cuadráticos, uno dependiente del desplazamiento y otro de la velocidad:

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

Así, clásicamente, la contribución vibracional a la energía interna molar debería ser $2 \times 1/2RT$, que no es lo que hemos obtenido usando la función de partición de origen cuántico. ¿Por qué la traslación y la rotación dan resultados

coincidentes con lo esperado clásicamente y la vibración no?. La diferencia fundamental que hemos introducido en el cálculo de las funciones de partición es que tanto en el caso de la traslación como de la rotación hemos tomado el límite de alta temperatura ($\theta_{\text{tras}} \ll T$ y $\theta_{\text{rot}} \ll T$), suponiendo que habían tantos estados accesibles que podíamos ignorar la cuantización de la energía y tratarla como un continuo. Sustituíamos el sumatorio por una integral. Esto equivale a pasar del mundo cuántico al clásico, por lo que no es de extrañar que las predicciones del teorema de equipartición coincidan con nuestro resultado. Sin embargo, en la vibración vimos que a las temperaturas a las que normalmente vamos a trabajar no se cumple que $\theta_{\text{vib}} \ll T$ por lo que no podemos ignorar la cuantización de la energía.

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica a volumen constante se define como la variación de la energía interna con la temperatura, siendo constante el número de moléculas y el volumen:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (116)$$

Como la energía interna se puede expresar como la suma de diferentes contribuciones, lo mismo ocurrirá para la capacidad calorífica:

$$C_V = \left(\frac{\partial U_{\text{tras}}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} + \left(\frac{\partial U_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_{V,N} = C_{V,\text{tras}} + C_{V,\text{rot}} + C_{V,\text{vib}} + C_{V,\text{ele}} \quad (117)$$

Calculemos cada una de las contribuciones

-Traslacional:

$$C_{V,\text{tras}} = \left(\frac{\partial U_{\text{tras}}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial \frac{3}{2} NkT}{\partial T} \right)_N = \frac{3}{2} Nk = \frac{3}{2} nR \quad (118)$$

La contribución traslacional a la capacidad calorífica molar es por tanto:

$$C_{V,m,\text{tras}} = \frac{3}{2} R$$

-Rotacional:

$$C_{V,\text{rot}} = \left(\frac{\partial U_{\text{rot}}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial NkT}{\partial T} \right)_N = Nk = nR \quad (119)$$

y si queremos la magnitud molar:

$$C_{V,m,\text{rot}} = R$$

-Vibracional:

$$C_{V,\text{vib}} = \left(\frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{V,N} = \left(\frac{\partial Nk \frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}{\partial T} \right)_N = Nk \frac{\theta_{\text{vib}} \frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1 \right)^2} = Nk \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1 \right)^2} \quad (120)$$

y la contribución a la capacidad calorífica molar:

$$C_{V,m,\text{vib}} = R \left(\frac{\theta_{\text{vib}}}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1 \right)^2}$$

-Electrónica:

Asumiendo que no hay estados electrónicos de baja energía, la contribución electrónica a la energía interna es cero y lo mismo será la contribución electrónica a la capacidad calorífica:

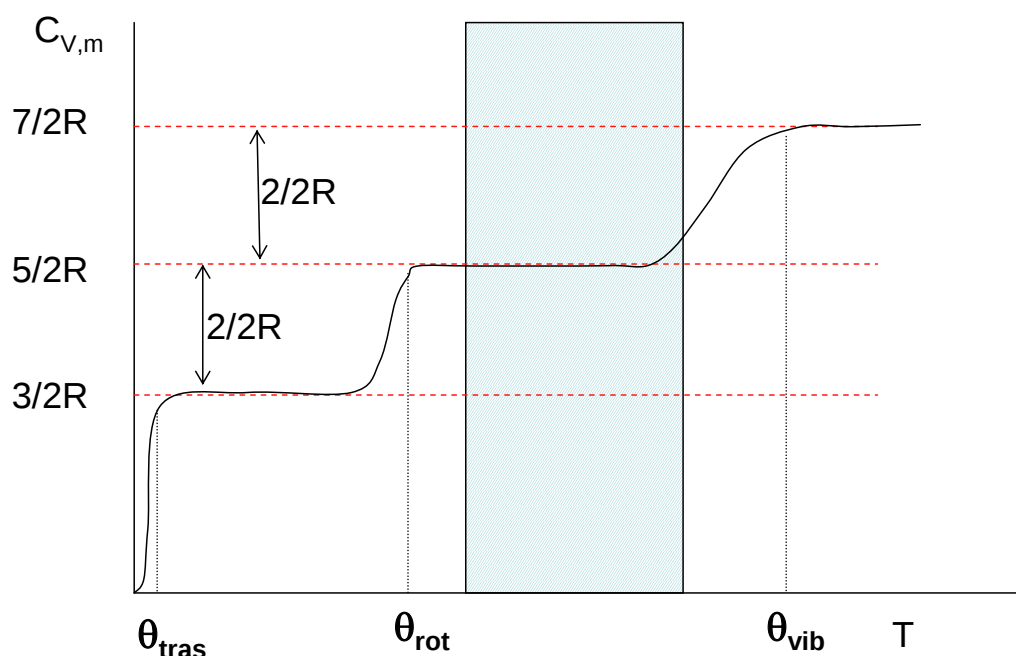
$$C_{V,\text{ele}} = \left(\frac{\partial U_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_{N,V} = 0 \quad (121)$$

Lógicamente, si no hay estados electrónicos accesibles el sistema no puede variar su energía interna cuando variemos la temperatura ya que sólo puede acceder al nivel electrónico fundamental.

A la hora de analizar las expresiones obtenidas hemos de tener en cuenta lo dicho respecto a la energía interna. En el caso de la traslación y la rotación están obtenidas asumiendo que nos encontramos a una temperatura T tal que $T \gg \theta_{\text{tras}}$ y $T \gg \theta_{\text{vib}}$. Por supuesto estas expresiones de la capacidad calorífica traslacional y rotacional como un múltiplo entero o semientero de R , independiente de la temperatura, no serán válidas si la temperatura se acerca o baja por debajo del valor de la temperatura característica. La expresión de la

capacidad calorífica vibracional es válida para cualquier temperatura (siempre que sea aceptable la aproximación del oscilador armónico).

Si cubriésemos todo el intervalo de temperaturas, la forma que tendría la capacidad calorífica de una molécula diatómica en función de la temperatura sería aproximadamente la que aparece en la siguiente figura. Nótese que los valores de las temperaturas características no están a escala ya que la de traslación puede ser del orden de 10^{-14} - 10^{-15} Kelvin, la de rotación del orden de unidades o decenas de Kelvin y la de vibración del orden de centenares o miles de Kelvin.



Es importante destacar que un modo de movimiento se vuelve 'activo' cuando superamos su temperatura característica (empiezan a llenarse estados excitados) y en ese momento su contribución calorífica se aproxima rápidamente al valor predicho por el teorema de equipartición (términos cuadráticos por $1/2R$). Para la mayor parte de moléculas, en las temperaturas habituales de trabajo nos encontramos en la zona rayada en azul. Es decir, que para la mayor parte de moléculas a las temperaturas habituales de trabajo podemos tomar el valor clásico de las capacidades caloríficas traslacionales y rotacionales, mientras que la vibración o no contribuye o lo hace en una

cantidad menor de $2/2R$. Por eso suele ser una buena aproximación tomar como capacidad calorífica molar a temperatura ambiente el valor de $5/2R$ para gases formados por moléculas diatómicas (y lineales); $3/2R$ para gases monoatómicos (sólo contribuye la traslación) y $6/2R$ (tres traslaciones más tres rotaciones) para gases formados por moléculas no lineales.

-Entropía:

Para calcular la entropía de un gas ideal tenemos que utilizar la expresión:

$$S = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q \quad (122)$$

Sustituyendo (100) en esta expresión y teniendo en cuenta que la derivada es a N y V constante:

$$\begin{aligned} S &= kT \left(\frac{\partial \ln \frac{q^N}{N!}}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln \frac{q^N}{N!} = kT \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln q^N - k \ln N! = \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q - k \ln N! \end{aligned} \quad (123)$$

Si ahora tenemos en cuenta que la función de partición molecular se expresa como el producto de diversos factores:

$$\begin{aligned} S &= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}} - k \ln N! = \\ &= NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{\text{tras}} + NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{rot}} + \\ &+ NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{vib}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{vib}} + NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{ele}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{ele}} - k \ln N! \end{aligned} \quad (124)$$

En el caso de la entropía aparece un factor $(-k \ln N!)$ debido a la indistinguibilidad de las moléculas. La indistinguibilidad no afecta para el cálculo de la presión o de la energía interna pero sí para la entropía. Cuando las moléculas son indistinguibles existen muchos menos microestados posibles por lo que también son menores las posibilidades de desordenar el sistema. Así pues la entropía disminuye en el factor $k \ln N!$. A la hora de separar la entropía en distintas contribuciones (traslacional, rotacional, vibracional y

electrónica), el término de indistinguibilidad suele agruparse junto al de traslación. Esta convención se toma debido a que estos dos términos aparecen siempre mientras que los demás no (pensemos por ejemplo en un gas monoatómico, donde no existen ni rotación ni vibración). Así pues la expresión anterior puede escribirse como:

$$\begin{aligned}
 S = & \underbrace{NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{\text{tras}} - k \ln N!}_{S_{\text{tras}}} + \underbrace{NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{rot}}}_{S_{\text{rot}}} + \\
 & \underbrace{NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{vib}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{vib}}}_{S_{\text{vib}}} + \underbrace{NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{ele}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{ele}}}_{S_{\text{ele}}}
 \end{aligned} \quad (125)$$

Calculemos ahora cada una de las contribuciones:

-Traslacional:

Sustituyendo la expresión de la función de partición traslacional y usando la aproximación de Stirling:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{tras}} = & NkT \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T} \right)_V + Nk \ln q_{\text{tras}} - k \ln N! = NkT \left(\frac{\partial \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V}{\partial T} \right)_V + \\
 & + Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - k N \ln N + k N = NkT \frac{3}{2T} + Nk \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \right] - \\
 & - k N \ln N + k N = \frac{5}{2} k N + k N \ln \left[\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right]
 \end{aligned}$$

Teniendo en cuenta que $Nk=nR$ y que en un gas ideal $V/N=kT/P$, la expresión anterior queda:

$$S_{\text{tras}} = \frac{5}{2} nR + nR \ln \left[\left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{(kT)^{5/2}}{P} \right] \quad (126)$$

Esta expresión se conoce como ecuación de Sackur-Tetrode y proporciona la entropía de un gas ideal monoatómico en el que la contribución electrónica sea nula.

-Rotacional:

Para un gas diatómico o poliatómico lineal, la contribución rotacional a la entropía es:

$$S_{\text{rot}} = NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{rot}} =$$

$$= NkT \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma h B}}{dT} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B} = NkT \frac{1}{T} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B} = nR + nR \ln \frac{kT}{\sigma h B} \quad (127)$$

Para un gas poliatómico no lineal:

$$S_{\text{rot}} = \frac{3}{2} nR + nR \ln \left[\frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \frac{T^{3/2}}{\sqrt{\theta_a \theta_b \theta_c}} \right] \quad (128)$$

-Vibracional:

Para un gas diatómico, que sólo tiene un modo de vibración:

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

$$= NkT \frac{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} - Nk \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right) = nR \frac{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} - nR \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right) \quad (129)$$

En un gas poliatómico tendríamos un término como éste por cada uno de los modos normales de vibración.

-Electrónica:

Si suponemos que no existen niveles electrónicos excitados de baja energía $q_{\text{ele}} = g_{\text{ele},0}$ por lo que la contribución a la entropía será:

$$S_{\text{ele}} = NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{ele}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{ele}} = Nk \ln g_{\text{ele},0} = nR \ln g_{\text{ele},0} \quad (130)$$

Es decir, la contribución electrónica sólo será nula si $g_{\text{ele},0} = 1$. En ese caso no hay posibilidad de desordenar el sistema entre estados electrónicos y la entropía electrónica será cero. Pero si el nivel electrónico fundamental es un doblete ($g_{\text{ele}} = 2$) entonces el sistema puede desordenarse entre dos estados y tendremos una contribución a la entropía ($nR \ln 2$)

Energía libre y Constante de Equilibrio

Para obtener la energía libre de Gibbs podemos usar la siguiente relación con la energía libre de Helmholtz:

$$G - G(0) = A - A(0) + PV = -kT \ln Q + PV \quad (131)$$

Para un gas ideal $Q = q^N/N!$ y $PV = NkT$ con lo que tendremos:

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} + NkT = -kT \ln q^N + kT \ln N! + NkT = \\ &= -NkT \ln q + NkT \ln N - NkT + NkT = -NkT \ln q + NkT \ln N = -NkT \ln \frac{q}{N} \end{aligned} \quad (132)$$

El término $NkT \ln N$ proviene de nuevo de la indistinguibilidad de las partículas. Este factor, como hemos discutido, disminuye la entropía, y por lo tanto aumenta la energía libre. Si sustituimos ahora la expresión de la función de partición molecular e incluimos el factor de indistinguibilidad junto a la traslación (como hicimos en la entropía) podemos separar la energía libre en distintas contribuciones:

$$\begin{aligned} G - G(0) &= -NkT \ln \frac{q_{\text{tras}} q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}}}{N} = -NkT \ln \frac{q_{\text{tras}}}{N} - NkT \ln q_{\text{rot}} - NkT \ln q_{\text{vib}} - \\ &- NkT \ln q_{\text{ele}} = G_{\text{tras}} + G_{\text{rot}} + G_{\text{vib}} + G_{\text{ele}} \end{aligned} \quad (133)$$

Conocida la energía libre podemos encontrar también una expresión para la constante de equilibrio de una reacción entre gases ideales basada en las funciones de partición, es decir en magnitudes microscópicas. Una reacción química cualquiera ($aA + bB + \dots \rightarrow cC + dD + \dots$) puede escribirse en general como $\sum_J \nu_J J = 0$, donde J son las especies implicadas y ν_J los coeficientes estequiométricos (positivos para productos y negativos para reactivos). Para este proceso entre gases ideales la constante de equilibrio, en escala de presiones, se escribe como:

$$K_P = \prod_J \left(\frac{P_{J,\text{eq}}}{P^0} \right)^{\nu_J} \quad (134)$$

donde $P_{J,\text{eq}}$ son las presiones en el equilibrio y P^0 la presión estándar (1 bar). Esta constante de equilibrio está relacionada con la energía libre de reacción estándar a través de la ecuación:

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_P \quad (135)$$

La energía libre de reacción estándar se obtiene de las energía libres molares estándar de las distintas especies químicas implicadas en el equilibrio:

$$\Delta G_r^0 = \sum_j \nu_j G_{j,m}^0 \quad (136)$$

Para calcular la energía libre molar estándar de un gas ideal usaremos la expresión (132) tomando $N=N_A$ y el volumen (necesario para obtener la función de partición traslacional) lo tomaremos también molar estándar ($V_m^0 = RT/P^0$). De esta manera obtendremos la función de partición molar estándar q_m^0 :

$$q_m^0 = q_{\text{tras},m}^0 q_{\text{rot}} q_{\text{vib}} q_{\text{ele}} \quad (137)$$

ya que la única función de partición que depende del volumen es la traslacional que cuando es molar estándar se obtiene como:

$$q_{\text{tras},m}^0 = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V_m^0 = \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{RT}{P^0} \quad (138)$$

(en este caso la función de partición, al ser molar, tiene unidades de mol^{-1}). De esta forma la energía libre molar estándar de la especie J, calculada con la expresión (132) queda:

$$\begin{aligned} G_{J,m}^0 - G_{J,m}^0(0) &= -N_A k T \ln \frac{q_m^0}{N_A} \\ G_{J,m}^0 &= G_{J,m}^0(0) - N_A k T \ln \frac{q_m^0}{N_A} = G_{J,m}^0(0) - RT \ln \frac{q_m^0}{N_A} \end{aligned} \quad (139)$$

La energía libre a temperatura cero $G(0)$ es lo mismo que la energía interna a cero ya que $G=H-TS=U+PV-TS$. A cero kelvin el volumen de un gas ideal tiende a cero y por tanto $G(0)=H(0)=U(0)$. $U(0)$ recordemos que es la energía del sistema cuando todas las moléculas se encuentran en el nivel energético fundamental en todas sus contribuciones (traslacional, rotacional, vibracional y electrónica). Hay que recordar que esta magnitud se puede tomar arbitrariamente como cero para una especie, pero en una reacción química existen varias especies involucradas y no podemos hacerla cero para todas simultáneamente. El origen de energías debe ser el mismo cuando comparamos la estabilidad de distintas especies químicas.

$$G_{J,m}^0 = U_{J,m}^0(0) - RT \ln \frac{q_m^0}{N_A} \quad (140)$$

Ahora podemos obtener la energía libre de reacción molar estándar de acuerdo con (136):

$$\Delta G_r^0 = \sum_j \nu_j G_{j,m}^0 = \sum_j \nu_j U_{j,m}^0(0) - RT \sum_j \nu_j \ln \frac{q_{j,m}^0}{N_A} \quad (141)$$

El primer término de la derecha ($\sum_j \nu_j U_{j,m}^0(0)$) define la energía interna de reacción a cero kelvin $\Delta U_r(0)$ y tiene en cuenta la diferencia de energías entre los estados fundamentales de las especies implicadas en la reacción. Así nos queda:

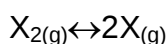
$$\begin{aligned} \Delta G_r^0 &= \Delta U_r(0) - RT \sum_j \nu_j \ln \frac{q_{j,m}^0}{N_A} = \Delta U_r(0) - RT \sum_j \ln \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} = \\ &= \Delta U_r(0) - RT \ln \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} \end{aligned} \quad (142)$$

y sustituyendo esta energía libre de reacción estándar en la relación (135):

$$\begin{aligned} \Delta U_r(0) - RT \ln \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} &= -RT \ln K_p \\ \ln K_p &= -\frac{\Delta U_r(0)}{RT} + \ln \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} \\ K_p &= e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_j \left(\frac{q_{j,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_j} \end{aligned} \quad (143)$$

Expresión esta última que nos da la constante de equilibrio a partir de las funciones de partición moleculares de las especies implicadas y la energía interna de reacción a cero kelvin, que refleja las diferencias entre las energías de los estados fundamentales.

Para aclarar esta expresión veamos un ejemplo concreto. Supongamos que queremos calcular la constante de equilibrio de una disociación:

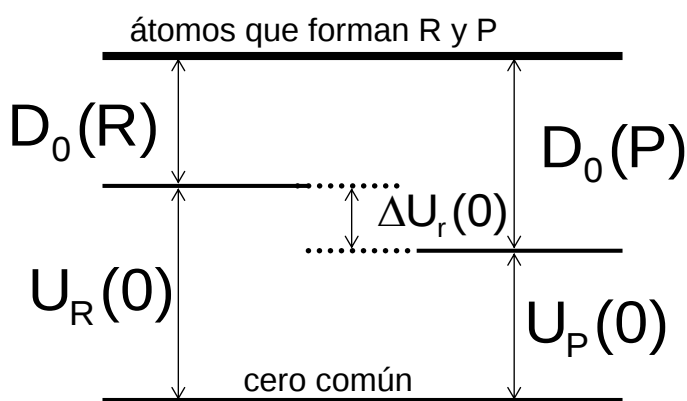


$$K_p = \frac{\left(\frac{q_{X,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{X_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$

Necesitamos las funciones de partición de X_2 y X . En el primer caso habrá que tener en cuenta las contribuciones traslacional, rotacional, vibracional y electrónica. Para X , puesto que se trata de átomos, sólo tendremos las contribuciones traslacional y electrónica. La energía de reacción a cero kelvin es: $\Delta U_r(0) = 2U_{X,m}^0(0) - U_{X_2,m}^0(0)$, es decir la diferencia de energía entre los átomos y la molécula cuando se encuentran en sus estados más bajos de energía. Esta cantidad es justamente la energía de disociación de 1 mol de X_2 $D_0(X_2)$. Así la constante de equilibrio nos queda:

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

En general, y tal y como se muestra en el siguiente esquema, la energía de reacción a cero kelvin, que tiene en cuenta la diferencia de energía entre los estados fundamentales de productos (P) y reactivos (R), puede obtenerse de las respectivas energías de disociación de P y R:

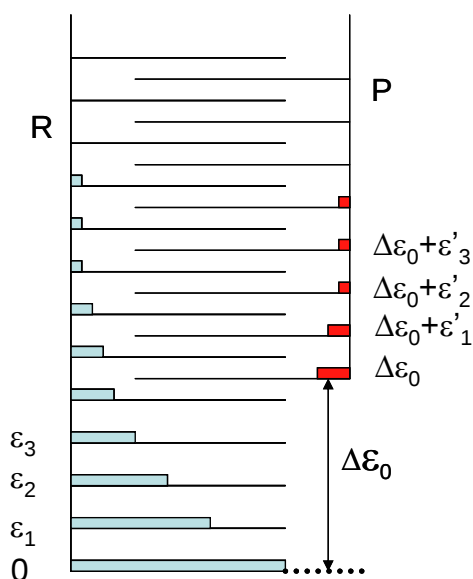


$$D_0(R) + U_R(0) = D_0(P) + U_P(0)$$

$$D_0(R) - D_0(P) = U_P(0) - U_R(0)$$

$$\Delta U_r(0) = U_P(0) - U_R(0) = D_0(R) - D_0(P)$$

Debido a la importancia de la constante de equilibrio en química, vamos a plantear una derivación alternativa de la misma, mostrando su relación con la ley de distribución de Boltzmann. Consideremos un sistema $R \leftrightarrow P$. Podemos aplicar la ley de distribución de Boltzmann si consideramos conjuntamente los estados moleculares de R y P:



Nótese que hemos puesto el origen de energías en el estado fundamental global, que en este caso resulta ser uno de los de R. Ahora ya no podemos por tanto dar el valor cero al estado fundamental de P. La función de partición molecular de todo el sistema (q_{RP}) se obtendrá sumando sobre todos los estados moleculares que aparecen (los de R y los de P):

$$q_{RP} = \underbrace{1 + e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots}_R + \underbrace{e^{-\beta\Delta\epsilon_0} + e^{-\beta(\Delta\epsilon_0 + \epsilon'_1)} + e^{-\beta(\Delta\epsilon_0 + \epsilon'_2)} + \dots}_P$$

Si R y P estuvieran solos, calcularíamos sus respectivas funciones de partición tomando como cero su estado fundamental:

$$q_R = 1 + e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + \dots$$

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

La proporción de moléculas que en promedio se encuentran en un estado molecular j (que supongamos que es de los de R) se obtendrá usando la ley de distribución de Boltzmann:

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

Podemos ahora calcular la proporción de moléculas que serán de tipo R sumando las proporciones de moléculas que están en todos los estados moleculares que pertenecen a los reactivos (R):

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

De la misma manera podemos calcular la proporción de moléculas que serán de tipo P sumando sobre todos los estados moleculares que pertenecen a los productos:

$$\frac{\langle N_P \rangle}{N} = \sum_{i \in P} \frac{\langle N_i \rangle}{N} = \sum_{i \in P} \frac{e^{-\beta(\Delta \epsilon_0 + \epsilon'_i)}}{q_{RP}} = \frac{\sum_{i \in P} e^{-\beta \Delta \epsilon_0} e^{-\beta \epsilon'_i}}{q_{RP}} = \frac{e^{-\beta \Delta \epsilon_0} \sum_{i \in P} e^{-\beta \epsilon'_i}}{q_{RP}} = \frac{q_P}{q_{RP}} e^{-\beta \Delta \epsilon_0}$$

y podemos ahora obtener la constante de equilibrio como la relación entre el número medio de moléculas de tipo P y de tipo R, quedando:

$$K = \frac{\langle N_P \rangle}{\langle N_R \rangle} = \frac{\frac{\langle N_P \rangle}{N}}{\frac{\langle N_R \rangle}{N}} = \frac{\frac{q_P}{q_{RP}} e^{-\beta \Delta \epsilon_0}}{\frac{q_R}{q_{RP}}} = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}} \quad (144)$$

que es el mismo resultado que hemos encontrado antes (a excepción de los estados estándar necesarios para el cálculo de la constante expresada como K_P). Téngase en cuenta que $\Delta \epsilon_0$ se refiere a la diferencia de energía por molécula y $\Delta U_r(0)$ por mol, por eso el primero aparece dividido por kT y el segundo por RT :

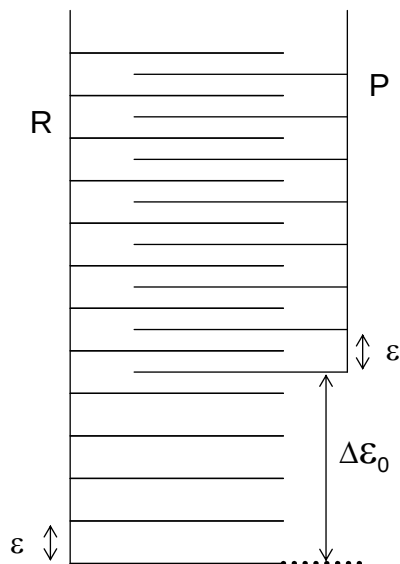
$$\frac{\Delta \epsilon_0}{kT} = \frac{N_A \Delta \epsilon_0}{N_A kT} = \frac{\Delta U_r(0)}{RT}$$

Por lo tanto podemos ver que la constante de equilibrio es el resultado de distribuir las moléculas entre todos los estados moleculares (de R y P) de acuerdo con la ley de distribución de Boltzmann. Esta distribución puede obtenerse como el resultado de de dos factores: el número de microestados accesibles a cada especie (q_P/q_R , calculada cada una de ellas para cada especie por separado) y un factor que tiene en cuenta el diferente origen de energía y por lo tanto cuál es el estado fundamental de menor energía ($e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}}$).

Vamos a utilizar esta última expresión (144) para analizar las diferentes contribuciones al equilibrio químico sobre un ejemplo genérico del tipo $R \leftrightarrow P$. Vamos a suponer que el estado fundamental de R es de menor energía que el

de P (como en la figura anterior) pero vamos a considerar dos situaciones límites respecto a las funciones de partición de R y P.

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



En este caso $\Delta\epsilon_0 = \epsilon_0(P) - \epsilon_0(R) > 0$, por lo que $e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} < 1$. Por otra parte las funciones de partición de P y R, calculadas por separado, son iguales:

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

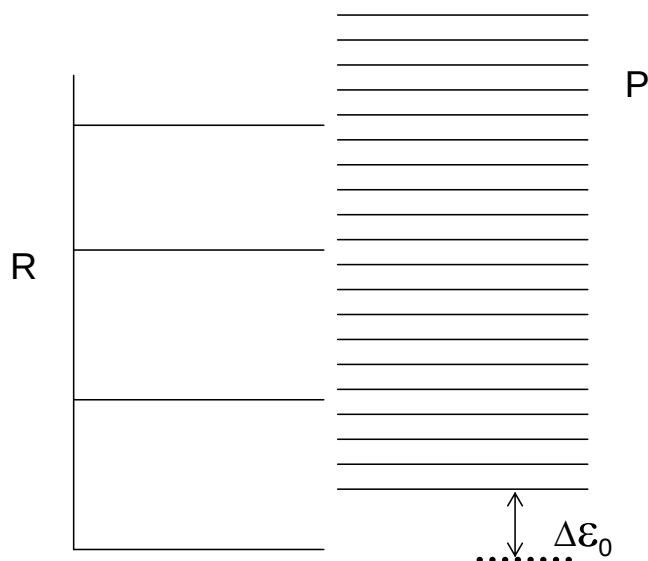
Por lo tanto, la constante de equilibrio en este caso será:

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

es decir, el equilibrio estará desplazado hacia los reactivos ($\langle N_R \rangle > \langle N_P \rangle$) debido a que tiene estados moleculares de menor energía.

Termodinámicamente este ejemplo correspondería a un proceso endotérmico (los estados de P son más energéticos que los de R) que estará desplazado hacia la izquierda.

ii) Los estados moleculares excitados son más accesibles en P que en R (están más juntos en P que en R)



En este caso al igual que antes $\Delta \epsilon_0 = \epsilon_0(P) - \epsilon_0(R) > 0$, por lo que $e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}} < 1$. Sin embargo ahora, si calculamos las funciones de partición por separado de P y R, dado que los estados excitados están más accesibles para P que para R $q_P \gg q_R$. Así, ahora la constante de equilibrio es el producto de dos factores, uno mayor que la unidad y otro menor:

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

¿Hacia donde se estará desplazado el equilibrio en este caso?. Va depender de la temperatura. Si la temperatura es baja entonces el exponente del segundo factor crecerá y al ser negativo este factor ($e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}}$) se hará tanto más pequeño con lo que a bajas temperaturas la constante de equilibrio será menor que la unidad y el equilibrio se desplaza hacia reactivos. Esto es lógico si miramos el diagrama de estados moleculares que aparece en la siguiente figura. A temperatura suficientemente baja sólo estaría accesible el estado fundamental, que resulta ser de R, con lo que todas las moléculas acabarían siendo de reactivos. ¿Qué ocurre al aumentar la temperatura?. Ahora el exponente del segundo factor va decreciendo con lo que éste se acerca a la unidad y como el primer factor (q_P/q_R) es mayor que la unidad la constante terminaría siendo mayor que uno, el equilibrio se desplaza hacia productos al aumentar la temperatura. Si miramos el diagrama de estados, al aumentar la

temperatura empiezan a ser accesibles los estados excitados, pero resulta que hay muchos más estados excitados de baja energía que pertenecen a productos que a reactivos por lo que acabaría habiendo más moléculas de tipo P que de tipo R.

Termodinámicamente tenemos un proceso endotérmico (los estados de P más energéticos que los de R) que al aumentar la temperatura se desplaza hacia la derecha. ¿Por qué ocurre esto?. Se trata de un fenómeno gobernado por el aumento de entropía. En este ejemplo podemos ver que al ir de R hacia P el número de estados excitados accesibles es mucho mayor, por lo que aumentan las posibilidades de desordenar el sistema entre esos estados. Dicho de otra manera, el equilibrio depende de consideraciones energéticas (esencialmente de $\Delta\epsilon_0$) pero también de la entropía. En este ejemplo existen muchos más estados accesibles en P que en R, así que las posibilidades de desorden son mayores cuando el sistema se desplaza hacia P.

