

Tema 1. Termodinámica Estadística

1. Introducción a la Termodinámica Estadística.
2. Estados de un Sistema. Relación entre las Propiedades Macroscópicas y Microscópicas de un Sistema.
3. Funciones Termodinámicas en el Colectivo Canónico.
4. Propiedades e interpretación de la Función de Partición Canónica.
5. Función de Partición en Sistemas de Partículas no Interactuantes.
6. Función de Partición Molecular.
7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal.

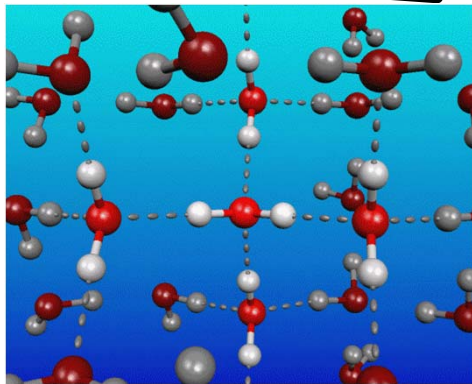
Bibliografía

- **Tuñón & Silla** 'Química Molecular Estadística' (Temas 1-4)
- **Levine** 'Fisicoquímica' (Tema 22, vol. 2) 5ª Ed.

1. Introducción

*Descripción
microscópica*

Mecánica



Magnitudes

Pesos moleculares
Geometría molecular
Fuerzas intermoleculares
Fuerzas intramoleculares
Velocidades y posiciones o Ψ
...

18 g H_2O
277 K
18 cm^3

*Descripción
macroscópica*

Termodinámica



Magnitudes

Energía Interna
Entropía
Capacidad calorífica
Tensión superficial
Viscosidad
...

Mecánica Estadística

1. Introducción

Fundamentos Mecánica Estadística

Punto Partida
Mecánica



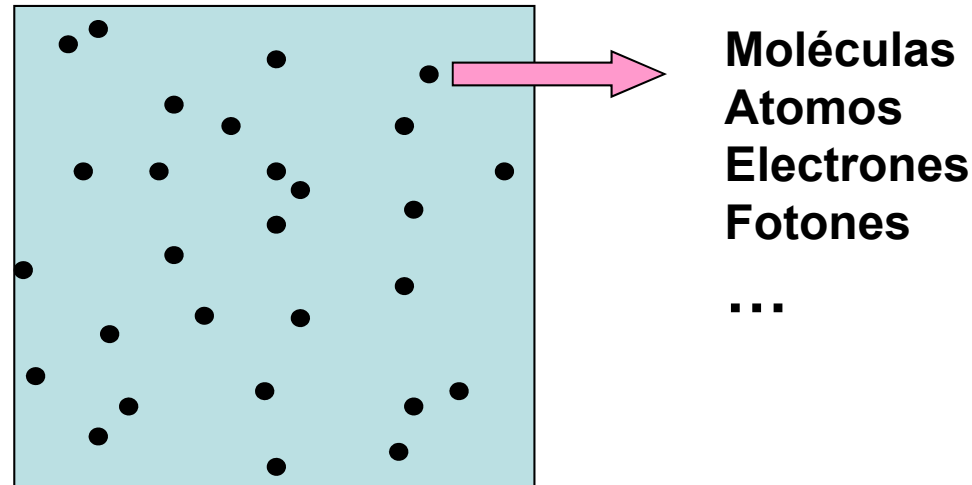
Punto Llegada
Termodinámica

Objetivos de la mecánica estadística

1. Calcular las magnitudes macroscópicas($U, S, G...$) a partir de la descripción microscópica
2. Interpretar las magnitudes macroscópicas($U, S, G...$) a través de la descripción microscópica.

2. Estados de un Sistema

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



El Estado del Sistema se puede especificar de dos maneras:

- Estado macroscópico o **Macroestado** (o estado termodinámico)
- Estado microscópico o **Microestado** (o estado mecánico)

2. Estados de un Sistema

Macroestado: Se define por los valores de variables macroscópicas denominadas *funciones de estado* (Presión, Temperatura, Volumen, número de moles, masa, ...)

- Para un *sistema con una fase y un componente* solo se necesitan **3** magnitudes macroscópicas para dejar definido el estado del sistema.

1 mol
T=298 K
V=30 L

gas

$$P = \frac{nRT}{V} \quad \text{Gas ideal}$$

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

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

2. Estados de un Sistema

Microestado en Mecánica Clásica

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

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

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

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

- La **energía de un microestado**

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

Microestado en Mecánica Cuántica

- Para un sistema formado por N partículas un **microestado** queda definido si se conoce la función de onda del sistema y los valores de los **$4N$ números cuánticos**.

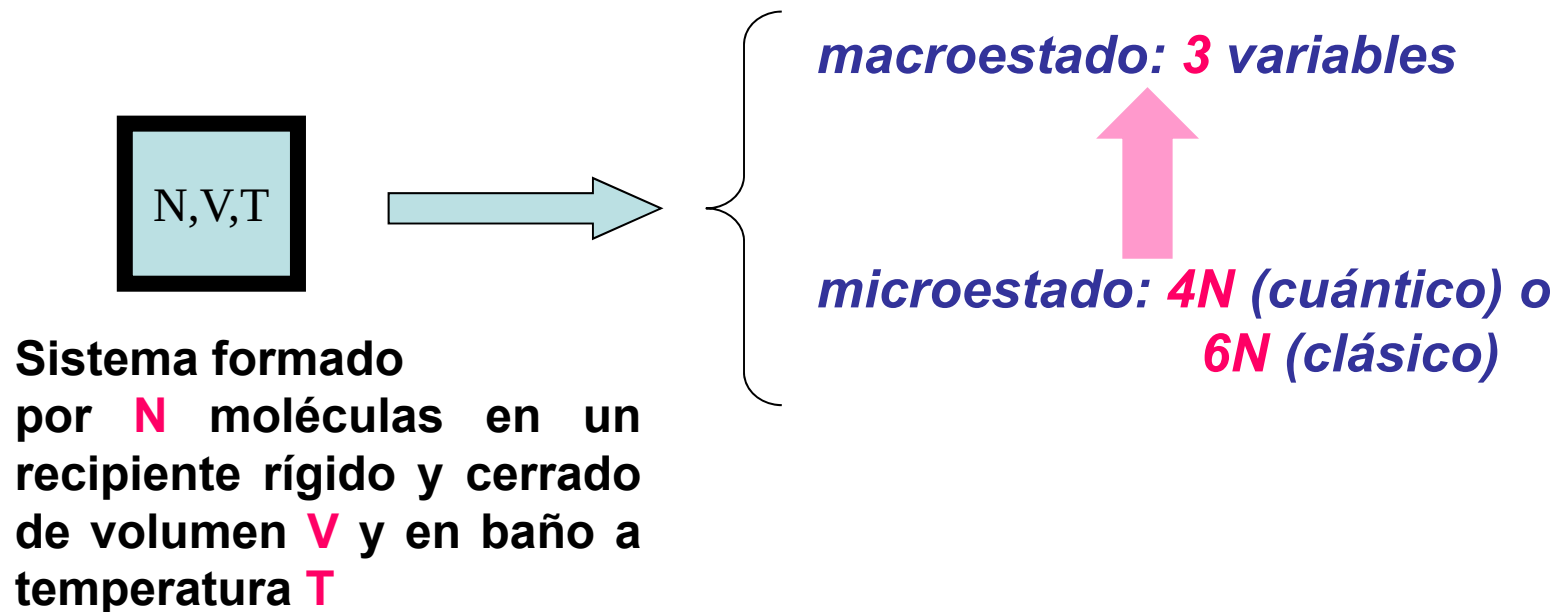
- Para un sistema formado por N partículas y volumen V , los **posibles microestados** se obtienen resolviendo la **ecuación de Schrödinger**.

- La **energía de un microestado j**

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

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?



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

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?

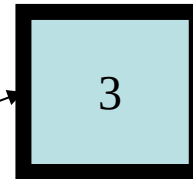
Macroestado

Tiempo

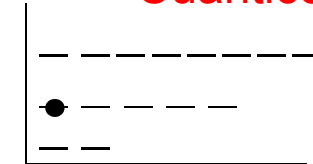
Microestado

Clásico

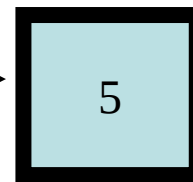
Cuántico



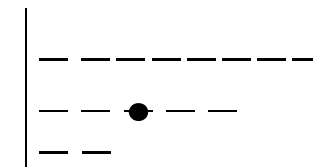
$\{r\}_3, \{v\}_3, E_3$



Ψ_3, E_3



$\{r\}_5, \{v\}_5, E_5$



Ψ_5, E_5

- a) A un estado macroscópico le corresponden un número enorme de microestados
- b) Un microestado puede ser visitado varias veces

distintos

5432
5432

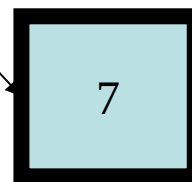


$\{r\}_7, \{v\}_7, E_7$



Ψ_7, E_7

$$U = \langle E_j \rangle_t$$



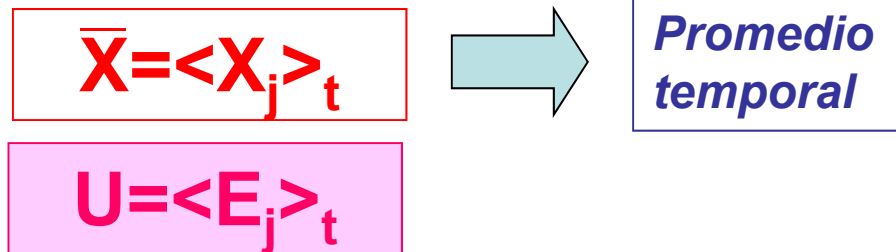
⋮

Las propiedades (mecánicas) del macroestado resultan de un promedio temporal sobre los microestados visitados

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre macroestado y microestado?

- Cuando una propiedad esté definida en cada microestado (N, V, E, P) el valor macroscópico corresponderá al promedio temporal



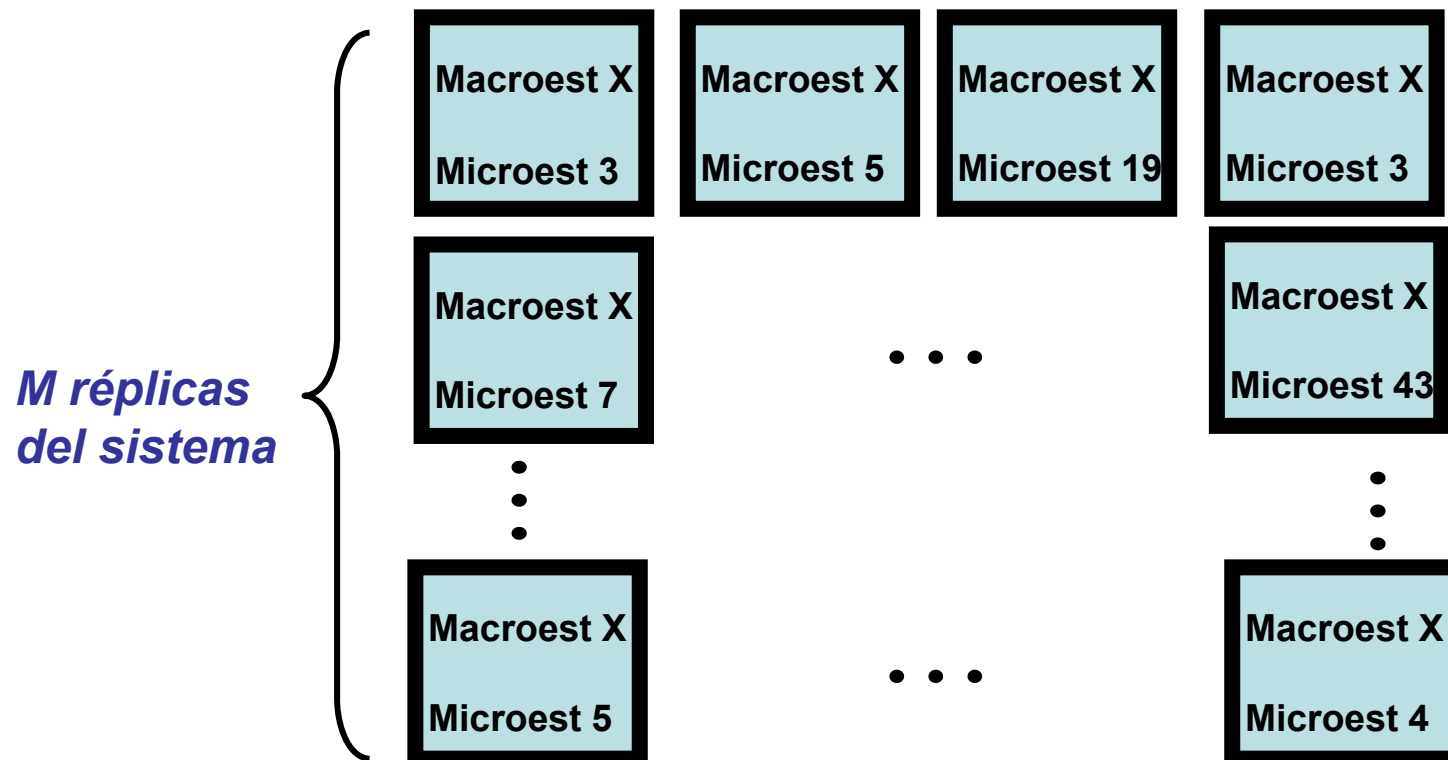
Problemas

- Necesidad de realizar el promedio temporal: hemos de estudiar cómo el sistema evoluciona, pasando de un microestado a otro qué microestados visita, cuánto tiempo...
- No todas las magnitudes termodinámicas pueden calcularse así, algunas no están definidas en los microestados sino que dependen de cómo el sistema se reparte entre los diferentes microestados

2. Estados de un Sistema

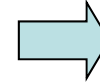
¿Podemos evitar el promedio temporal?  Colectivo

- Conjunto de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo macroestado pero congeladas en diferentes microestados



2. Estados de un Sistema

¿Podemos evitar el promedio temporal?



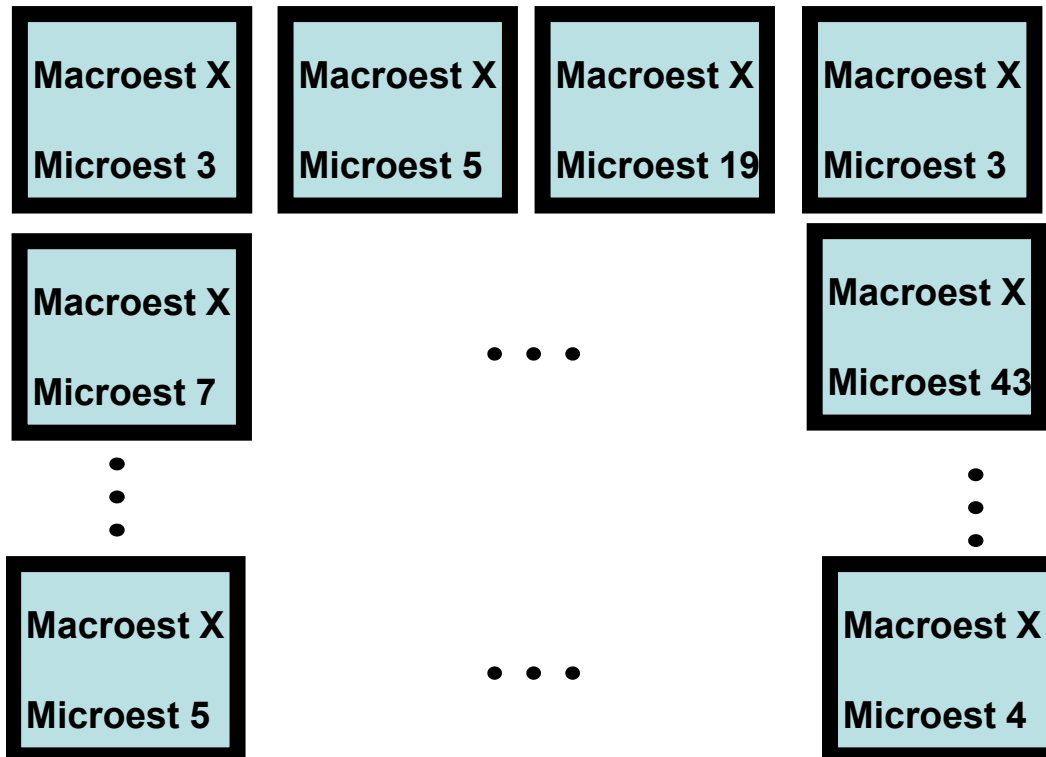
Colectivo

- Conjunto de réplicas idénticas del sistema, todas en el mismo macroestado pero congeladas en diferentes microestados

$$\langle E \rangle_{col} = \sum_{i=1}^{réplicas} \frac{E_i}{M} = \sum_j^{microest} \frac{m_j E_j}{M} = \sum_j p_j E_j$$

m_j = el nº de réplicas que se encuentran En el microestado j (E_j)

p_j = probabilidad de que aparezca en el colectivo un microestado j (m_j/M)



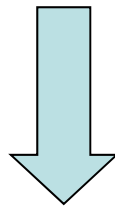
2. Estados de un Sistema

Hipótesis Ergódica (ergodicidad)

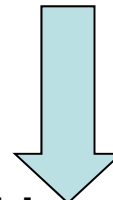
- Si suponemos que el proceso de medida es muy largo comparado con el tiempo que el sistema tarda en pasar de un microestado a otro, el sistema visitará durante la medida todos los microestados posibles, permaneciendo en cada uno de ellos un tiempo proporcional a la probabilidad de ocupación de ese microestado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

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

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



Variables macroscópicas

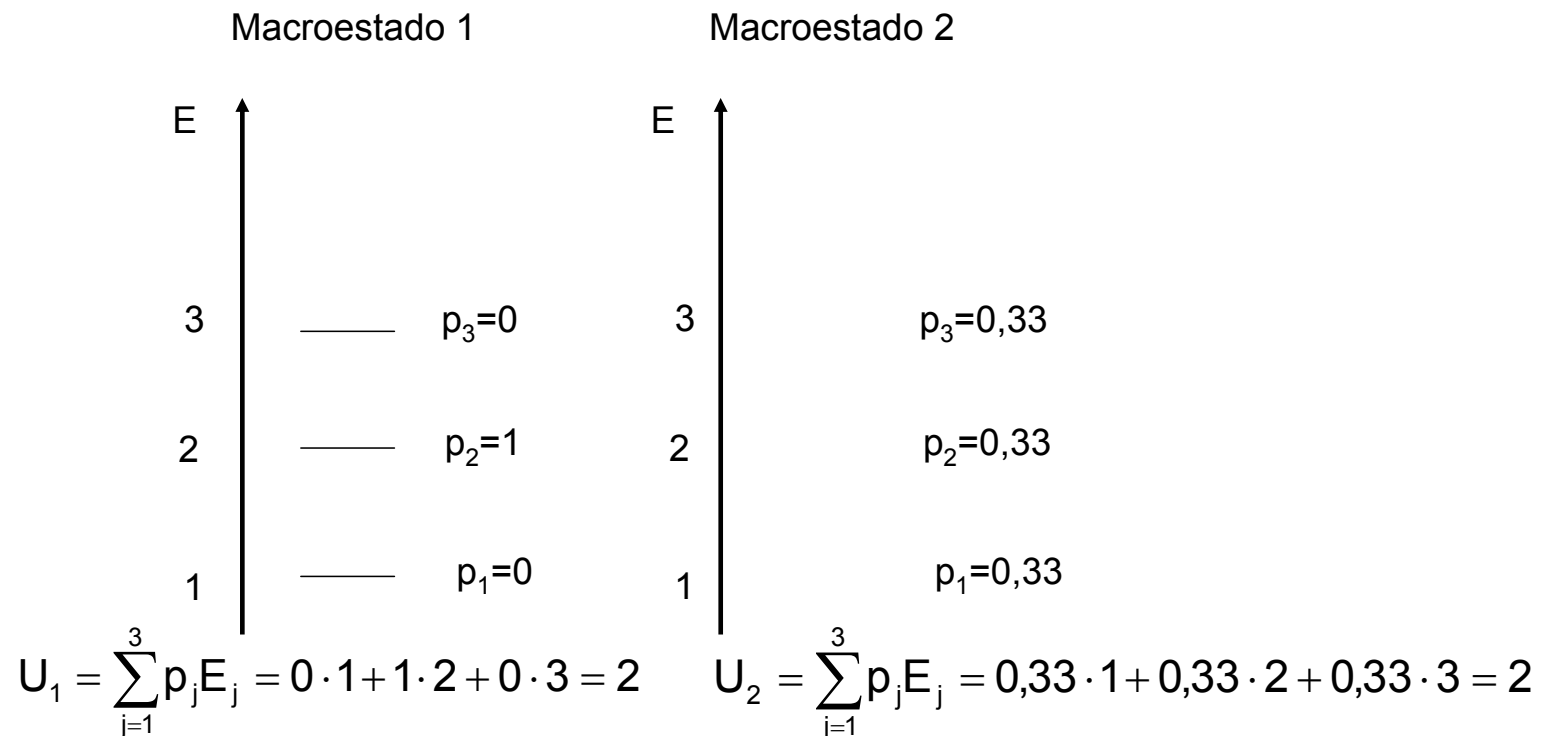


Variables microscópicas

2. Estados de un Sistema

¿Podemos calcular otras propiedades?

- Supongamos un sistema con tres posibles microestados con Energías $E_1 = 1$, $E_2 = 2$ y $E_3 = 3$



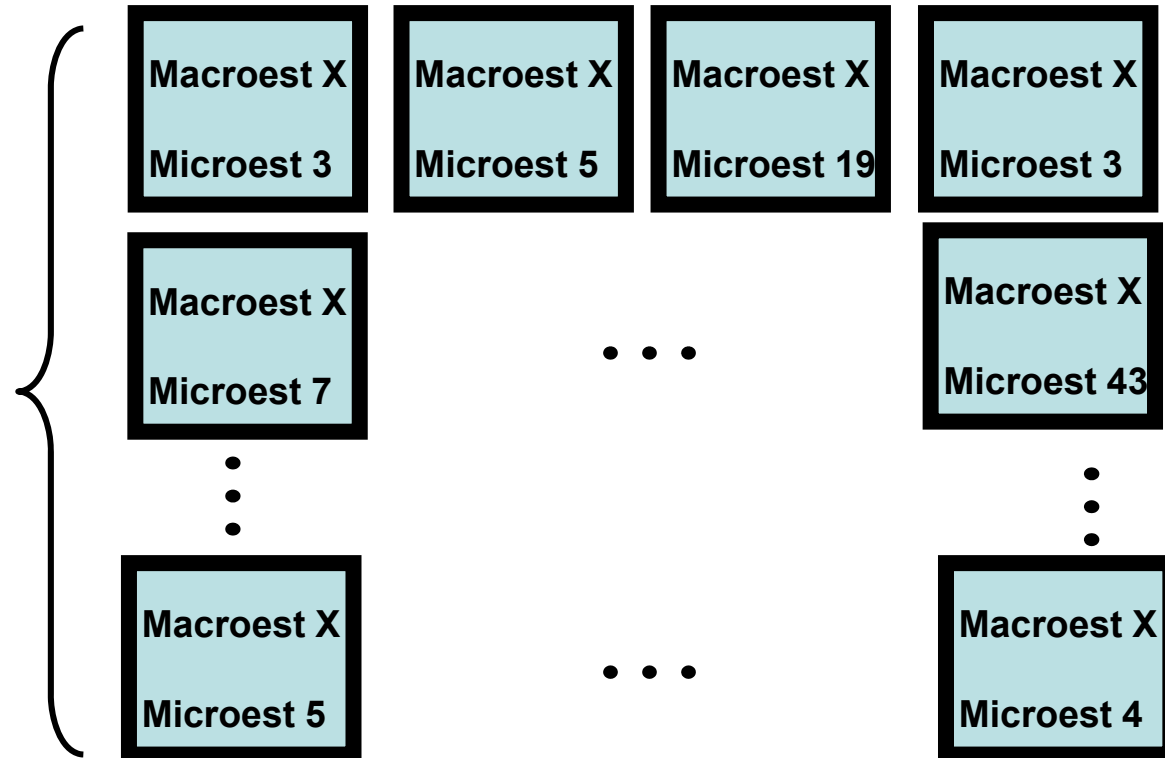
$$S_1 < S_2$$

La entropía depende de cómo el sistema se reparte entre los microestados y no del valor que toma una propiedad en cada microestado

2. Estados de un Sistema

¿Cómo calcular S?
El desorden del
Colectivo...

M réplicas



¿cómo se reparte el sistema entre los microestados?

Número de formas de repartir las M réplicas de manera que siempre haya:

m_1 réplicas en el microestado 1
 m_2 réplicas en el microestado 2
 $\vdots$
 m_n réplicas en el microestado n

2. Estados de un Sistema

Peso (W) de una distribución ($m_1, m_2, \dots, m_n$): el número de formas en que se pueden repartir las M réplicas (distinguibles) conservando dicha distribución.

$$W_{col} = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots m_n!} = \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!}$$

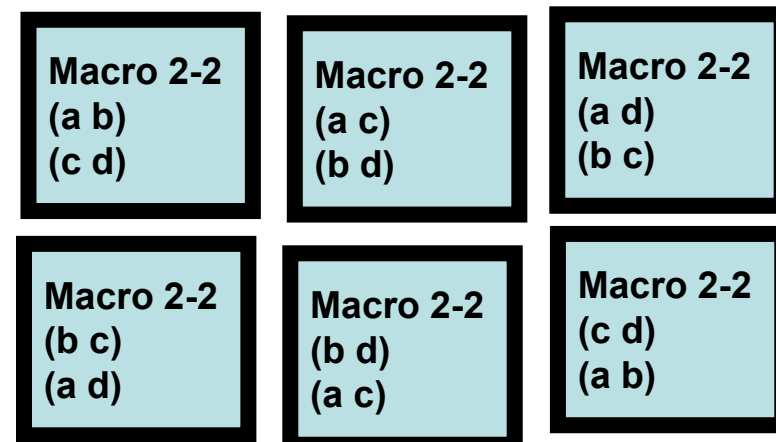
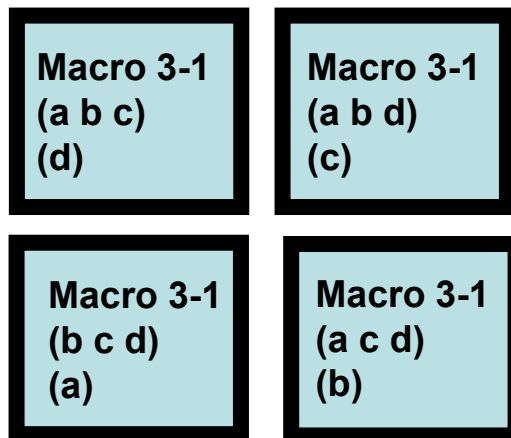
¿En cuántas formas podemos repartir 4 letras diferentes a, b, c, d (distinguibles) en dos grupos (microestados)?:

a) 3 letras en un grupo
Y 1 letra en otro:

$$W_{col} = \frac{4!}{3!1!} = 4$$

b) 2 letras en un grupo
Y 2 letras en otro:

$$W_{col} = \frac{4!}{2!2!} = 6$$

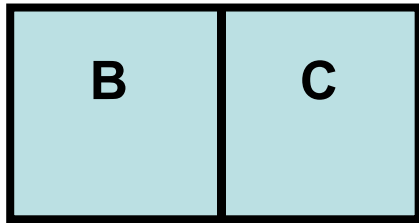


b) es más desordenado que a)

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre entropía y desorden?

- Supongamos un sistema formado por dos partes independientes



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

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

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

k = constante del Boltzmann

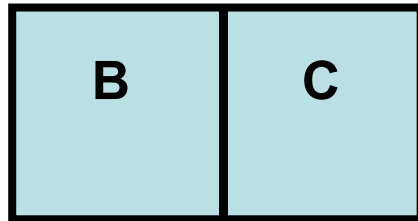
$$W_{col} = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots m_n!} = \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!}$$

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

2. Estados de un Sistema

¿Qué relación hay entre entropía y desorden?

- Supongamos un sistema formado por dos partes independientes



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

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

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

$$W_{col} = \frac{M!}{m_1! m_2! \dots m_n!} = \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!}$$

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

Aproximación de Stirling

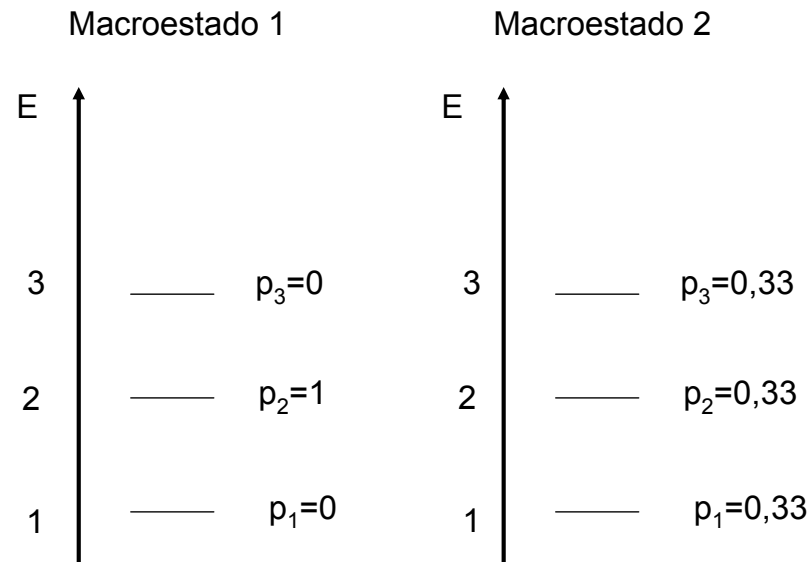
$$\ln N! \approx N \ln N - N$$

$$S_{col} = k \ln \frac{M!}{\prod_{j=1}^n m_j!} = k \ln M! - k \ln \prod_{j=1}^n m_j! = k \ln M! - k \sum_{j=1}^n \ln m_j!$$

$$S_{col} = kM \ln M - k \sum_j m_j \ln m_j$$

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

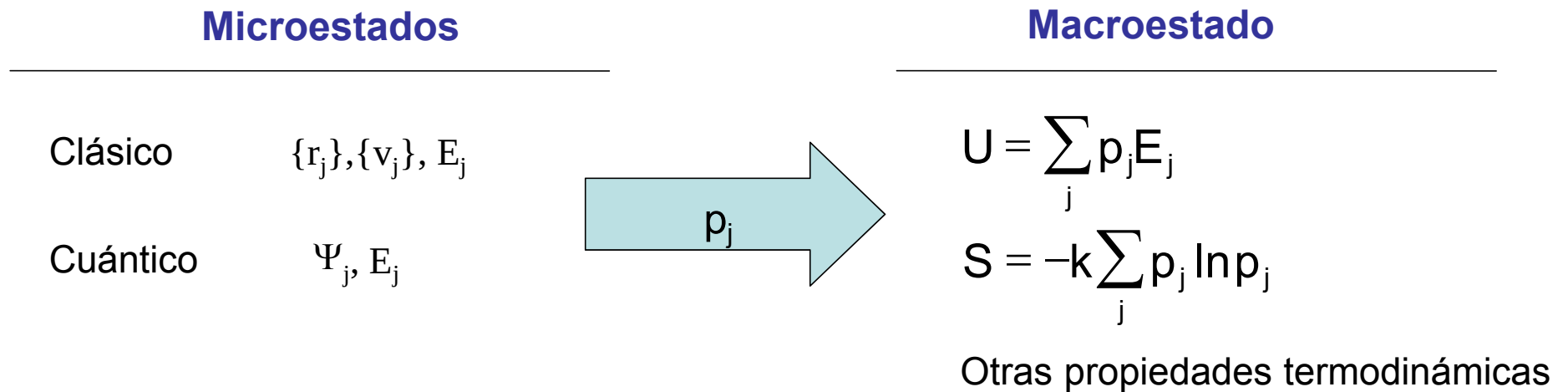
Calcular el valor de la entropía (S_1 y S_2) de los dos macroestados que tenéis en la figura. Corresponden a un sistema formado por tres microestados posibles con energías $E_1=1$, $E_2=2$ y $E_3=3$ (en unidades arbitrarias).



$S_1=$

$S_2=$

2. Estados de un Sistema



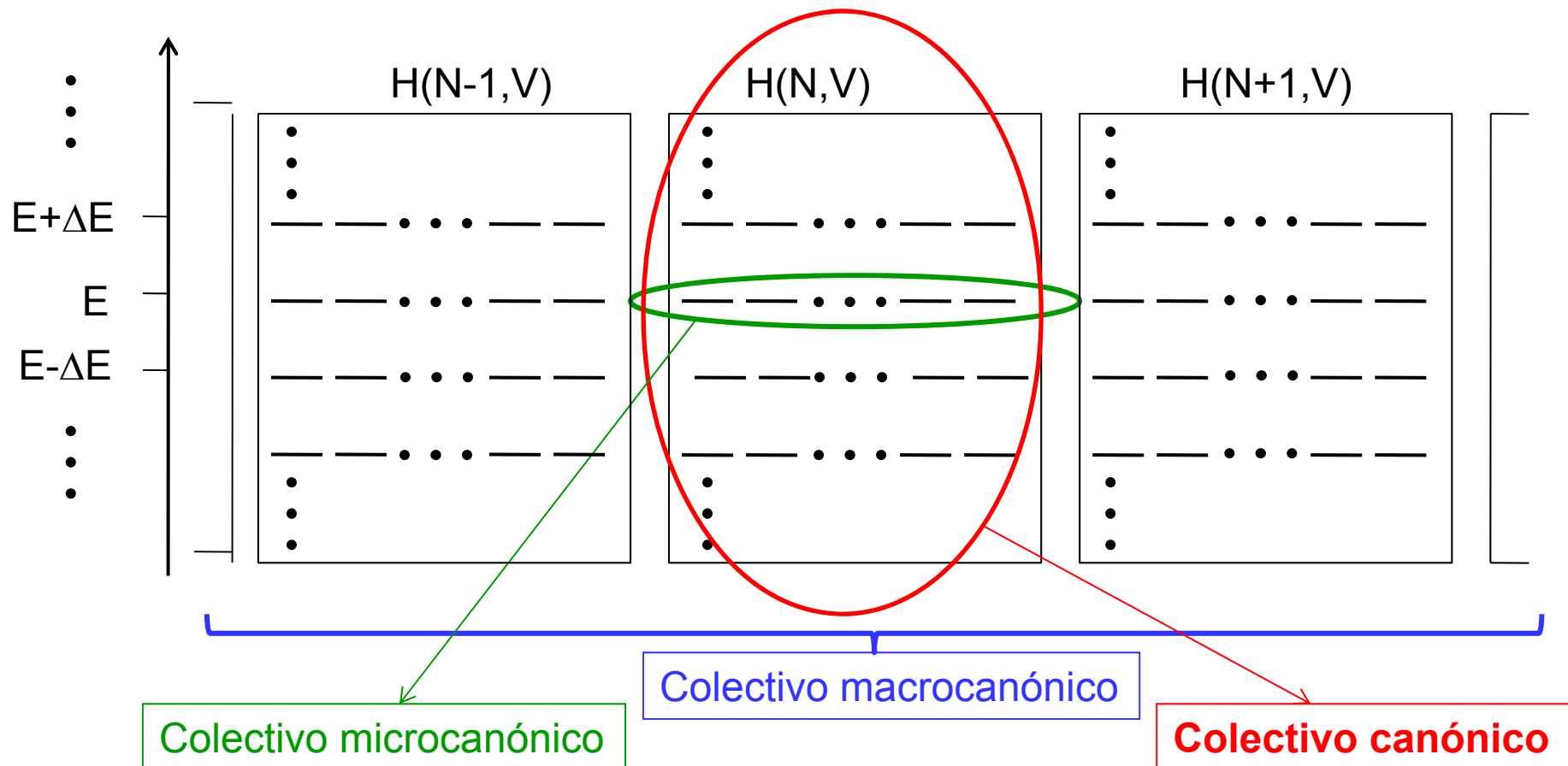
$P_j ???$

p_j = probabilidad de que aparezca en el colectivo un microestado j (m_j/M)

2. Estados de un Sistema

Tipos de Colectivo

- Si describimos el estado del sistema especificando N, V, E (sistema aislado)
- Si describimos el estado del sistema especificando N, V, T
- Si describimos el estado del sistema especificando μ, V, T



2. Estados de un Sistema

Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

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

N partículas de masa m
caja monodimensional
de longitud a

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{8ma^2} n_{x,i}^2$$

- La probabilidad de que un sistema se encuentre en un determinado microestado debe ser *función de la Temperatura*
- También será *función de su energía*  Principio de igualdad de probabilidad: microestados de un mismo sistema con igual energía tienen la misma probabilidad

Consecuencia: la relación entre la probabilidad de un microestado y otro a una determinada temperatura debe ser *función de las energías* de ambos

_____ E_i
 _____ E_j
 _____ E_k

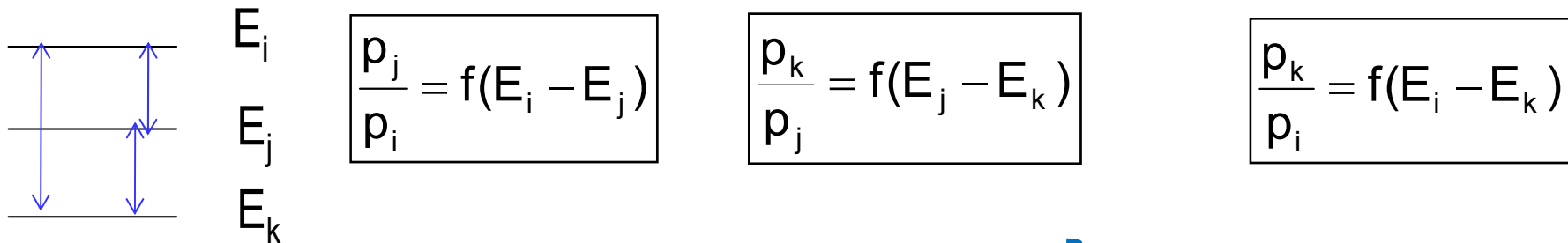
$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j)$$

2. Estados de un Sistema

Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j) = f(E_i - E_j)$$

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



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

$$(E_i - E_k) = (E_i - E_j) + (E_j - E_k)$$

$$f[(E_i - E_j) + (E_j - E_k)] = f(E_i - E_j) \cdot f(E_j - E_k)$$

$$f(x + y) = f(x) \cdot f(y)$$

$$e^{(x+y)} = e^x \cdot e^y$$

$$e^{\beta(x+y)} = e^{\beta x} \cdot e^{\beta y}$$

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



$$\frac{p_j}{p_i} = \frac{e^{-\beta E_j}}{e^{-\beta E_i}}$$



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

2. Estados de un Sistema

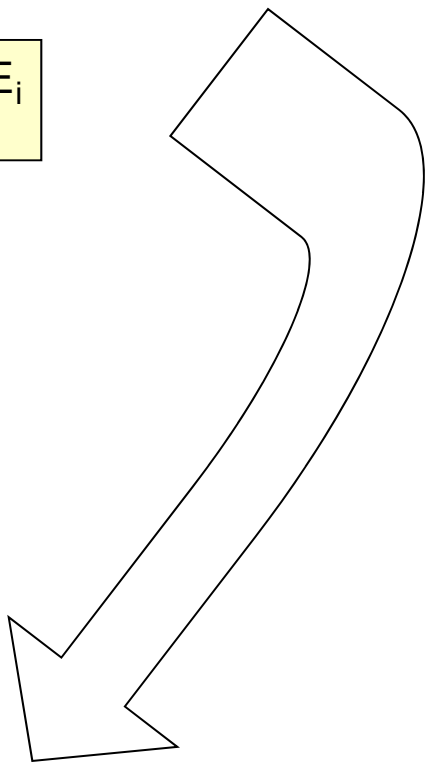
$$p_i = C e^{-\beta E_i}$$

Normalización

$$\sum_i p_i = 1$$

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

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


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

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

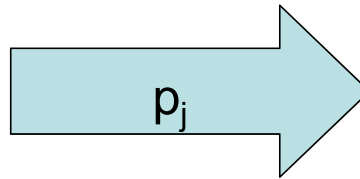
Función de Partición Canónica

2. Estados de un Sistema

Microestados

Clásico $\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$

Cuántico Ψ_j, E_j



Macroestado

$$U = \sum_j p_j E_j$$

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

Otras propiedades termodinámicas

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

(Colectivo Canónico)

$\beta(T)??$

3. Funciones Termodinámicas en Colectivo Canónico

$$U = \sum_j p_j E_j = \sum_j \left(\frac{e^{-\beta E_j}}{Q} E_j \right) = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q}$$

$$U = - \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}}{Q} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

$$S = -k \sum_j p_j \ln p_j = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \ln \frac{e^{-\beta E_j}}{Q}$$

$$S = \beta k U + k \ln Q$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$A \equiv U - TS \Rightarrow S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T}$$

$$A = -kT \ln Q$$

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}$$

Regla de la cadena



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

$$S = \beta k U + k \ln Q$$



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

3. Funciones Termodinámicas en Colectivo Canónico

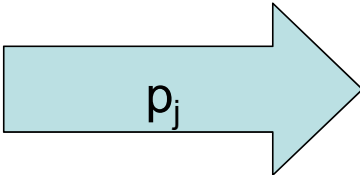
$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N}$$

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

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

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

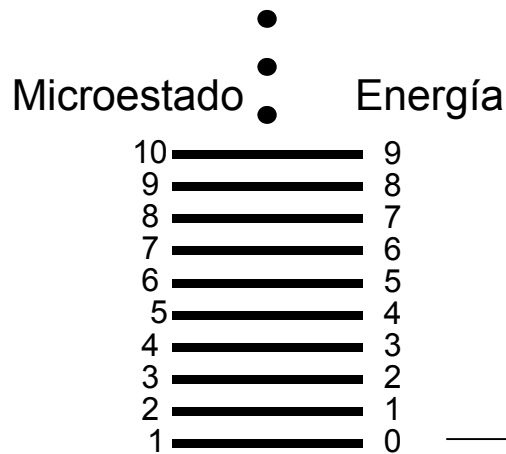
4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Microestados			Macroestado
Clásico	$\{r_j\}, \{v_j\}, E_j$		$U = \sum_j p_j E_j$
Cuántico	Ψ_j, E_j		$S = -k \sum_j p_j \ln p_j$ Otras propiedades termodinámicas

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

(Colectivo Canónico)

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica



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

$$= 1 + \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2}{kT}\right) + \dots$$

Tomamos como origen de energías el nivel más bajo

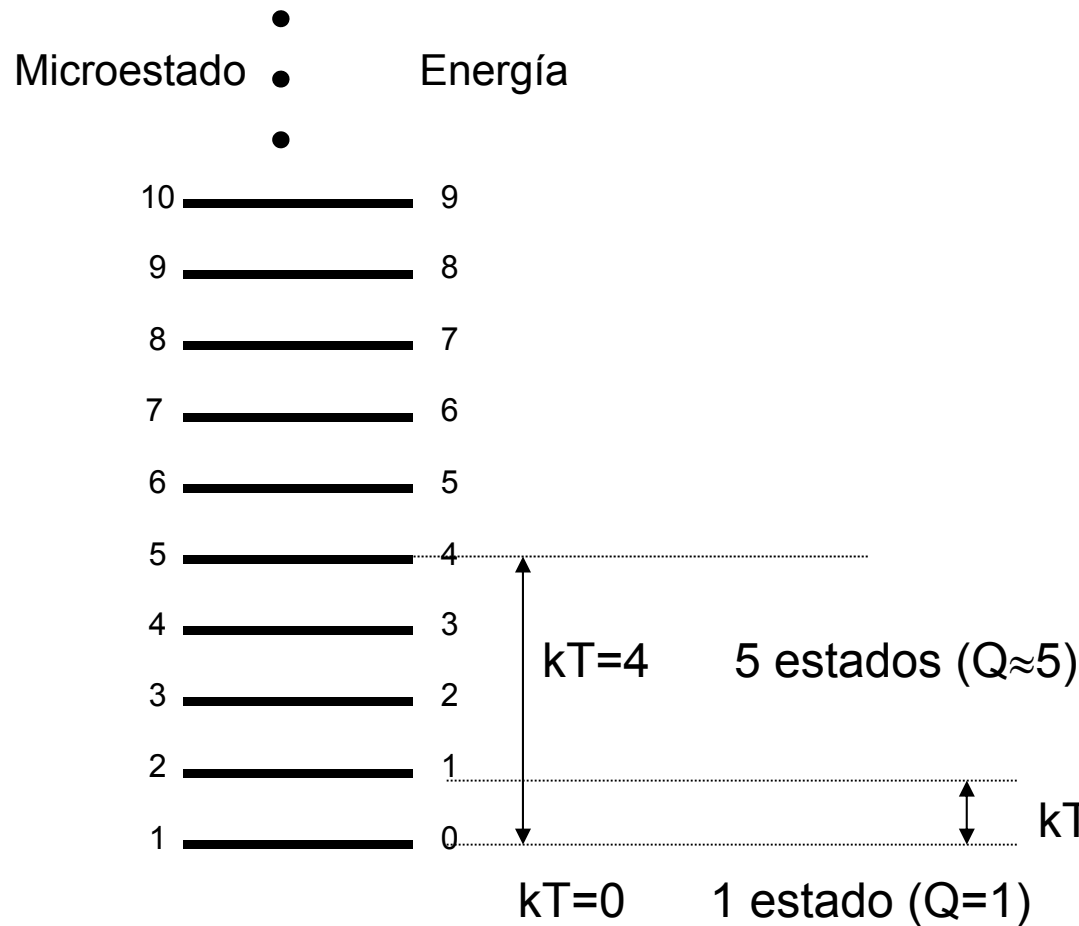
Si $T \rightarrow 0$ $Q = 1 + \exp(-\infty) + \exp(-\infty) + \dots = 1$

Si $T \rightarrow \infty$ $Q = 1 + \exp(0) + \exp(0) + \dots = 1 + 1 + 1 + \dots =$ n° total microestados

Q nos da una estimación del número promedio de microestados accesibles

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

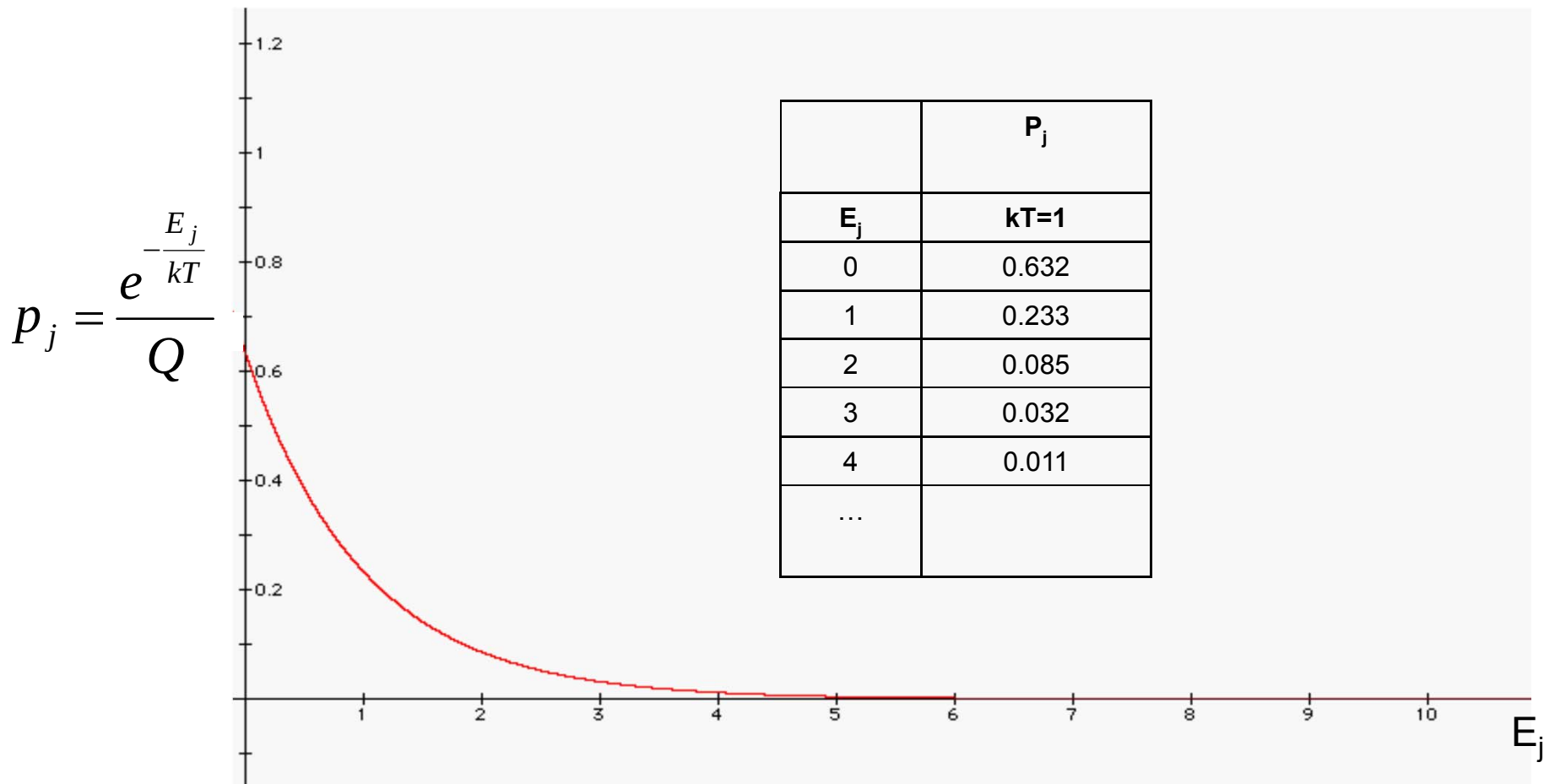
- ¿Qué ocurre a T intermedias?



E _i	exp(-E _i /kT)	
	kT=1	kT=4
0	1.0	1.0
1	0.368	0.779
2	0.135	0.607
3	0.050	0.472
4	0.018	0.368
...		
20	2.06 · 10 ⁻⁹	6.73 · 10 ⁻³
...		
$Q = \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}}$	1.582	4.521

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

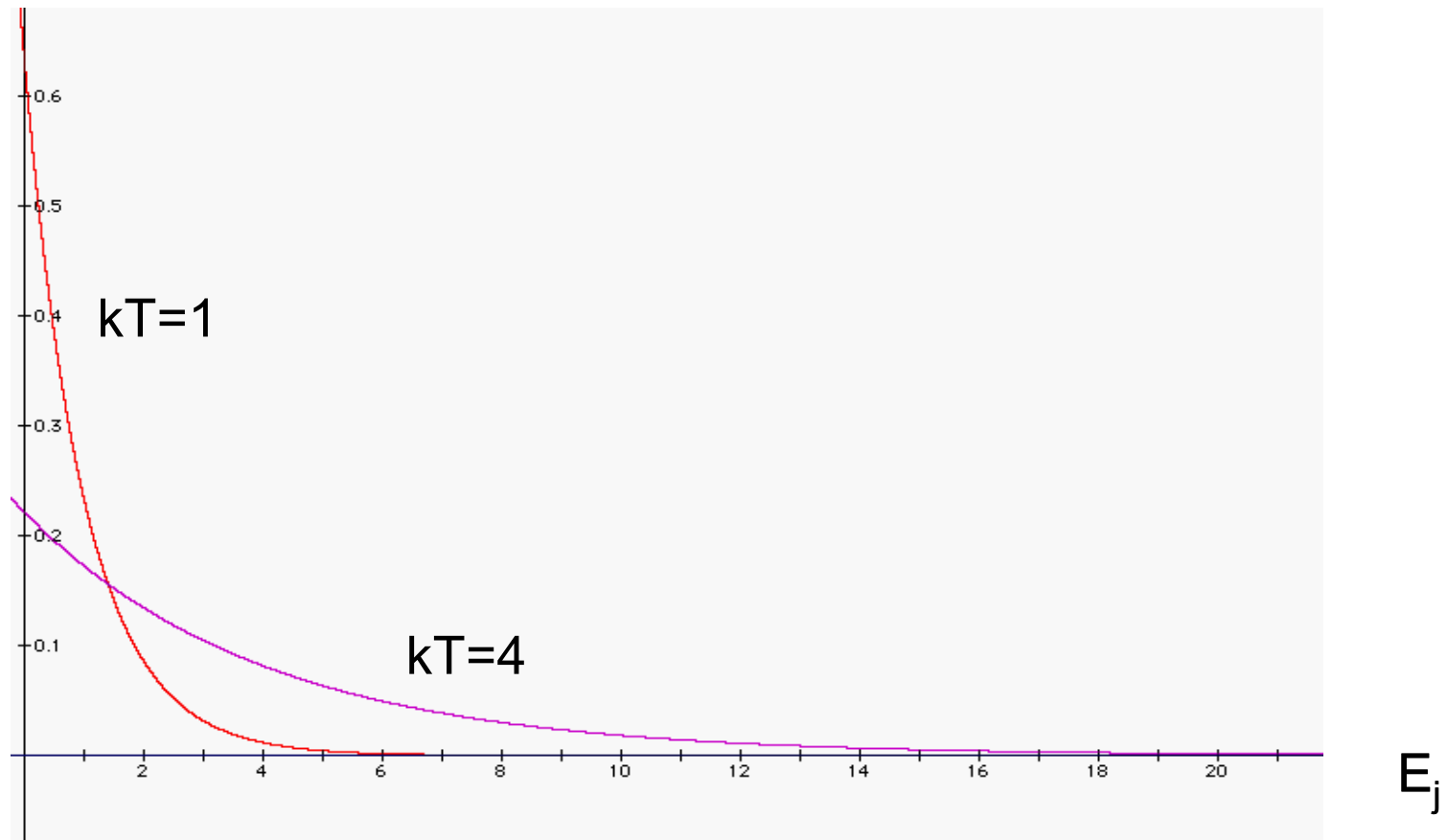


- Los microestados con mayor energía son menos probables.
- El microestado más probable es el de más baja energía
- La probabilidad de un microestado sólo se anula si $E \rightarrow \infty$

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Dependencia con T

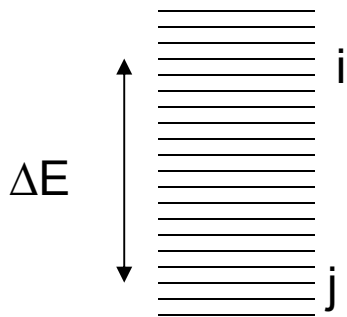
$$p_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q}$$



- A medida que T aumenta, aumenta la probabilidad de los microestados de más alta energía y disminuye la probabilidad de los de menos energía.
- Siempre se cumple que la probabilidad del microestado es mayor a menor energía

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Distribución de Boltzmann



$$\begin{aligned}
 p_i &= \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} \\
 p_j &= \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} p_i \\ p_j \end{aligned}} \right\} \quad
 \frac{p_i}{p_j} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}} / Q}{e^{-\frac{E_j}{kT}} / Q} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{e^{-\frac{E_j}{kT}}} = e^{\frac{-E_i + E_j}{kT}} = e^{-\frac{(E_i - E_j)}{kT}}$$

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

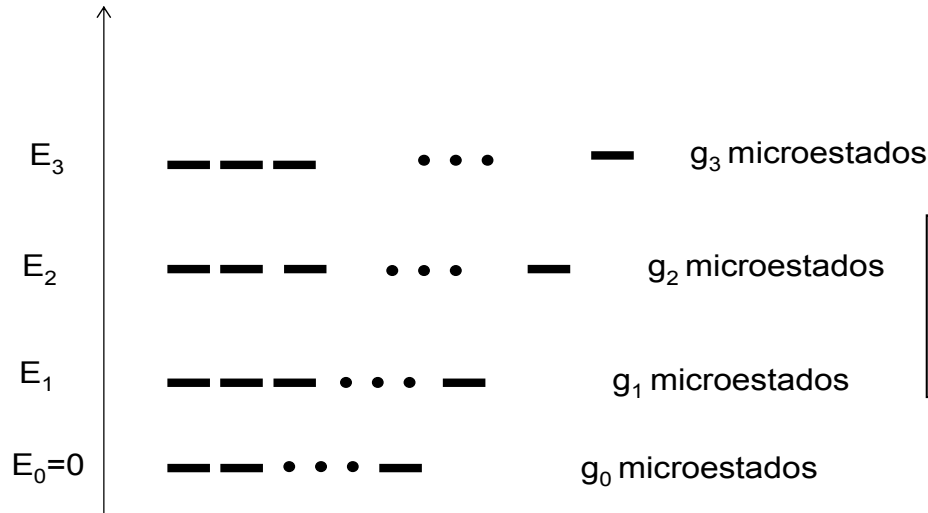
• Es más probable el microestado de menor energía

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

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Supongamos un sistema con microestados degenerados en *niveles*



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

- Probabilidad de un nivel

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

- El nivel más probable no será necesariamente el de menor energía, *depende de la degeneración*

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

¿Qué valor toma Q a diferentes temperaturas ($T=0\text{K}$ y $T=\infty$) e interpretar el significado de Q en el caso de que el sistema tenga microestados degenerados como el descrito en la diapositiva: g_0 microestados de energía E_0 , g_1 microestados de energía E_1 , g_2 microestados de energía E_2 ?

Si $T=0\text{ K}$ $Q=$

Significado:

Si $T=\infty$ $Q =$

Significado:

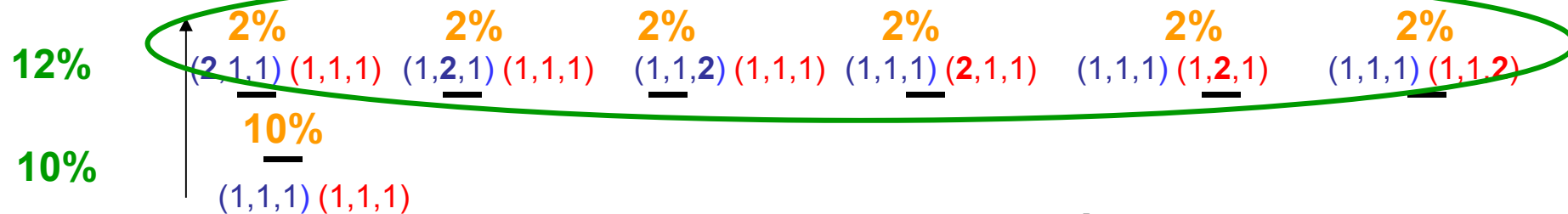
4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

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

Probabilidad de que el sistema esté
en un nivel (i) de energía

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

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



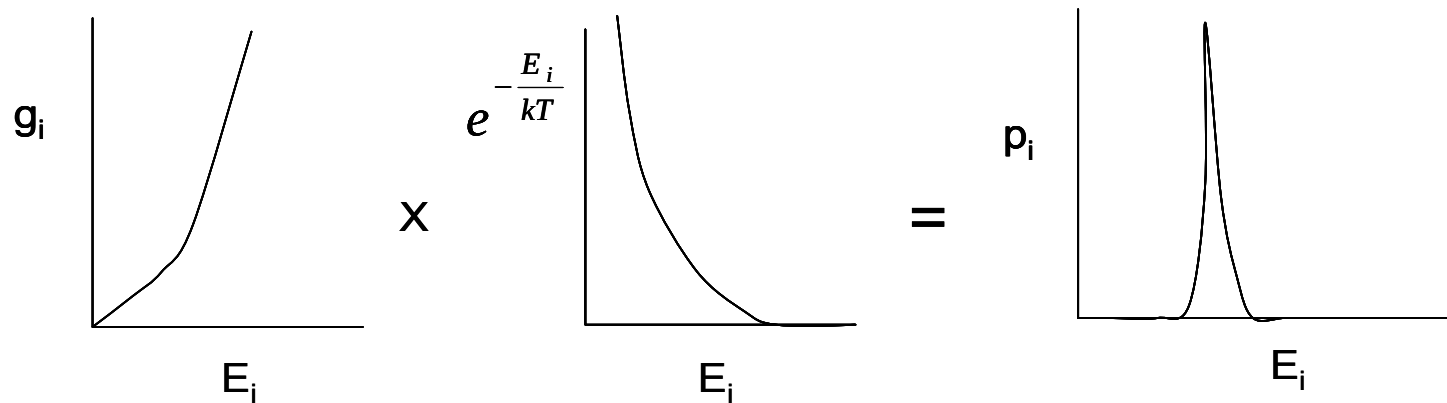
$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{6e^{-\frac{E_2}{kT}}}{1e^{-\frac{E_1}{kT}}} = 6e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

la probabilidad de ocupación de un nivel es la combinación de una función decreciente ($e^{-E_i/kT}$) y otra creciente (g_i)

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



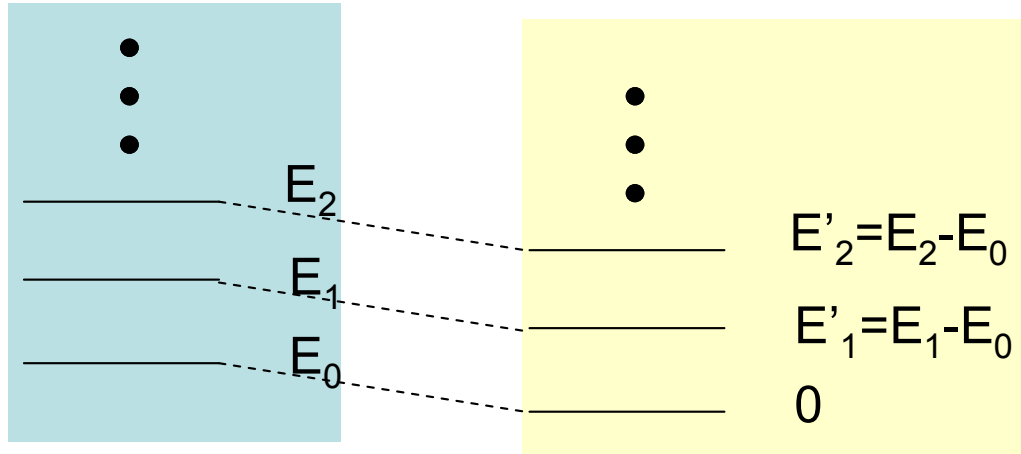
Las propiedades de los sistemas vendrán determinadas por aquellos niveles de energía más probables de ser ocupados durante la evolución del mismo:

$$U = \sum_j^{\text{microest}} p_j E_j = \sum_i^{\text{niveles}} p_i E_i$$

Sólo se necesita considerar aquellos niveles que tienen unas probabilidades significativas (las energías alrededor de la media)

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

La Función de partición y su dependencia con el Origen de Energías:



Cambiamos el origen
y lo situamos sobre
el microestado de
menor energía

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

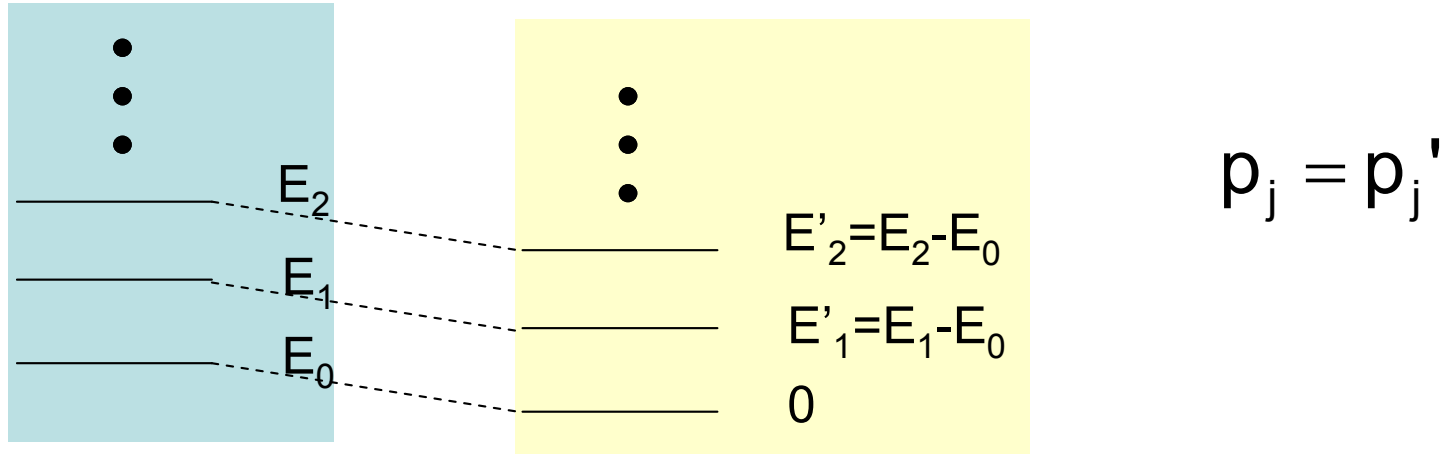
$$Q' = e^{-\beta E'_0} + e^{-\beta E'_1} + e^{-\beta E'_2} + \dots = e^{-\beta(E_0 - E_0)} + e^{-\beta(E_1 - E_0)} + e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots$$

$$= e^{\beta E_0} [e^{-\beta E_0} + e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + \dots] = e^{\beta E_0} Q = e^{\frac{E_0}{kT}} Q$$

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Dependencia con el Origen de Energías



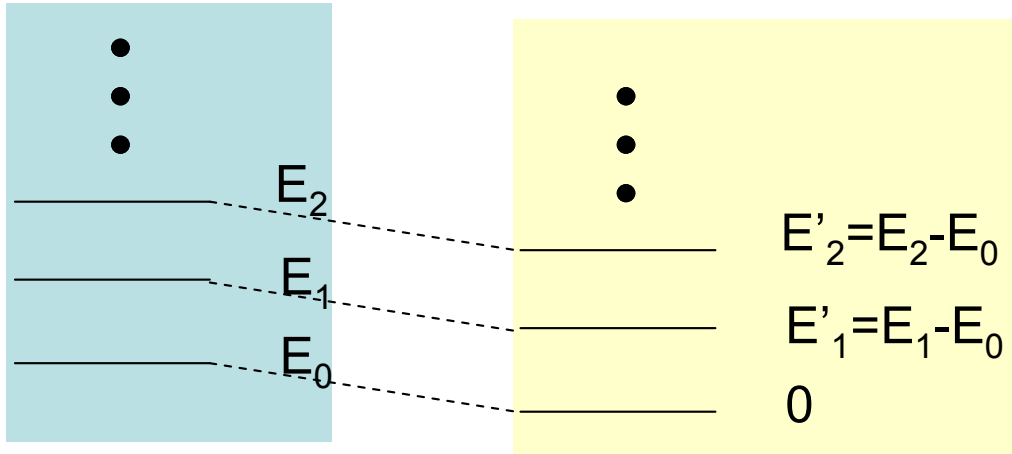
$S' = S \Rightarrow$ Con el cambio de escala no cambia la probabilidad de ocupación de los microestados

$$U' \neq U \Rightarrow U' = U - E_0 \Rightarrow U' - 0 = U - E_0 \Rightarrow U' - E'_0 = U - E_0$$

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Dependencia con el Origen de Energías



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

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

$$A = -kT \ln Q$$

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

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

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

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

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

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Interpretación de calor y trabajo

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

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

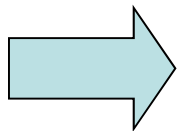
$$dU = \sum_j p_j dE_j + \sum_j E_j dp_j$$

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

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

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

$$dU = \sum_j E_j dp_j$$



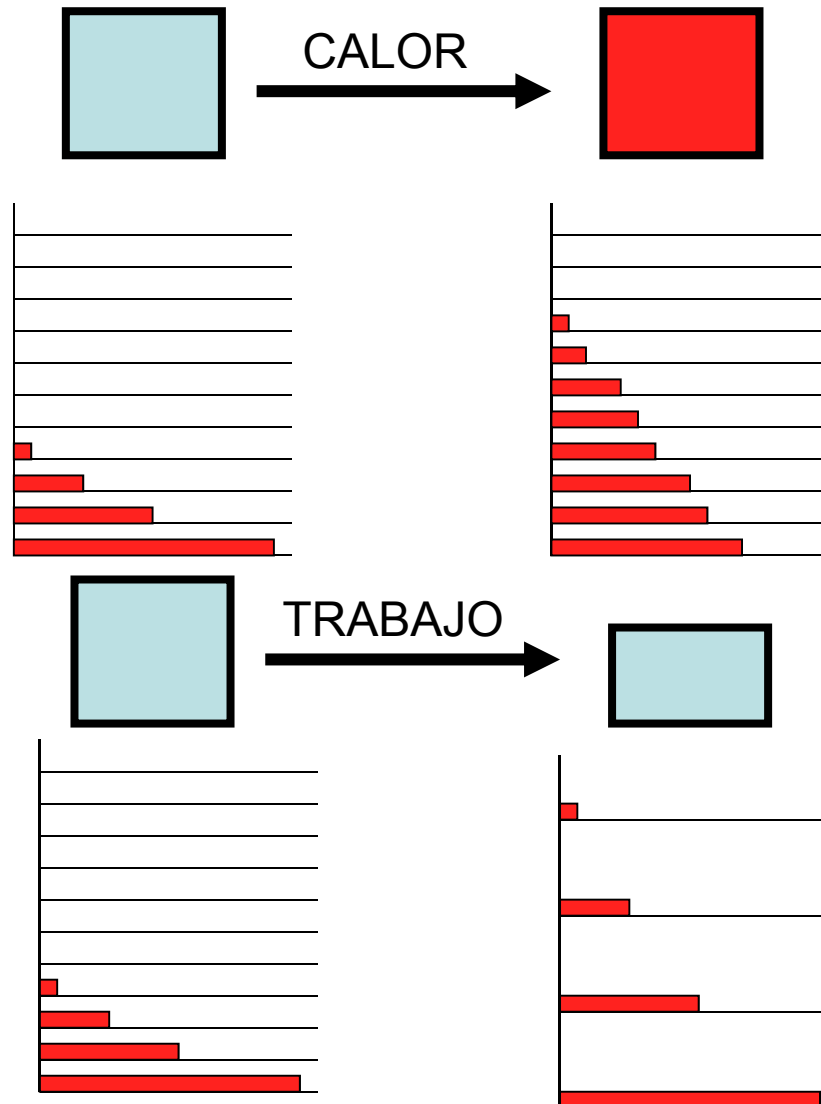
$$\delta Q_{\text{rev}} = \sum_j E_j dp_j$$

En consecuencia, para un proceso reversible cualquiera:

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

4. Propiedades e interpretación De la Función de Partición Canónica

Se puede intercambiar energía con el sistema de dos formas:



$$U = \sum_j^{\text{Microestados}} p_j E_j$$

Diagram illustrating the formula for internal energy U as a sum over microstates j . The probability p_j is circled in red, with an arrow pointing to it labeled "Cambia" (Changes). The energy E_j is also circled in red, with an arrow pointing to it labeled "No cambia" (Does not change).

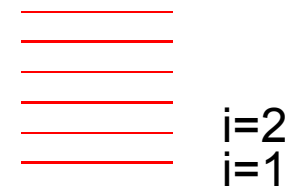
$$U = \sum_j^{\text{Microestados}} p_j E_j$$

Diagram illustrating the formula for internal energy U as a sum over microstates j . The energy E_j is circled in red, with an arrow pointing to it labeled "Cambia" (Changes). The probability p_j is also circled in red, with an arrow pointing to it labeled "No cambia" (Does not change).

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

$$\hat{H} = \hat{h}_a + \hat{h}_b + \dots + \hat{h}_N \Rightarrow \hat{h}_a \phi_{a,i} = \varepsilon_{a,i} \phi_{a,i}$$

Partícula a



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

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

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

Partículas no Interactuantes y distinguibles

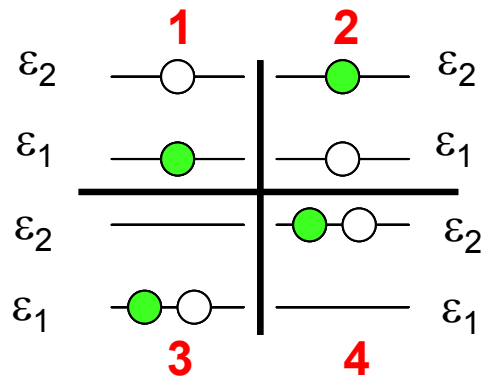
No hay restricciones sobre los estados cuánticos que pueden ocupar

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

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

Distinguibles



4 microestados posibles para el sistema

$$\begin{aligned}
 Q_{\text{dis}} &= \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{E_1}{kT}} + e^{-\frac{E_2}{kT}} + e^{-\frac{E_3}{kT}} + e^{-\frac{E_4}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_{v,1} + \epsilon_{b,2}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,2} + \epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,1} + \epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,2} + \epsilon_{b,2}}{kT}} \\
 &= e^{-\frac{\epsilon_{v,1}}{kT}} \left(e^{-\frac{\epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{b,2}}{kT}} \right) + e^{-\frac{\epsilon_{v,2}}{kT}} \left(e^{-\frac{\epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{b,2}}{kT}} \right) = \left(e^{-\frac{\epsilon_{v,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,2}}{kT}} \right) \left(e^{-\frac{\epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{b,2}}{kT}} \right) \\
 &= \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{v,i}}{kT}} \cdot \sum_l e^{-\frac{\epsilon_{b,l}}{kT}} = q_v \cdot q_b = q^2
 \end{aligned}$$

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

N Partículas no Interactuantes, iguales y distinguibles

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

N Partículas no Interactuantes, distintas y distinguibles

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

N_B Partículas no Interactuantes y distinguibles de tipo B, N_C de tipo C

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Partículas indistinguibles

Hay restricciones sobre los estados cuánticos que pueden ocupar las partículas



PRINCIPIO DE EXCLUSIÓN DE PAULI

Fermiones: función de onda antisimétrica al intercambio (ej: electrón (spin semientero))
Bosones: función de onda simétrica al intercambio (ej: fotón (spin entero))

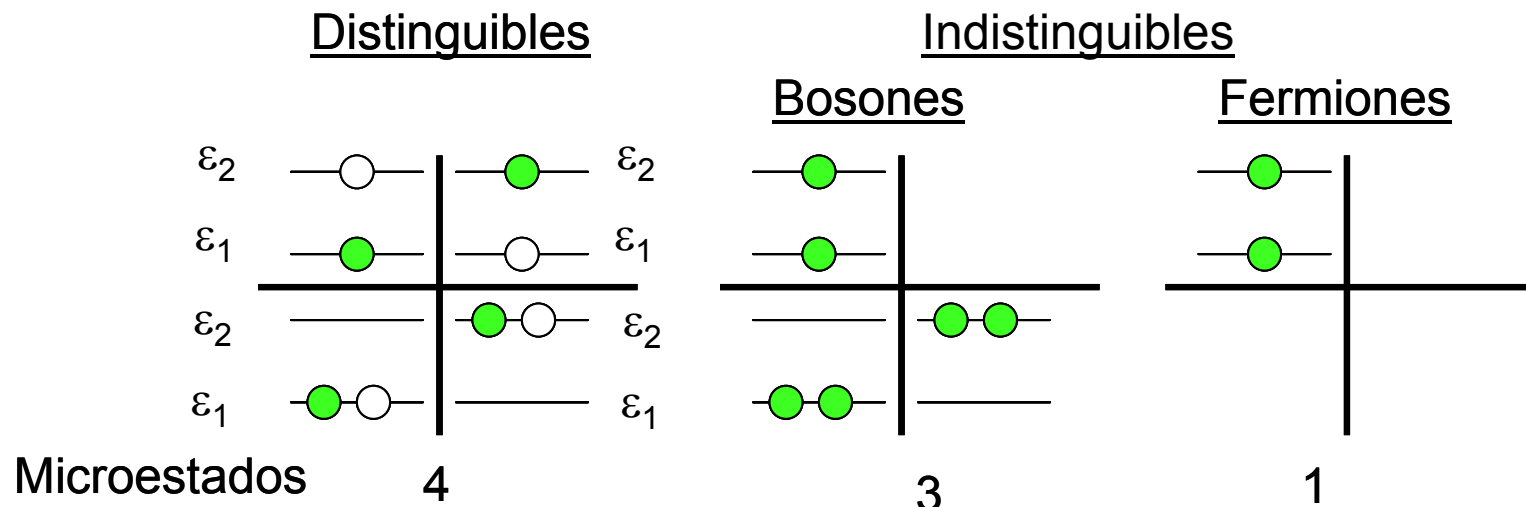
5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

¿cuál es la consecuencia práctica del principio de exclusión de Pauli
A la hora de calcular la función de partición?

Ejemplo: dos partículas idénticas y dos estados cuánticos (ϵ_1 y ϵ_2):

Partículas Distinguibiles

Partículas Indistinguibles



$$Q_{dis} = \sum_{j=1}^4 e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_{v,1} + \epsilon_{b,2}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,2} + \epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,1} + \epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,2} + \epsilon_{b,2}}{kT}} = \left(e^{-\frac{\epsilon_{v,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{v,2}}{kT}} \right) \left(e^{-\frac{\epsilon_{b,1}}{kT}} + e^{-\frac{\epsilon_{b,2}}{kT}} \right) = q_v q_b = q^2$$

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

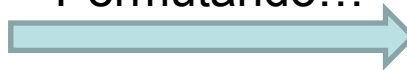
$$Q_{fer} = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} = e^{-\frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{kT}} \neq q^2$$

En partículas indistinguibles el número de microestados posibles es mucho menor

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

N partículas están
siempre en
estados diferentes

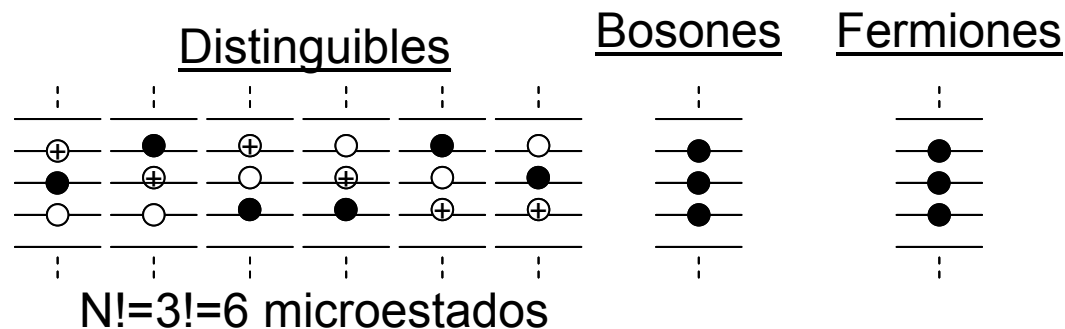
Permutando...



*Numero microestados
para N partículas
distinguibiles*

$$= N !$$

Supongamos 3 partículas en 3 estados diferentes



*Numero microestados
para N partículas
indistinguibiles*

=

*Numero microestados
para N partículas distinguibiles*

$N !$

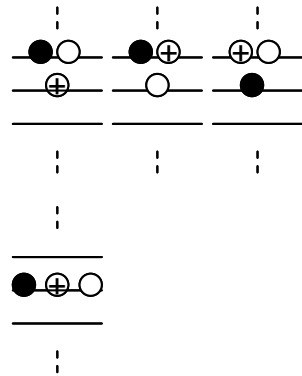
$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!}$$

Si las partículas están
siempre en
estados diferentes

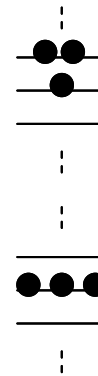
5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

El problema surge con aquellos microestados en que dos o más partículas se encuentran en el mismo estado

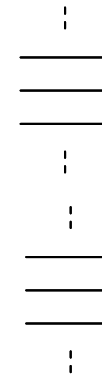
Distinguibles



Bosones



Fermiones



El error será pequeño si la probabilidad de que dos (o más) partículas coincidan en el mismo estado es pequeña

El error será pequeño si el Número de estados accesibles a las partículas es mucho mayor que el número de partículas

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

si $N_{\text{acc}} \gg N$

Estadística
Maxwell-Boltzmann

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

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

Estadística
Maxwell-Boltzmann

Excepto: a) temperaturas extremadamente bajas:

Ej: Helio líquido

b) densidades de partículas muy altas:

Ej: estrellas de neutrones

c) partículas de masa muy pequeña

Ej: gas de electrones

Otras estadísticas si no se cumple la desigualdad $N_{\text{acc}} \gg N$:

FERMI-DIRAC (fermiones)

BOSE-EINSTEIN (bosones)

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Partículas Distinguibles

N distintas

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

N iguales

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

N_B de tipo B, N_C de tipo C

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

Partículas Indistinguibles

N iguales

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

N_B de tipo B, N_C de tipo C

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Función de Partición del Sistema

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

- Número microestados accesibles al sistema
- Probabilidad de encontrar el sistema en un microestado

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

- Distribución del Boltzmann

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

Función de Partición Molecular

$$q(V, T)$$

- Número estados accesibles a la molécula
- Probabilidad de encontrar la molécula en un estado

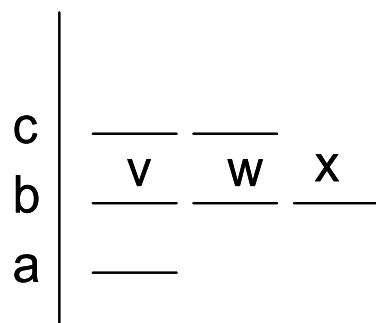
$$p_w = \frac{\langle N_w \rangle}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_w}}{q(V, T)}$$

- Distribución del Boltzmann

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

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



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

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:

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

5. Función de Partición en Partículas no Interactuantes

Partículas Distinguibles

N distintas

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

N iguales

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

N_B de tipo B, N_C de tipo C

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

Partículas Indistinguibles

N iguales

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

N_B de tipo B, N_C de tipo C

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

6. Función de Partición Molecular

Una muestra
de N moléculas
de un gas ideal puro



Un sistema de partículas (moléculas)

No interaccionantes (gas ideal)

Indistinguibles (son iguales y
pueden intercambiar posiciones)

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

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

Energía de una molécula $\epsilon_j = \epsilon_{\text{tras},s} + \epsilon_{\text{rot},t} + \epsilon_{\text{vib},v} + \epsilon_{\text{ele},u}$

estado traslacional s, rotacional t, vibracional v, electrónico u

(s, t, v, u) conjunto de números cuánticos que definen el estado molecular j

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

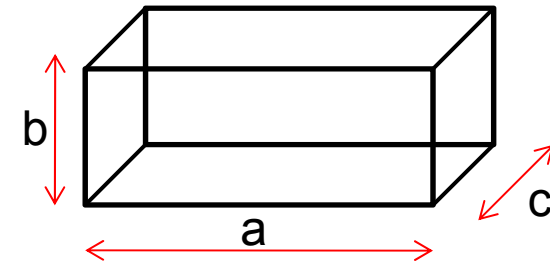
$$q(V, T) = \sum_s e^{-\beta \epsilon_{\text{tras},s}} \sum_t e^{-\beta \epsilon_{\text{rot},t}} \sum_v e^{-\beta \epsilon_{\text{vib},v}} \sum_u e^{-\beta \epsilon_{\text{ele},u}} = q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{ele}}(T)$$

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

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



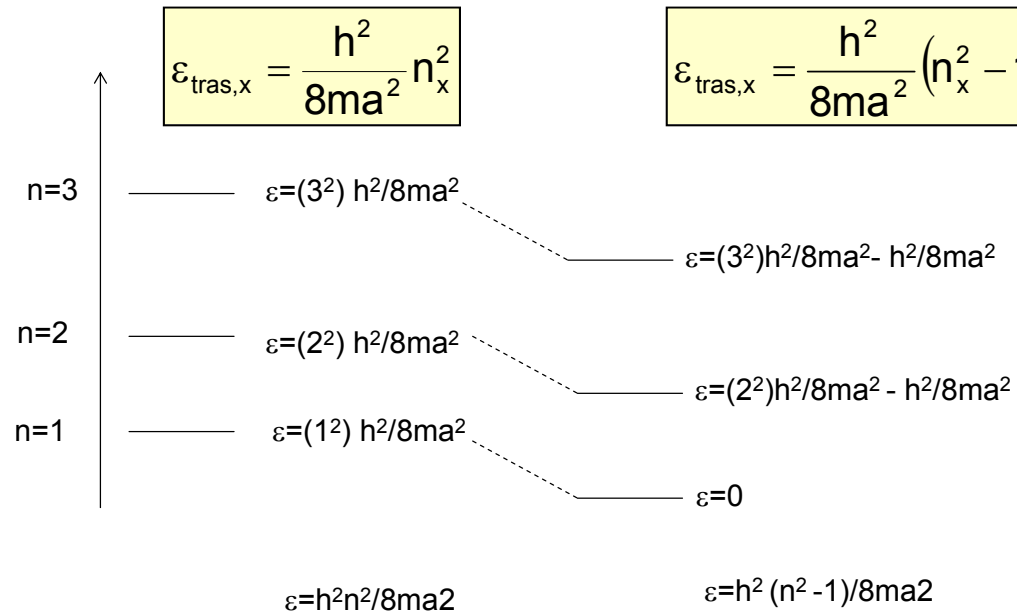
$$\varepsilon_{\text{tras}} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2} \right) = \frac{h^2 n_x^2}{8ma^2} + \frac{h^2 n_y^2}{8mb^2} + \frac{h^2 n_z^2}{8mc^2} = \varepsilon_{\text{tras},x} + \varepsilon_{\text{tras},y} + \varepsilon_{\text{tras},z}$$

$$q_{\text{tras}}(V, T) = \sum_s e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},s}} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta(\varepsilon_{\text{tras},x} + \varepsilon_{\text{tras},y} + \varepsilon_{\text{tras},z})} = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},x}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},y}} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},z}}$$

$$= \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},x}} \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},y}} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_{\text{tras},z}} = q_x q_y q_z$$

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional



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

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

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

$$\theta_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2k}$$

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

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

$$\theta_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2k}$$

$$q_x = e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(1^2-1)} + e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(2^2-1)} + e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}(3^2-1)} + \dots = 1 + e^{-3\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} + e^{-8\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}} + \dots$$

$$T = 0$$

$$q_x = 1 + e^{-\infty} + e^{-\infty} + \dots$$

$q_x = 1$ (sólo accesible el estado fundamental)

$$T \ll \theta_{\text{tras},x}$$

$$q_x = 1 + e^{-\infty} + e^{-\infty} + \dots$$

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

$$T \gg \theta_{\text{tras},x}$$

$$q_x = 1 + e^0 + e^0 + \dots$$

Si $T \gg \theta_{\text{tras},x}$ $q_x \rightarrow$ valor muy grande

$$T = \infty$$

$$q_x = 1 + e^0 + e^0 + \dots$$

$q_x = \infty$ (accesibles todos los estados traslacionales)

$$T = \theta_{\text{tras},x}$$

$$q_x = 1 + e^{-3} + e^{-8} + \dots$$

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

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

$$\theta_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2k}$$

$\theta_{\text{tras},x}$ para el H en una caja de 1cm $\approx 10^{14}$ K

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

Normalmente $T \gg \theta_{\text{tras},x}$ (ó $\theta_{\text{tras},x}/T \ll 1$) por lo que podemos tomar la **aproximación de alta temperatura**

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

$$\theta_{\text{tras},x} = \frac{h^2}{8ma^2k}$$

$\theta_{\text{tras},x}$ para el H en una caja de 1cm $\approx 10^{14}$ K

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

Normalmente $T \gg \theta_{\text{tras},x}$ (ó $\theta_{\text{tras},x}/T \ll 1$) por lo que podemos tomar la **aproximación de alta temperatura**

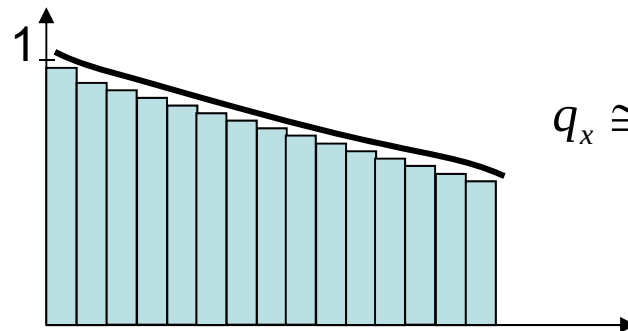
2) En el sumatorio vamos a realizar la suma de muchos términos cada uno muy parecido al siguiente ya que:

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

(desarrollo Taylor)

$$\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T} \ll 1$$

$$\left\{ \begin{array}{l} e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}1^2} \approx 1 - \frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}1^2 \approx 1 \\ e^{-\frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}2^2} \approx 1 - \frac{\theta_{\text{tras},x}}{T}2^2 \approx 1 \end{array} \right.$$



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

(Levine pág 1036 5ª ed.)

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Traslacional

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

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

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

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

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional

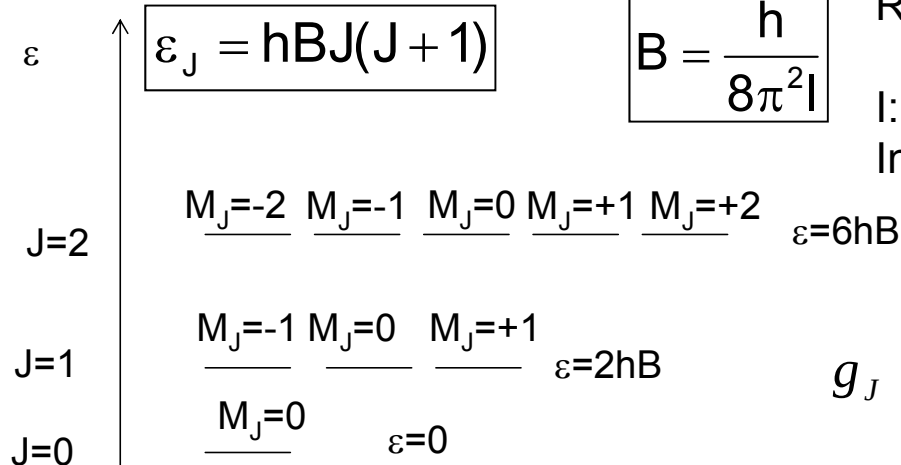
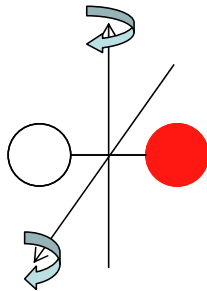
$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_t e^{-\frac{\varepsilon_{\text{rot},t}}{kT}}$$

Molécula Diatómica

rotación alrededor de dos ejes y
momentos de inercia iguales
(rotor rígido)

$$J = 0, 1, 2, 3, \dots$$

$$M_J = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm J$$



B: constante
Rotacional (s^{-1})

I: momento de
Inercia (mr^2)

$$g_J = 2J + 1$$

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional Molécula Diatómica

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\theta_{\text{rot}}}{T} J(J+1)} \quad \theta_{\text{rot}} = \frac{hB}{k} = \frac{h^2}{8\pi^2 kI} \quad \text{Temperatura Característica Rotacional}$$

Θ_{rot} : temperatura necesaria para que se pueblen estados rotacionales distintos del fundamental

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

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

$$\int_0^{\infty} e^{-bx} dx = -\frac{1}{b} e^{-bx}; x = J(J+1)$$

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

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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional

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

Molécula Diatómica **Heteronuclear**

¿Qué pasa en **Homonucleares**? → Hay dos núcleos indistinguibles, no todos los estados rotacionales están permitidos

Heteronuclear  Dos posiciones distinguibles.

Homonuclear  Dos posiciones indistinguibles.

En una molécula diatómica homonuclear la función de partición rotacional sería la mitad de lo que acabamos de calcular

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Rotacional

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

Molécula Diatómica **Heteronuclear**

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{kT}{2hB}$$

Molécula Diatómica **Homonuclear**

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

σ número de simetría = 1, 2

	H ₂	H ³⁵ Cl	N ₂	O ₂	³⁵ Cl ₂	Na ₂	I ₂
$\Theta_{\text{rot}}/\text{K}$	85.35	15.02	2.862	2.069	0.35	0.2220	0.05369
$q_{\text{rot}}(300\text{K})$	1.76	20.0	52	72	429	676	2794
$q_{\text{rot}}(1000\text{K})$	5.86	66.6	175	242	1429	2252	9313

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Vibracional

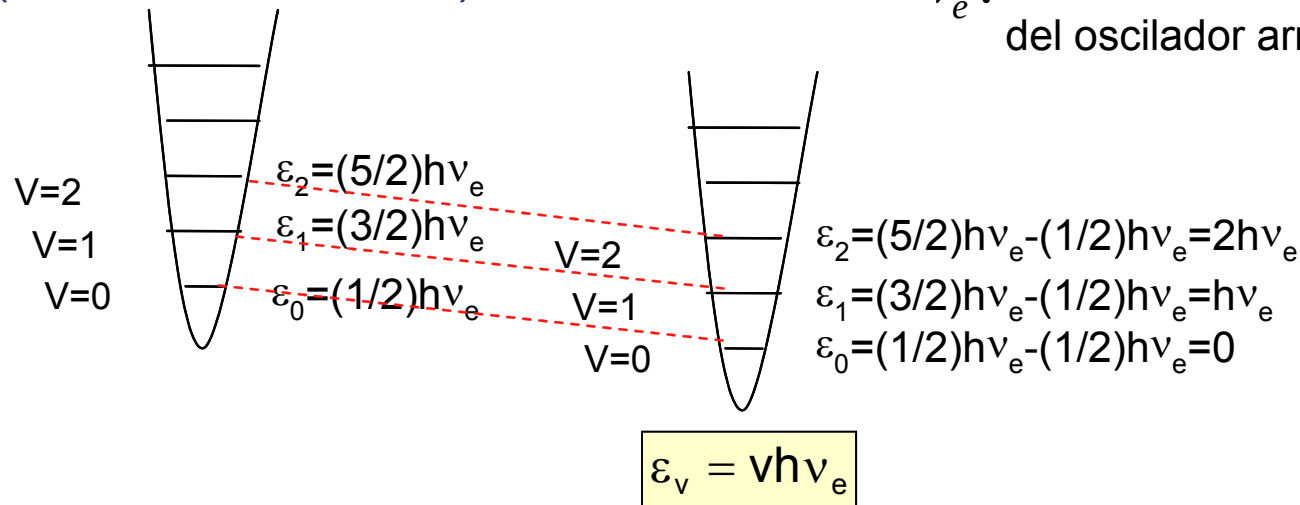
$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_v e^{-\frac{\epsilon_{\text{vib},v}}{kT}}$$

Molécula Diatómica
(oscilador armónico)

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

V: número cuántico = 0, 1, 2, ... ∞

ν_e : frecuencia de vibración fundamental
del oscilador armónico



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

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

Temperatura Característica
vibracional

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Vibracional

Molécula Diatómica

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

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

A las temperaturas más habituales **NO** podremos usar la *aproximación de alta temperatura*

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

Suma de **n** ($\rightarrow \infty$) términos de una progresión geométrica de $a + ar + ar^2 + \dots$ razón **r** ($\exp(-\theta_{\text{vib}}/T)$) siendo **a** ($=1$) el primero

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

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

6. Función de Partición Molecular

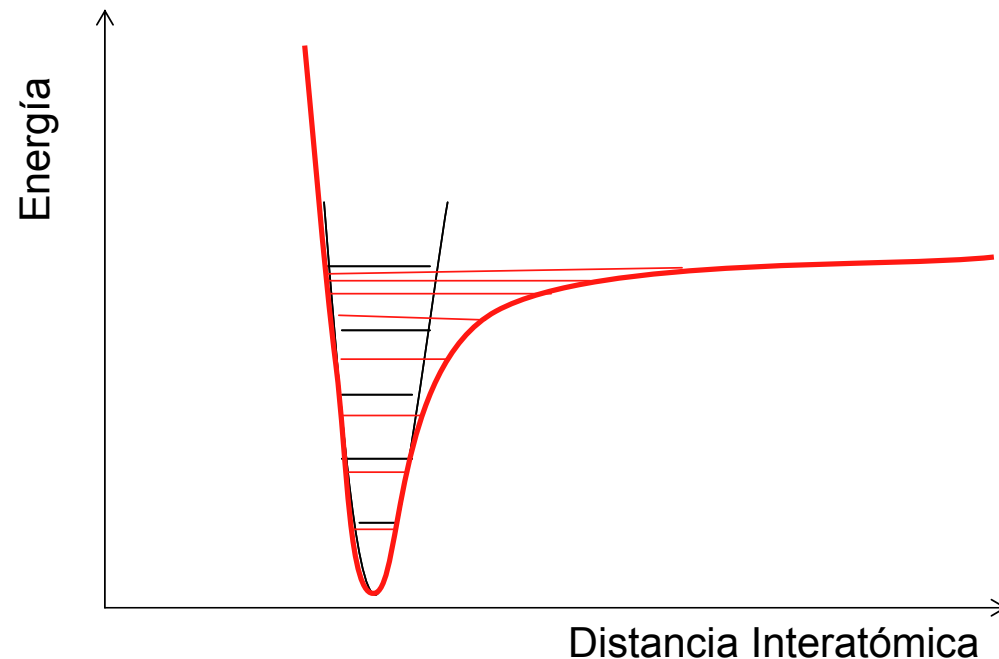
Función de Partición Vibracional

Molécula Diatómica

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

Cl₂ a 300 K $q_{\text{vib}} = 1.07$

Limitaciones



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

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Electrónica

Tomando como origen de energías el nivel electrónico fundamental:

$$q_{ele}(T) = \sum_i^{niveles} g_{ele,i} e^{-\beta \varepsilon_{ele,i}} = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\varepsilon_{ele,1}}{kT}} + g_{ele,2} e^{-\frac{\varepsilon_{ele,2}}{kT}} + \dots$$

Normalmente $\varepsilon_{ele,i} \gg kT \Rightarrow q_{ele} \approx g_{ele,0}$

Átomos

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

$${}^3P_0 \text{ ————— } \varepsilon_2 = 0.03 \text{ ev, } g_2 = 1$$

$${}^3P_1 \text{ ————— } \varepsilon_1 = 0.02 \text{ ev, } g_1 = 3$$

$${}^3P_2 \text{ ————— } \varepsilon_0 = 0, g_0 = 5$$

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

$$\begin{aligned} q_{ele}(T) &= \sum_i^{niveles} g_{ele,i} e^{-\beta \varepsilon_{ele,i}} = g_{ele,0} + g_{ele,1} e^{-\frac{\varepsilon_{ele,1}}{kT}} + g_{ele,2} e^{-\frac{\varepsilon_{ele,2}}{kT}} = \\ &= 5 + 3e^{-\frac{\varepsilon_{ele,1}}{kT}} + 1e^{-\frac{\varepsilon_{ele,2}}{kT}} = 5 + 1,38 + 0,31 = 6,69 \end{aligned}$$

6. Función de Partición Molecular

Función de Partición Electrónica

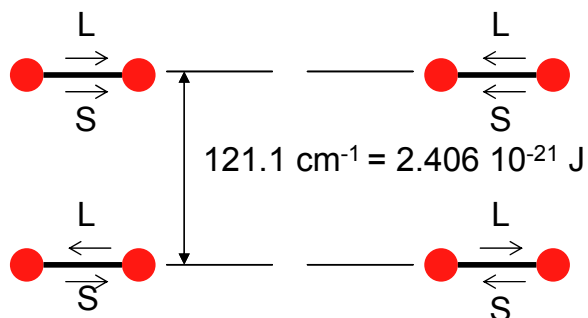
Moléculas

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

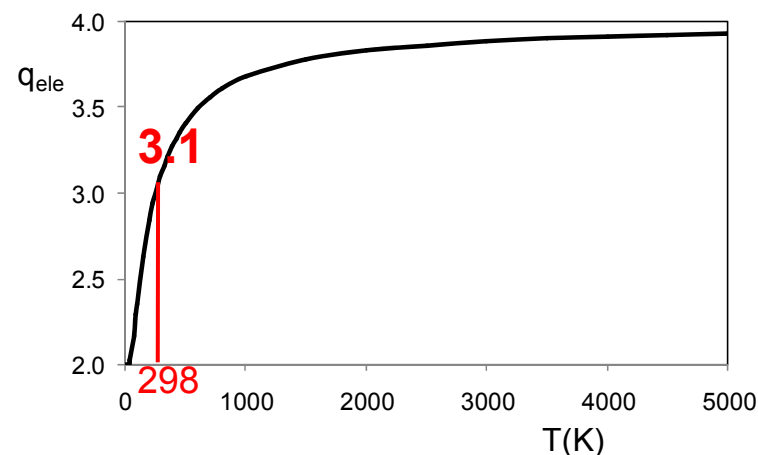
Moléculas con 0 e⁻ desapareados → S=0 → g₀=1

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

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



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



7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

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

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

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

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

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Presión

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

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

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

$$PV = NkT$$

.

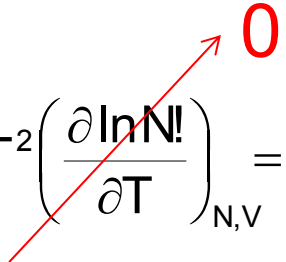
Esta expresión ($PV=NkT$) es la que cabía esperar para un gas ideal. A partir de otra expresión muy conocida ¿se os ocurre alguna forma de calcular el valor de la constante de Boltzmann: k ?

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Interna

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

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



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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Interna Traslacional

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Interna Rotacional

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

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

Energía Interna Vibracional

$$\begin{aligned} U_{\text{vib}} &= NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{vib}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln 1}{dT} - NkT^2 \frac{d \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right)}{dT} = \\ &= -NkT^2 \frac{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = Nk \frac{\theta_{\text{vib}} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = Nk \frac{\theta_{\text{vib}} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} \frac{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = Nk \frac{\theta_{\text{vib}}}{e^{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} - 1} \end{aligned}$$

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Interna Electrónica

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

Energía Interna y Principio de Equipartición

Resultado Cuántico

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

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

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

Términos Cuadráticos

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

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

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

Resultado Clásico

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Capacidad Calorífica

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

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

Resultado Clásico Molar

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

3 x (1/2) R

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

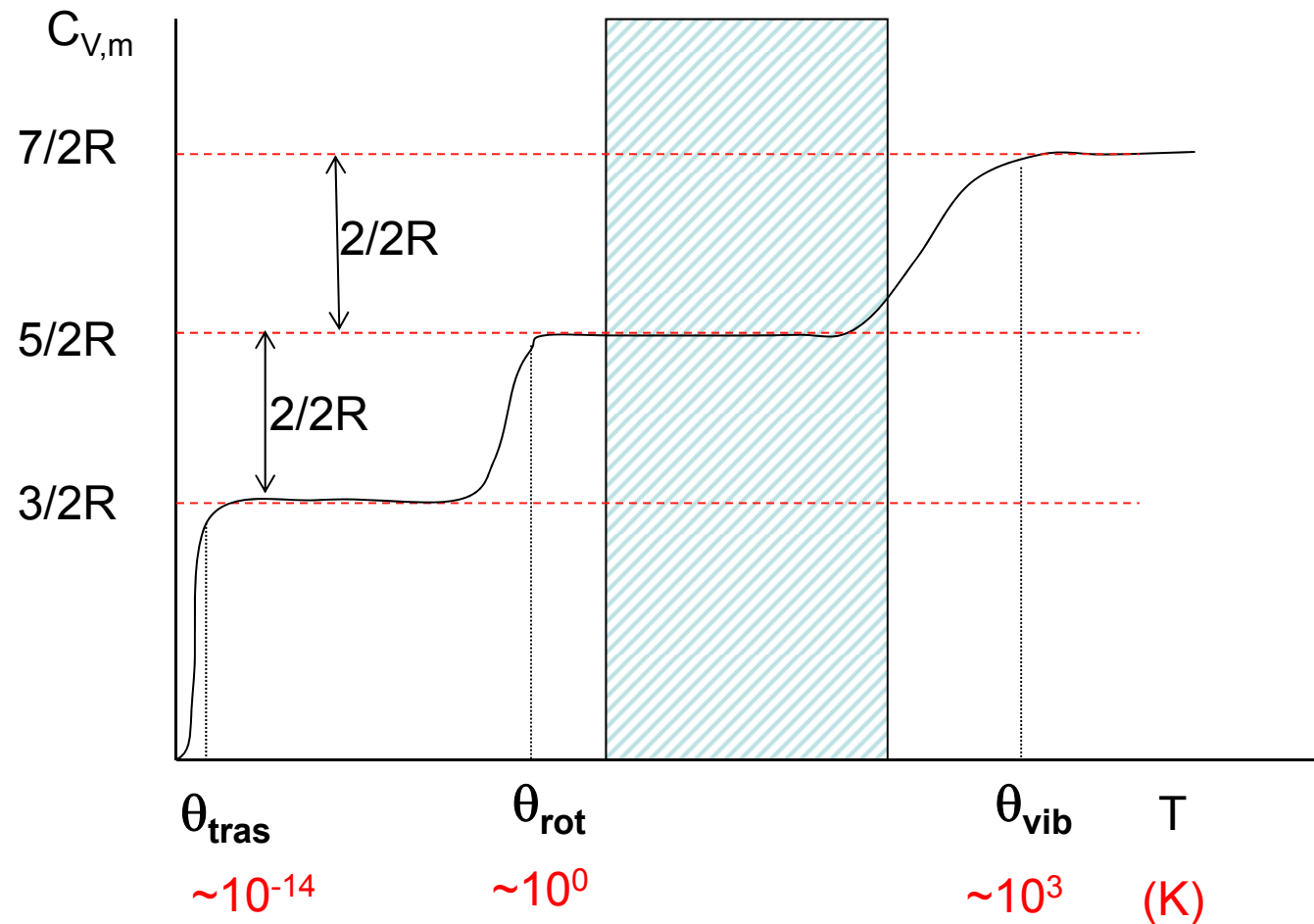
2 x (1/2) R

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

2 x (1/2) R

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Capacidad Calorífica Molécula Diatómica



7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Entropía

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

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

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Entropía

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

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

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

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

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

Ecuación Sackur-Tetrode
Entropía de un gas
ideal monoatómico

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Entropía

$$S_{rot} = NkT \left(\frac{d \ln q_{rot}}{dT} \right) + Nk \ln q_{rot} = NkT \left(\frac{d \ln \frac{kT}{\sigma h B}}{dT} \right) + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B}$$

$$S_{rot} = nR + nR \ln \frac{kT}{\sigma h B} \quad (\text{molécula diatómica})$$

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Libre y Constante de Equilibrio

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

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

Energía Libre molar a presión estándar ($P^0=1$ bar)

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

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

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Energía Libre y Constante de Equilibrio $aA + bB + \dots \rightleftharpoons cC + dD + \dots$

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

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

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

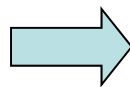
$$G_{J,m}^0 = U_{J,m}^0(0) - RT \ln \frac{q_{J,m}^0}{N_A}$$

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

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

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

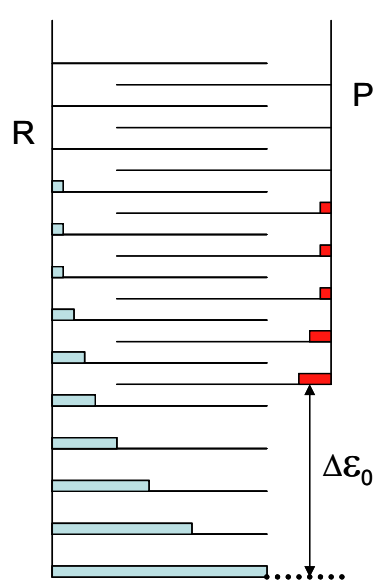
$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{X,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{X_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$



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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Constante de Equilibrio: Una derivación alternativa



R ↔ P

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

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

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

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

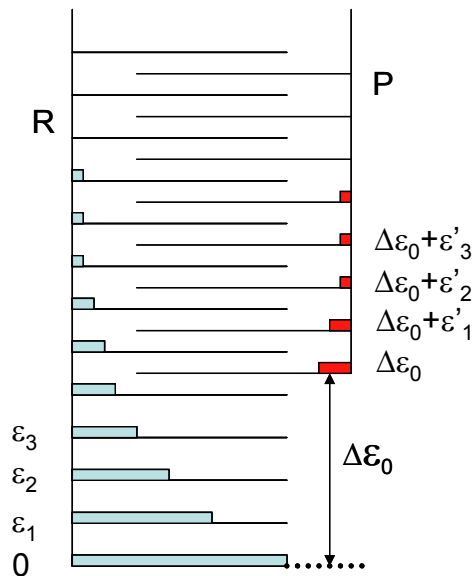
Ley distribución de Boltzmann

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

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Constante de Equilibrio: Una derivación alternativa



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

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

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

Número microestados accesibles para cada especie

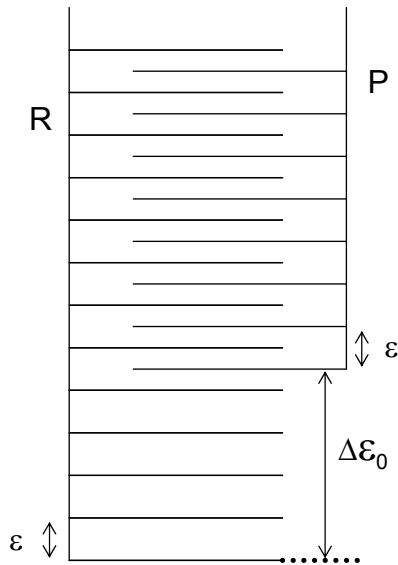
Diferencia en el origen de energías

La constante de equilibrio resulta de 'repartir' las moléculas entre todos los estados (de R y de P) de acuerdo con la ley de Boltzmann

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Análisis de dos equilibrios endotérmicos

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



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

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

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

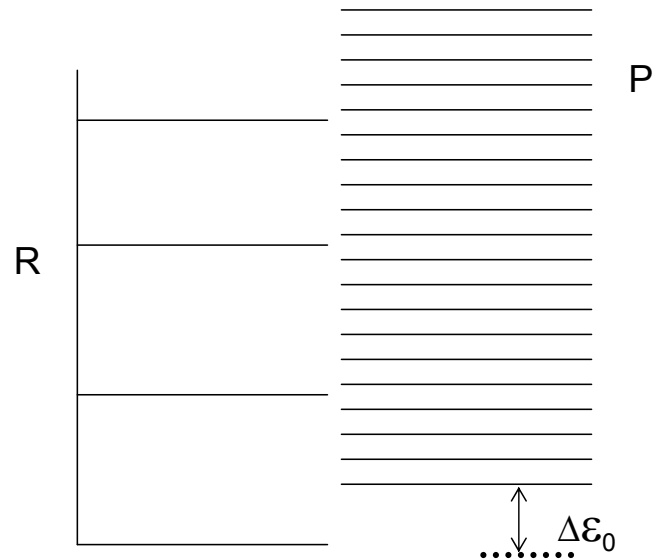
$$K = \frac{q_P}{q_R} e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{\Delta\epsilon_0}{kT}} < 1$$

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Análisis de dos equilibrios endotérmicos

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



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

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

$$q_P \gg q_R$$

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

>1

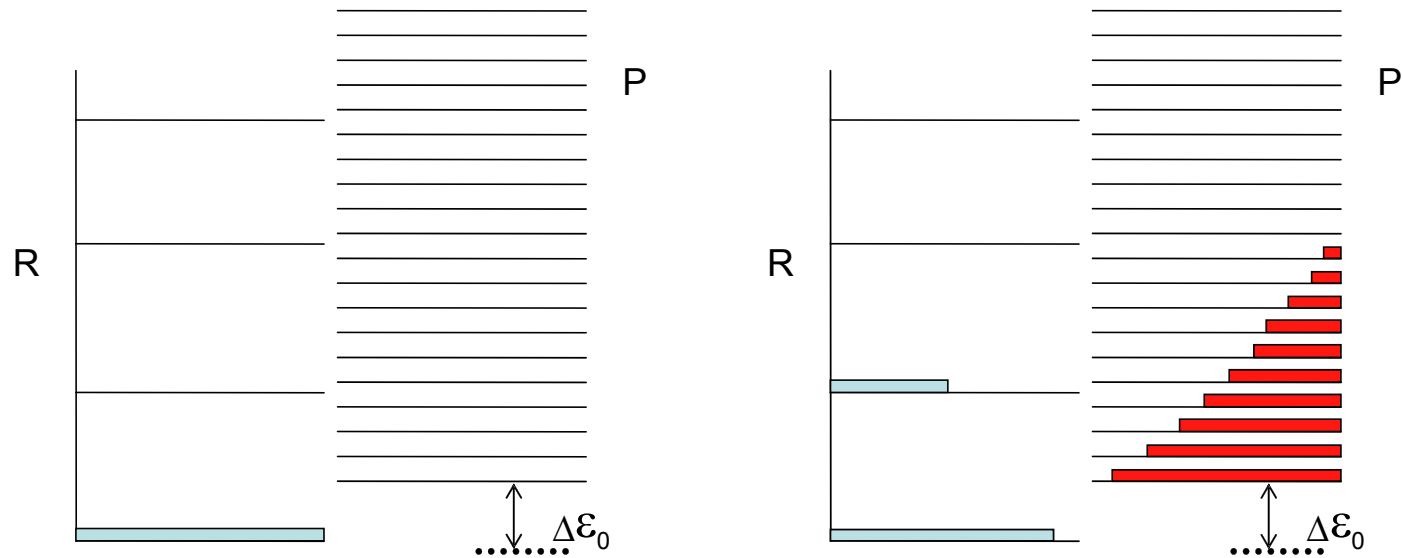
$$T \downarrow \quad K < 1$$

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

7. Propiedades Termodinámicas del Gas Ideal

Análisis de dos equilibrios endotérmicos

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



T Bajas
 $N_R > N_P$

$$K < 1$$

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

T Altas
 $N_P > N_R$

$$K > 1$$