

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

Parte I: Fundamentos

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

1. Introducción a la Termodinámica Estadística.

La *mecánica estadística* proporciona el nexo de unión entre la descripción *mecánica* (cuántica o clásica) y *termodinámica* de un sistema macroscópico. Su objetivo es deducir las propiedades macroscópicas de un sistema (entropía, capacidad calorífica, tensión superficial, viscosidad ...) a partir de las propiedades microscópicas (geometría molecular, interacciones intermoleculares, masas moleculares ...).

La mecánica estadística se asienta sobre tres pilares: el punto de partida (la mecánica), el punto de llegada (la termodinámica) y el camino entre ambos (la estadística). Originariamente la mecánica estadística surge del trabajo de Maxwell y Boltzmann sobre los gases (Teoría Cinética de Gases, que estudiaremos en otro tema), aunque tomó un enfoque distinto a partir del trabajo de Gibbs (que publicó en 1902 su libro ‘Elementary Principles in Statistical Mechanics’). Habitualmente la mecánica estadística se divide en dos partes:

- La mecánica estadística de equilibrio (o *termodinámica estadística*) que se ocupa de sistemas en equilibrio termodinámico)
- La mecánica estadística de no equilibrio dedicada al estudio de los fenómenos de transporte (de calor, materia ...) y de las reacciones químicas.

2. Estados de un Sistema. Relación entre las propiedades macroscópicas y microscópicas de un Sistema.

El problema que surge en la termodinámica estadística es el de conectar dos descripciones de un sistema macroscópico, es decir, formado por un gran número (N) de partículas o moléculas. El estado de un sistema (cada una de las formas en que puede presentarse) se puede especificar de dos maneras distintas, distinguiendo entonces entre:

- Estado Macroscópico o *Macroestado*: El estado del sistema se define por los valores de variables macroscópicas denominadas funciones de estado (no dependen de la historia del sistema) que vienen relacionadas por una ecuación de estado.

Para una sustancia pura en equilibrio el estado de un sistema queda definido por tres variables. Por ejemplo la Presión (P), la Temperatura (T) y el número de moles (n). Otras variables macroscópicas (el Volumen, V, por ejemplo) pueden obtenerse mediante la ecuación de estado correspondiente. Si nuestro sistema es un gas ideal $V = \frac{nRT}{P}$, si

es un gas real podríamos usar otro tipo de ecuaciones como la de van der Waals:

$$\left(P + \frac{an^2}{V}\right)(V - nb) = nRT, \text{ donde } a \text{ y } b \text{ son constantes propias de cada gas.}$$

El macroestado en este caso queda completamente especificado usando tres variables o funciones de estado, ya que cualquier otra magnitud puede obtenerse a partir de ellas. Así la energía interna podría obtenerse como una función: $U=U(P,T,n)=U(V, T,n)=U(\dots)$.

- Estado microscópico o *Microestado*: La forma de especificar el estado microscópico de un sistema depende de si utilizamos la mecánica clásica o la cuántica en su descripción.

En mecánica clásica el estado microscópico de un sistema de N partículas queda especificado cuando se conocen las coordenadas y velocidades de todas ellas en un instante t dado:

$$x_1, y_1, z_1, x_2, \dots, x_N, y_N, z_N \equiv \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$$

$$v_{x1}, v_{y1}, v_{z1}, \dots, v_{xN}, v_{yN}, v_{zN} \equiv \vec{v}_1, \vec{v}_2, \dots, \vec{v}_N$$

Se necesitan por tanto $6N$ variables, a partir de las cuales podemos calcular las propiedades del sistema, tales como la energía total, suma de la cinética (K) y potencial (V_p)

$$E = K + V_p = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i v_i^2 + V_p(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) \quad (1)$$

La energía del sistema dependerá del número de partículas y el volumen disponible
 $E = E(N, V)$

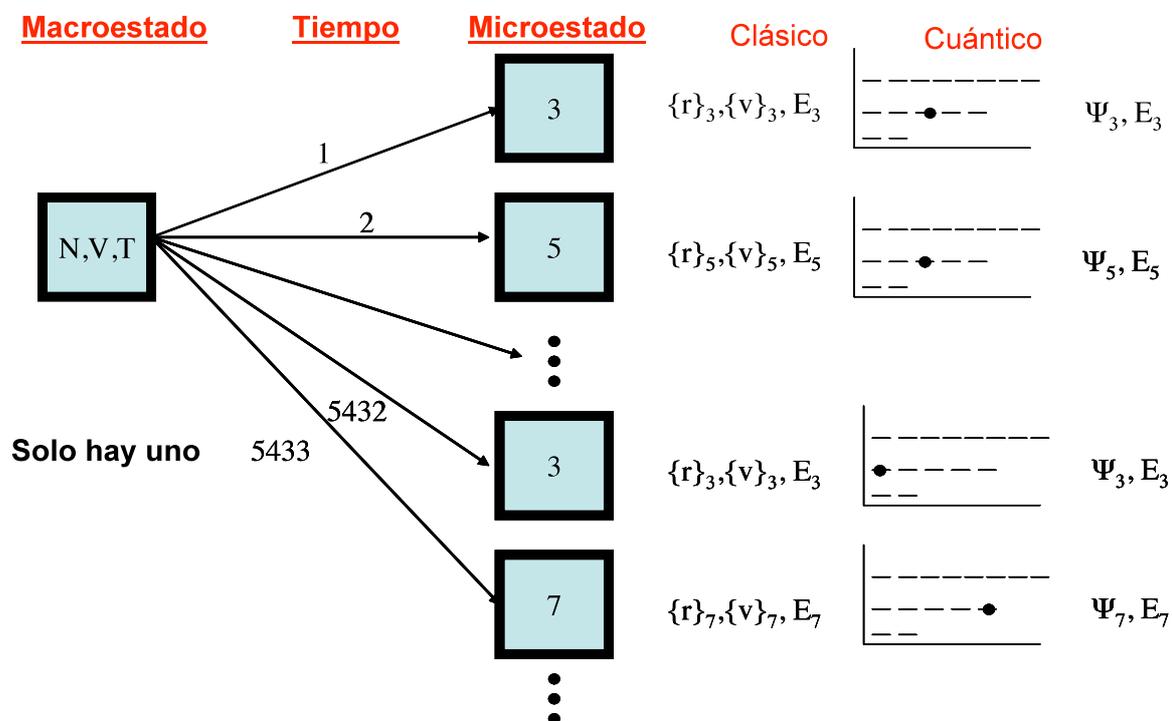
En mecánica cuántica el estado queda definido por la función de onda del sistema. Si hay N partículas necesitaremos $4N$ números cuánticos para especificar la función de onda (por ejemplo para un electrón necesitamos cuatro números cuánticos: n , l , m y el de espín, m_s). Conocida la función de onda podemos calcular la energía del sistema

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (2)$$

siendo la energía, como en el caso anterior, función de N y V .

Por supuesto las descripciones micro y macroscópicas no son independientes entre sí. ¿Cuál es la relación entre ambas? Al pasar de una descripción microscópica a una macroscópica se produce una drástica selección de la información ya que pasamos de necesitar $4N$ (ó $6N$) variables a sólo unas pocas (3 para una sustancia pura). ¿Cómo se produce esta reducción?. Supongamos que tenemos un sistema en un recipiente cerrado de paredes rígidas y conductoras en contacto con un baño termostático. En este sistema el macroestado se puede especificar fácilmente mediante los valores del número de partículas, volumen y temperatura (por ejemplo 1 mol de gas a 298 K y ocupando un volumen de 20 L). Si observamos el sistema en distintos momentos su estado macroscópico no cambiará (está en equilibrio). Sin embargo, las moléculas que lo componen están en continuo movimiento cambiando rápidamente sus coordenadas y velocidades. Es decir, tenemos un único macroestado pero muchos microestados diferentes compatible con él. ¿Qué ocurre cuando medimos cualquier propiedad macroscópica?. Si intentamos medir una propiedad como la presión introduciendo un barómetro necesitaremos un tiempo finito para realizar la medición (por ejemplo 1 segundo) durante el cual el sistema pasará por un gran número de microestados (las velocidades con que se mueven las moléculas de un gas son del orden de cientos de

m/s). Cada una de las variables macroscópicas corresponde realmente a un promedio temporal sobre todos los microestados visitados durante la medida. Esta relación entre estado macroscópico y microscópico queda recogido en el gráfico siguiente en el que el sistema pasa por infinidad de estados microscópicos mientras permanece en el mismo estado macroscópico.



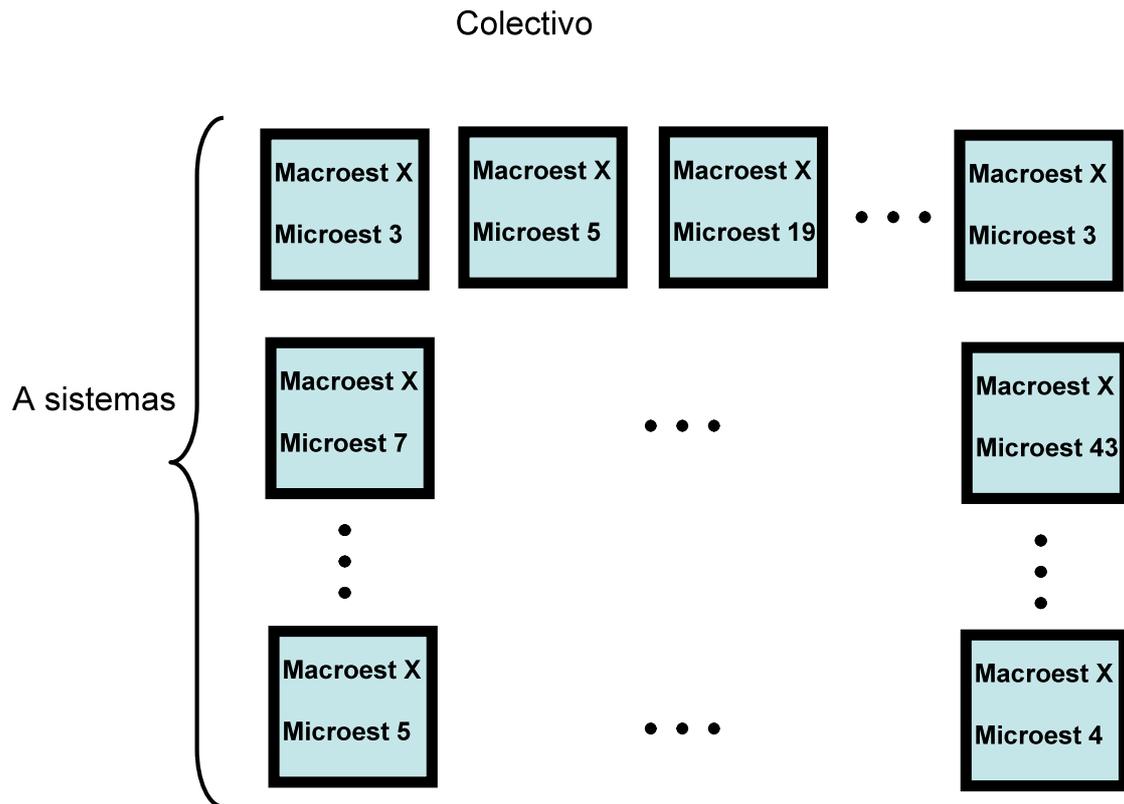
Hemos de notar tres aspectos importantes: i) hay muchos microestados compatibles con un macroestado en los sistemas macroscópicos ii) no todos los microestados son compatibles (si tenemos un sistema cerrado con un volumen de terminado no serán compatibles aquellos microestados que impliquen moléculas fuera de ese volumen) iii) a lo largo del tiempo cada microestado puede ser visitado varias veces.

El Colectivo

¿Cuál es la relación que existe entonces entre las propiedades macroscópicas del sistema y las microscópicas?. Como hemos señalado, durante el proceso de medida de una variable macroscópica se visitan un gran número de estados microscópicos, por lo que el valor obtenido será el resultado de un promedio sobre los microestados visitados. Por ejemplo la energía interna (magnitud termodinámica) es el promedio de las energías de todos los estados microscópicos visitados durante la evolución temporal del sistema:

$$U = \langle E \rangle_t \quad (3)$$

Recordemos que nuestro objetivo es el de ser capaces de calcular las propiedades macroscópicas a partir de las microscópicas. De acuerdo con la ecuación (3) para conocer la energía interna de nuestro sistema no sólo necesitamos conocer la energía de los diferentes microestados del sistema sino que además necesitamos conocer la evolución temporal del mismo, sabiendo qué microestados visita y durante cuánto tiempo. Evidentemente esto entraña una dificultad enorme. Afortunadamente podemos tomar un atajo. Supongamos que en lugar de tener la evolución temporal de un único sistema disponemos de un gran número (A) de sistemas idénticos, todos en el mismo estado macroscópico pero congelados en distintos estados microscópicos. A este conjunto se le conoce como *colectivo*:



La energía promedio en un colectivo se puede calcular sabiendo el número de sistemas del colectivo que se encuentran en un determinado microestado j (a_j):

$$\langle E \rangle_{\text{col}} = \sum_{i=1}^{\text{sistemas}} \frac{E_i}{A} = \sum_j^{\text{microest}} \frac{a_j E_j}{A} = \sum_j p_j E_j \quad (4)$$

Siendo p_j la probabilidad de que aparezca un determinado microestado en el colectivo.

Si suponemos que el proceso de medida es grandísimo comparado con el tiempo que tarda nuestro sistema en pasar de un microestado a otro, entonces podremos suponer que durante este tiempo el sistema ha visitado todos los microestados compatibles con el estado macroscópico, permaneciendo en cada uno de ellos un tiempo proporcional a la probabilidad de ocupación de ese microestado p_j . En ese caso el promedio temporal

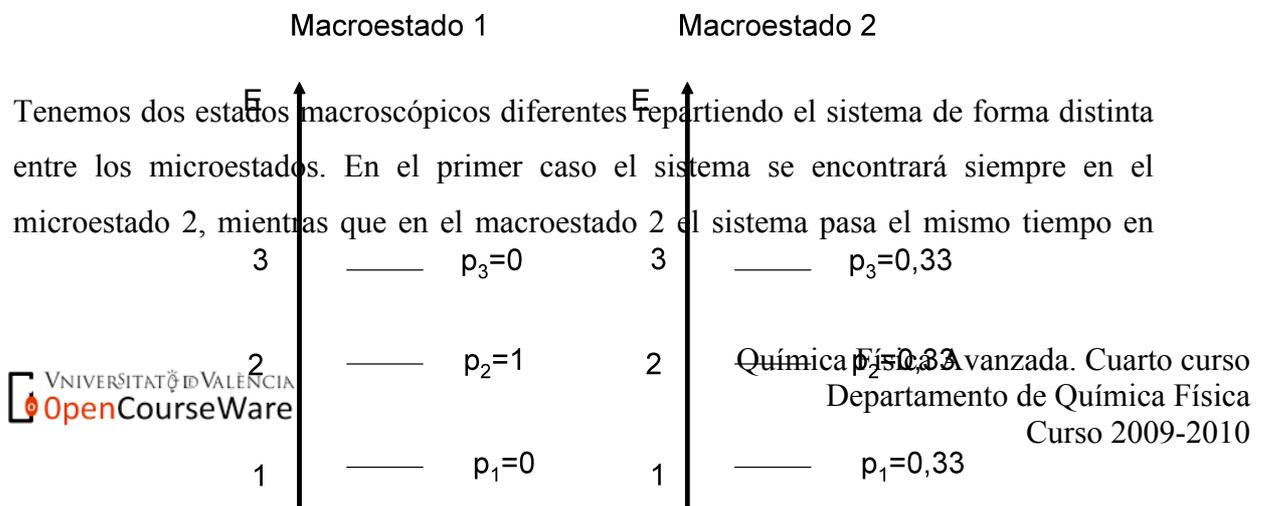
de una propiedad macroscópica en el sistema de interés es igual al valor medio de dicha propiedad en el colectivo:

$$U = \langle E \rangle_t = \sum_{\text{microest}} p_j E_j \quad (5)$$

(Podemos entender esta ecuación pensando en el lanzamiento de un dado. Para conocer el valor medio de varios lanzamientos no hace falta realizarlos y anotar el resultado, sino simplemente conocer la probabilidad de que salga cada uno de los valores. Por supuesto la relación sólo se cumple si el número de lanzamientos es muy alto) Esta relación (5) se conoce como *hipótesis ergódica* y puede extenderse a cualquier propiedad mecánica del sistema.

$$\bar{X} = \sum_j p_j X_j \quad (6)$$

Esta hipótesis implica que para un determinado sistema, en el que son posibles unos determinados estados microscópicos, las variables macroscópicas se pueden calcular si conocemos la probabilidad de ocupación de los microestados. Así pues son estas probabilidades p_j los que definen el estado macroscópico en el que se encuentra nuestro sistema. Para conocer las propiedades macroscópicas ya no necesitamos seguir la evolución temporal sino conocer las probabilidades de cada microestado. Cuando el sistema cambia de un estado macroscópico a otro lo que ocurre es que cambian las probabilidades de ocupación de los microestados. Imaginemos un sistema para el que son posibles 3 microestados distintos (en los sistemas macroscópicos el número es grandísimo) con energías $E_1=1$, $E_2=2$ y $E_3=3$ (en unidades arbitrarias). La siguiente figura ilustra dos posibles estados macroscópicos distintos:



cada uno de los microestados posibles. Nótese que en este caso los dos macroestados tienen la misma energía interna:

$$U_1 = \sum_{j=1}^3 p_j E_j = 0 \cdot 1 + 1 \cdot 2 + 0 \cdot 3 = 2$$

$$U_2 = \sum_{j=1}^3 p_j E_j = 0,33 \cdot 1 + 0,33 \cdot 2 + 0,33 \cdot 3 = 2$$

Sin embargo, no todas las propiedades macroscópicas del sistema pueden calcularse de esta forma ya que algunas propiedades no tienen su equivalente microscópico, es decir, no están definidos para un determinado microestado. Podremos calcular todas aquellas propiedades que dependan de la energía o de la velocidad/posición de las partículas, tales como la presión o la energía interna, es decir las propiedades llamadas mecánicas. No podremos calcular por ejemplo la entropía, ya que no existe un valor de la entropía para cada microestado. La entropía depende de cómo el sistema se reparte entre los microestados y no del valor que toma una propiedad en cada microestado. Pensemos en el ejemplo anterior, el macroestado 1 corresponde a un sistema perfectamente ordenado, pues el sistema siempre se encuentra en el mismo microestado, mientras que el macroestado 2 corresponde al sistema perfectamente desordenado pues la probabilidad de todos los microestados es igual. En otras palabras, el macroestado 2 es de mayor entropía que el 1: $S_2 > S_1$. ¿Cómo podemos calcular la entropía? Para ello podemos hacer uso del concepto de colectivo. Para un colectivo de sistemas podemos medir su desorden como el número de formas de repartir los A sistemas que lo forman de manera que siempre haya a_1 en el microestado 1, a_2 en el 2 ... a_n en el n . (Estos números $a_1 \dots a_n$ no pueden cambiar ya que sino cambiaríamos el macroestado y por tanto la entropía). Como los sistemas son macroscópicos son distinguibles y por tanto el número de formas de repartir viene dado por la expresión:

$$W = \frac{A!}{a_1! a_2! \dots a_n!} = \frac{A!}{\prod_{j=1}^n a_j!} \quad (7)$$

(Por ejemplo, el número de formas de repartir cuatro letras a, b, c, d de forma que haya 3 en un grupo y 1 en otro es $\frac{4!}{3!1!} = 4$).

Una vez obtenido el desorden de un colectivo de sistemas, necesitamos una relación de esta magnitud con la entropía. Para conocer cuál es la relación podemos pensar en 1 sistema formado por dos partes (B y C) independientes. La entropía total será

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

Por otra parte, el número total de formas de desordenar el sistema será el producto del número de formas de desordenar cada una de sus partes

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

La operación matemática capaz de relacionar un producto con una suma es el logaritmo, por lo que la relación entre desorden (W) y entropía (S) debe ser de la forma:

$$S = k \cdot \ln W \quad (8)$$

donde k es una constante de proporcionalidad conocida como constante de Boltzmann.

Efectivamente para nuestro sistema BC:

$$S_{BC} = k \cdot \ln W_{BC} = k \cdot \ln W_B W_C = k \cdot [\ln W_B + \ln W_C] = k \cdot \ln W_B + k \cdot \ln W_C = S_B + S_C$$

Combinando las ecuaciones (7) y (8) para obtener la entropía de nuestro colectivo de sistemas:

$$S_{col} = k \ln \frac{A!}{\prod_j a_j!} = k \ln A! - k \ln \prod_j a_j! = k \ln A! - k \sum_j \ln a_j! \quad (9)$$

Para simplificar esta ecuación vamos a utilizar una relación matemática para el cálculo de logaritmos de factoriales de números muy grandes. Esta relación se conoce como la *aproximación de Stirling*:

$$\ln N! \approx N \ln N - N \quad \text{para } N \text{ grandes} \quad (10)$$

Podemos comprobar la validez de esta aproximación comparando el valor exacto del logaritmo con el proporcionado por la fórmula para varios valores. Viendo la evolución del error con N es fácil darse cuenta de que será muy pequeño para sistemas macroscópicos (donde $N \sim 10^{23}$).

N	$\ln N!$	$N \ln N - N$	Error (%)
10	15,104	13,026	13,76
50	148,48	145,60	1,94
100	363,74	360,52	0,89
1000	5912,1	5907,7	0,07

Pueden encontrarse más detalles sobre esta aproximación en 'Physical Chemistry' de McQuarrie & Simon p. 809 y ss.

Usando la aproximación de Stirling en nuestra ecuación (9) recordando que el número de sistemas en un colectivo es tan grande como sea necesario:

$$\begin{aligned}
 S_{\text{col}} &= kA \ln A - kA - k \sum_j a_j \ln a_j + k \sum_j a_j = kA \ln A - kA - k \sum_j a_j \ln a_j + kA = \\
 &= kA \ln A - k \sum_j a_j \ln a_j \quad (11)
 \end{aligned}$$

Esta será la entropía del colectivo de sistemas, pero como todos los sistemas son iguales (están en el mismo macroestado) todos deben de tener la misma entropía, por lo que la entropía del sistema S se puede obtener como:

$$S = \frac{S_{\text{col}}}{A} = k \ln A - k \sum_j \frac{a_j}{A} \ln a_j \quad (12)$$

Introduciendo ahora la probabilidad de que se dé un determinado microestado $p_j = a_j/A$ nos queda:

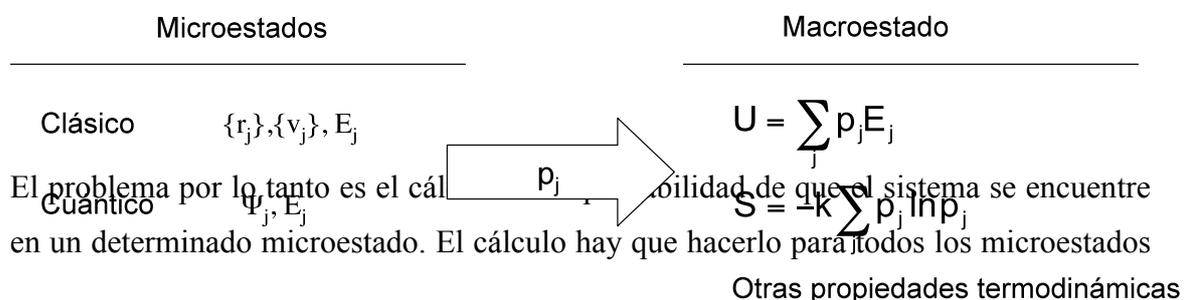
$$\begin{aligned} S &= k \ln A - k \sum_j p_j \ln(A p_j) = k \ln A - k \sum_j p_j \ln p_j - k \sum_j p_j \ln A = \\ &= k \ln A - k \sum_j p_j \ln p_j - k \ln A \sum_j p_j = k \ln A - k \sum_j p_j \ln p_j - k \ln A = -k \sum_j p_j \ln p_j \end{aligned} \quad (13)$$

ya que la suma de las probabilidades de todos los microestados posibles debe ser la unidad. Como indica este resultado, la entropía de un sistema depende únicamente de cómo se reparte entre los diferentes microestados posibles (el desorden). Un macroestado perfectamente ordenado corresponde a aquel en que la probabilidad de un microestado es la unidad y del resto cero. En ese caso, utilizando (13) obtenemos que su entropía es nula.

Tenemos por lo tanto las dos ecuaciones que nos permiten conectar el mundo microscópico con el macroscópico:

$$\boxed{U = \sum_j p_j E_j \quad S = -k \sum_j p_j \ln p_j} \quad (14)$$

Una vez solucionada la ecuación de Newton (clásica) o la de Schrödinger (cuántica) tendremos el conjunto de microestados de nuestro sistema y por lo tanto los posibles valores de la energía E_j . Las ecuaciones (14) permiten hacer el tránsito al mundo macroscópico, pues conociendo U y S podemos obtener cualquier propiedad termodinámica de nuestro sistema. Lo único que nos falta para completar el viaje desde la visión microscópica a la macroscópica es conocer las probabilidades p_j de cada uno de los microestados.



que sean compatibles con la descripción macroscópica del sistema y eso dependerá de la forma que elijamos para describir nuestro sistema. Por ejemplo, si tenemos un sistema aislado está claro que mantendrá la energía interna U constante. Por lo tanto, el sistema sólo podrá visitar aquellos microestados que tengan un determinado valor de la energía E . Sólo aquellos microestados cuya energía E_j tenga ese determinado valor serán compatibles con nuestro sistema. En ese caso, cuando se tiene un colectivo de sistemas en diferentes microestados, todos con la misma energía E , se habla de *colectivo microcanónico*. Si queremos describir un sistema en un baño térmico con paredes rígidas, impermeables y conductoras, entonces tenemos un sistema de número de partículas (N), volumen (V) y temperatura (T) constante. En ese caso serán compatibles todos los microestados que correspondan a ese valor de N y V , sin restricción en el valor de la energía, el cual, a nivel microscópico, podría variar. Tendremos entonces un *colectivo canónico*. Este colectivo es mucho más práctico en química que el microcanónico y por lo tanto es el que vamos a emplear para el cálculo de las probabilidades p_j .

Probabilidad de un Microestado en el Colectivo Canónico

En el colectivo canónico, el estado macroscópico queda fijado al conocer N , V y T , por lo que la energía interna se obtendrá como función de estas tres variables ($U(N,V,T)$). Sin embargo, como ya hemos dicho antes, la energía de los microestados es función únicamente de N y V ($E(N,V)$). Pensemos en un conjunto de N partículas independientes de masa m en una caja monodimensional de longitud a , la energía será:

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

De acuerdo con la siguiente igualdad las probabilidades de ocupación de los microestados deben de ser función de la temperatura:

$$U(N, V, T) = \sum_j p_j E_j(N, V) \quad (15)$$

Por otra parte parece lógico suponer que la relación entre el número de sistemas del colectivo que se encuentren en el microestado j y en el microestado i debe depender de las energías de ambos (E_i, E_j). Podríamos escribir por tanto:

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j) \quad (16)$$

¿Cómo deben de combinarse las energías en esta función f ? La energía de un microestado depende de la elección arbitraria del cero de energías potenciales, sin embargo la relación entre las probabilidades de dos microestados no puede depender de esta elección. En consecuencia, la relación de probabilidades debe ser función de la diferencia de energías:

$$\frac{p_j}{p_i} = f(E_i, E_j) = f(E_i - E_j) \quad (17)$$

Si consideramos ahora tres microestados distintos (i, j, k). Por lo que acabamos de decir, podremos escribir:

$$\begin{array}{l} \text{-----} \quad E_i \\ \text{-----} \quad E_j \\ \text{-----} \quad E_k \end{array} \quad \frac{p_k}{p_j} = f(E_j - E_k) \quad \frac{p_j}{p_i} = f(E_i - E_j) \quad \frac{p_k}{p_i} = f(E_i - E_k) \quad (18)$$

Ahora bien se debe cumplir también la relación matemática: $\frac{p_k}{p_i} = \frac{p_j}{p_i} \frac{p_k}{p_j}$ por lo que de

acuerdo con las relaciones (18):

$$f(E_i - E_k) = f(E_i - E_j) f(E_j - E_k) \quad (19)$$

SI nos fijamos en esta ecuación, el término que aparece dentro de la primera función es la suma de lo que aparece dentro de las otras dos:

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

La única función matemática que cumple esta relación (el producto de dos funciones es igual a la función de la suma) es la exponencial $e^x \cdot e^y = e^{x+y}$. Por lo tanto la relación entre las probabilidades de dos microestados viene dada por:

$$\frac{p_j}{p_i} = e^{\beta(E_i - E_j)} \quad (20)$$

lo que implica que las probabilidades vienen dadas por:

$$p_i = C e^{-\beta E_i} = C \exp(-\beta E_i) \quad (21)$$

Para determinar completamente las probabilidades necesitamos conocer C y β . β la obtendremos en el apartado siguiente al comparar los resultados obtenidos con la termodinámica mientras que C se puede determinar por la condición de normalización. Efectivamente la suma de las probabilidades de todos los microestados debe ser la unidad:

$$1 = \sum_j p_j = C \sum_j \exp(-\beta E_j) \rightarrow C = \frac{1}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} \quad (22)$$

Quedando entonces la probabilidad de ocupación de un determinado microestado como:

$$p_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} \quad (23)$$

Al denominador de esta expresión se le conoce como *función de partición canónica* (Q) y es función de β y de las energías de los microestados, es decir, de N y V :

$$Q(N, V, \beta) = \sum_j \exp(-\beta E_j) \quad (24)$$

Nos queda por determinar β que, por lo dicho anteriormente, debe ser función de la temperatura. Para obtener β vamos a establecer la relación entre las funciones termodinámicas obtenidas a partir del colectivo canónico y las expresiones proporcionadas por la termodinámica.

3. Funciones Termodinámicas en el Colectivo canónico.

Utilizando las probabilidades que acabamos de obtener en el colectivo canónico, la energía interna puede escribirse como:

$$U = \sum_j p_j E_j = \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} = \frac{\sum_j E_j e^{-\beta E_j}}{Q} \quad (25)$$

Esta expresión puede simplificarse teniendo en cuenta que:

$$\left(\frac{\partial Q(N, V, \beta)}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \left(\frac{\partial \sum_j e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \sum_j \left(\frac{\partial e^{-\beta E_j}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = \sum_j -E_j e^{-\beta E_j} \quad (26)$$

con lo que sustituyendo en la ecuación (25) nos queda que la energía interna puede expresarse como función de Q:

$$U = - \frac{\left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N, V}}{Q} = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V} \quad (27)$$

Para la entropía, sustituyendo en la expresión (13) nos queda:

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_j p_j \ln p_j = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} \ln \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} = -k \sum_j \frac{e^{-\beta E_j}}{Q} [-\beta E_j - \ln Q] = \\ &= \beta k \sum_j \frac{E_j e^{-\beta E_j}}{Q} + \frac{k \ln Q}{Q} \sum_j e^{-\beta E_j} = \beta k U + k \ln Q \end{aligned} \quad (28)$$

Si comparamos la expresión que acabamos de obtener, con la que proporciona la

termodinámica para un sistema a N, V y T constante $S = \frac{U}{T} - \frac{A}{T}$, siendo A la energía

libre de Helmholtz llegamos a la conclusión de que para que ambas expresiones sean compatibles tienen que cumplirse que:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (29)$$

$$A = -kT \ln Q \quad (30)$$

Ahora que ya sabemos el valor de β podemos reescribir nuestras expresiones para la energía interna y la entropía, quedando a partir de las ecuaciones (27) y (28)

$$U = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \frac{\partial T}{\partial \beta} = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial T}\right)^{-1} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \quad (31)$$

$$S = \beta kU + k \ln Q = \frac{U}{T} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + k \ln Q \quad (32)$$

A partir de estas dos expresiones, que conectan los estados microscópicos con el macroscópico a través de la función de partición canónica podemos obtener cualquier magnitud termodinámica. Veamos algunos ejemplos como la presión, la entalpía, la energía libre de Gibbs o el potencial químico:

$$P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,N} = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{T,N} \quad (33)$$

$$H = U + PV = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (34)$$

$$G = H - TS = A + PV = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \quad (35)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial A}{\partial n}\right)_{T,V} = N_A \left(\frac{\partial A}{\partial N}\right)_{T,V} = -N_A kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N}\right)_{T,V} \quad (36)$$

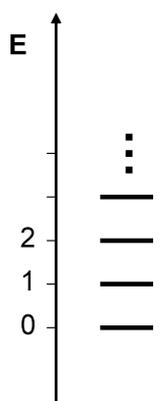
en la última expresión hemos tenido en cuenta que el número de moles n es igual al número de moléculas (N) dividido por el número de Avogadro (N_A).

4. Propiedades e interpretación de la Función de partición canónica.

Acabamos de ver que las propiedades termodinámicas de un sistema pueden expresarse en función de $Q(N,V,T)$ y de sus derivadas (con respecto a T , a V o a N). Vamos por tanto a dedicarnos a interpretar esta función de partición y sus características.

Interpretación de $Q(N,V,T)$

Supongamos un sistema con niveles de energía no degenerados ($g_i=1 \forall i$) y equiespaciados con valores de energía (en unidades arbitrarias) de 0, 1, 2, 3 ...



La función de partición $Q(N,V,T)$ se puede escribir como:

$$Q = \sum_{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots =$$

$$= \exp\left(-\frac{0}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2}{kT}\right) + \dots = 1 + \exp\left(-\frac{1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{2}{kT}\right) + \dots$$

¿Qué valor toma $Q(N,V,T)$ a diferentes temperaturas?

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

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

Tomando como origen de energías el nivel más bajo, Q proporciona una estimación del número medio de microestados que son térmicamente accesibles al sistema. A cero kelvin sólo el microestado más bajo es accesible mientras que a temperatura infinita todos los microestados posibles son accesibles para el sistema. A medida que aumenta la temperatura el sistema accede a microestados de mayor energía. ¿Qué ocurre a temperaturas intermedias? Vamos a calcular $Q(N,V,T)$ a dos temperaturas diferentes ($kT=1$ y $kT=4$ en las mismas unidades que la energía)

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

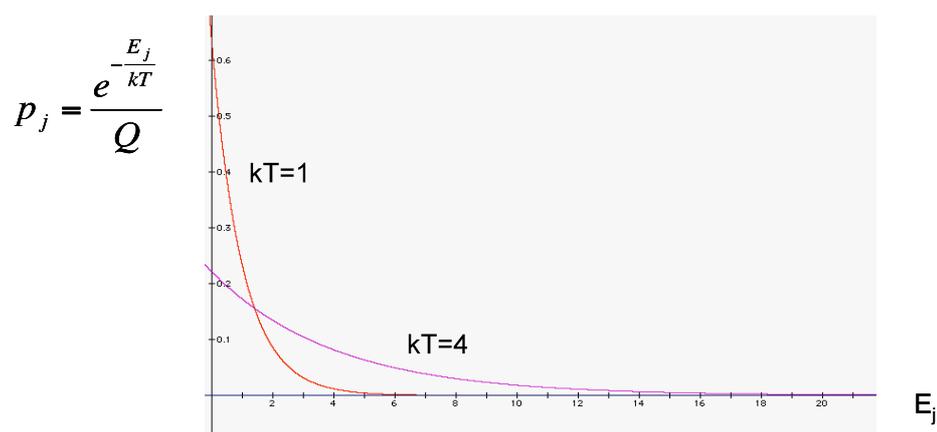
El valor de la función de partición nos da una estimación del número medio de microestados accesibles para el sistema. Si la energía térmica es tal que $kT \sim 1$, entonces el sistema podrá acceder hasta aquellos microestados en que $E \sim 1$, en este caso a los dos primeros ($Q \sim 1.5$). Si aumenta la temperatura de forma que $kT \sim 4$, entonces el sistema puede acceder hasta microestados de energía $E \sim 4$, es decir, los cinco primeros ($Q \sim 4.5$). De todas formas podemos darnos cuenta que la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado microestado j siempre disminuye con la energía

$$p_j = \frac{\exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right)}{Q}$$

P_j

E_j	$kT=1$	$kT=4$
0	0.632	0.221
1	0.233	0.172
2	0.085	0.134
3	0.032	0.104
4	0.011	0.081
...		

La siguiente figura muestra la evolución de la probabilidad frente a la energía para dos temperaturas diferentes:



Podemos observar como la probabilidad de ocupación de un microestado disminuye con la temperatura. Siempre que estemos en una situación de equilibrio el microestado más poblado será el de menor energía, disminuyendo la probabilidad de ocupación del microestado a medida que aumenta la energía. Cuando aumentamos la temperatura aumenta la probabilidad de ocupación de los microestados más altos en energía y

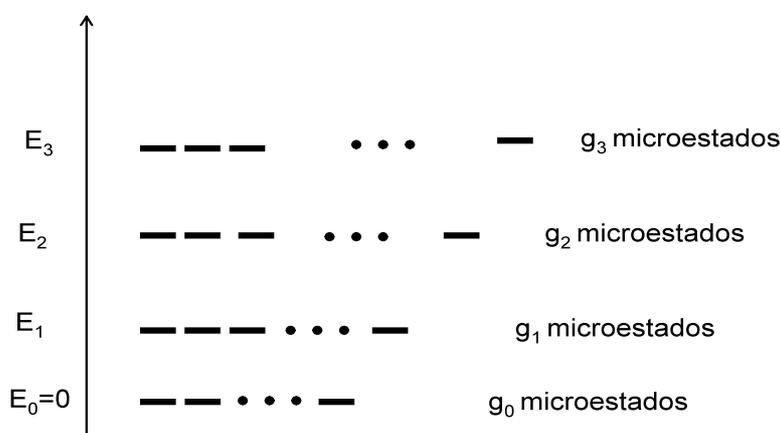
disminuye la de los microestados más bajos, pero siempre mantienen una mayor probabilidad los microestados de menor energía.

La relación entre las probabilidades de ocupación de dos microestados (k y l) de diferente energía es:

$$\frac{p_k}{p_l} = \frac{\frac{\exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)}{Q}}{\frac{\exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right)}{Q}} = \frac{\exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right)}{\exp\left(-\frac{E_l}{kT}\right)} = e^{-\left(\frac{E_k}{kT} - \frac{E_l}{kT}\right)} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad (37)$$

Esta expresión, conocida como *Distribución de Boltzmann*, establece que, en situación de equilibrio, siempre que la diferencia de energía entre dos microestados ($\Delta E = E_k - E_l$) sea positiva la relación entre probabilidades p_k/p_l será menor que la unidad. Siempre será más probable el microestado de menor energía.

Supongamos ahora un sistema cuyos microestados pueden estar degenerados (existen más de uno con la misma energía). Además tomaremos como cero de energías el microestado con menor energía:



La función de partición es la suma sobre todos los microestados de la exponencial de menos la energía dividida por kT . Ahora bien, en esta suma todos los microestados

degenerados contribuyen igual por lo que se pueden agrupar los términos a sumar por *niveles* de energía:

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \underbrace{\exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}_{g_0} + \underbrace{\exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}_{g_1} + \\
 &+ \underbrace{\exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots + \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)}_{g_2} + \dots = g_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots = \\
 &= \sum_i^{\text{niveles}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)
 \end{aligned}$$

Es decir que la función de partición puede expresarse también como una suma por niveles teniendo en cuenta la degeneración de cada nivel.

$$\boxed{Q = \sum_j^{\text{microest}} \exp\left(-\frac{E_j}{kT}\right) = \sum_i^{\text{niveles}} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)} \quad (38)$$

¿Qué valor toma en este caso $Q(N, V, T)$ a diferentes temperaturas?. Usando la expresión que depende de los niveles y teniendo en cuenta que la energía del nivel fundamental es cero:

$$\begin{aligned}
 Q &= g_0 \exp(0) + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots = \\
 &= g_0 + g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) + \dots
 \end{aligned}$$

$$\text{Si } T \rightarrow 0 \quad Q = g_0 + g_1 \exp(-\infty) + g_2 \exp(-\infty) + \dots = g_0$$

$$\text{Si } T \rightarrow \infty \quad Q = g_0 + g_1 \exp(0) + g_2 \exp(0) + \dots = g_0 + g_1 + g_2 + \dots = n^\circ \text{ total microest.}$$

Es decir, como habíamos concluido antes, tomando como origen de energías el nivel más bajo, Q proporciona una estimación del número medio de microestados que son térmicamente accesibles al sistema. A cero kelvin sólo el nivel fundamental es accesible mientras que a temperatura infinita todos los microestados posibles son accesibles para el sistema.

Antes habíamos explicado que los microestados son tanto más probables cuanto menor es su energía. Esta afirmación no se mantiene cuando hablamos de niveles. Para saber la probabilidad de que el sistema se encuentre en un determinado nivel de energía tenemos que sumar las probabilidades de todos los microestados que pertenecen a ese nivel, y al ser todas iguales (tienen la misma energía) la probabilidad de ocupación del nivel i viene dada por la expresión:

$$p_i = \frac{g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{Q} \quad (39)$$

y la ley de distribución de Boltzmann se escribe:

$$\frac{p_k}{p_l} = \frac{g_k}{g_l} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} \quad \Delta E = E_k - E_l \quad (40)$$

Para saber la cuál es el nivel de energía más probable necesitamos saber sus degeneraciones. Pensemos en un sistema formado por dos partículas distinguibles e independientes en una caja cúbica de lado a . La energía del sistema es la suma de las energías de las dos partículas:

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

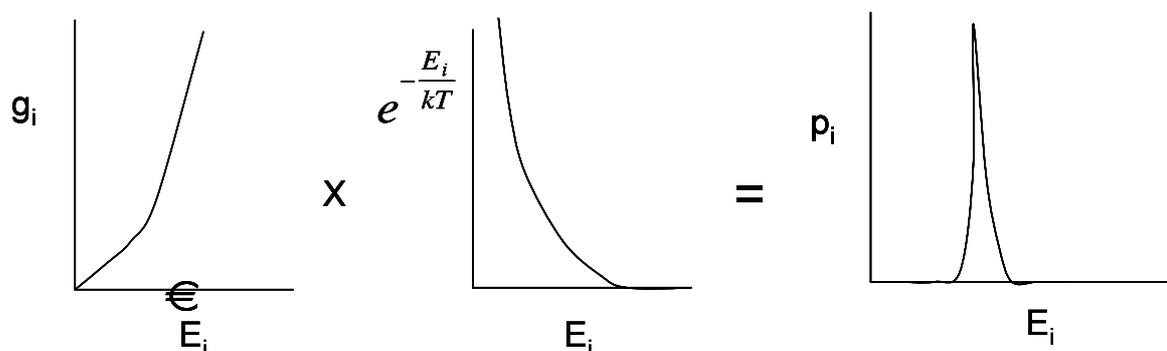
El nivel fundamental sólo se tiene si todos los valores de los números cuánticos son iguales a la unidad (partícula 1 (1,1,1), partícula 2(1,1,1)). El nivel fundamental es no degenerado y contiene un solo microestado. En cambio el primer nivel fundamental se puede conseguir con varias combinaciones de números cuánticos:

	Microestado 1	Microestado 2	Microestado 3	Microestado 4	...
Partícula 1	(2,1,1)	(1,2,1)	(1,1,2)	(1,1,1)	...
Partícula 2	(1,1,1)	(1,1,1)	(1,1,1)	(2,1,1)	...

El primer nivel excitado está mucho más degenerado que el fundamental, de forma que aunque el microestado más probable sea el (1,1,1)(1,1,1), puede ocurrir que el nivel fundamental no sea el más probable. Por ejemplo la probabilidad del microestado

fundamental puede ser del 10 % y la de los que aparecen en el primer nivel excitado sea del 2%, pero como resulta que hay 6 posibles microestados la probabilidad del primer nivel excitado (12%) resulta ser mayor que la del nivel fundamental.

En los sistemas macroscópicos (con un número de partículas de $\sim 10^{23}$) la degeneración aumenta muy rápidamente con la energía (al aumentar la energía aumenta también el número de formas de distribuirla entre las partículas). En concreto se puede demostrar que la degeneración aumenta como $E^{3N/2}$, V^N , $m^{3N/2}$, siendo N el número de partículas (ver McQuarrie & Simon, 'Physical Chemistry'). Por lo tanto la probabilidad de ocupación de un nivel ya no es una función que decrece con la energía (como en la figura anterior) sino la combinación de una función decreciente ($e^{-E/kT}$) y otra creciente (g).



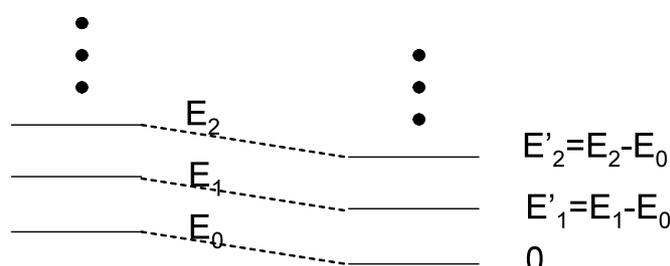
Las propiedades de los sistemas vendrán por lo tanto determinadas por aquellos niveles de energía más probables de ser ocupados durante la evolución del mismo:

$$U = \sum_j^{\text{microestados}} p_j E_j = \sum_i^{\text{niveles}} p_i E_i \quad (41)$$

Sólo necesitamos considerar aquellos niveles que tienen unas probabilidades significativas, es decir aquellos que presentan unas energías determinadas alrededor de la energía media del sistema (la figura anterior nos muestra que $p_i \sim 0$ cuando la energía se aleja por exceso o defecto del valor medio)..

Dependencia del origen de energías

Hemos comentado anteriormente que el origen de energías (potenciales) es arbitrario por lo que, en principio, podremos escoger uno u otro, cambiando el valor de las energías de los microestados. Por otra parte acabamos de ver que tomando como cero el microestado de energía más baja podemos interpretar la función de partición como el número de microestados accesible. ¿Cómo afecta la elección del origen de energías a la función de partición? Y lo que es más importante ¿afecta a las propiedades termodinámicas calculadas para el sistema?. Supongamos que tenemos un sistema cuyos microestados tienen como energía (en un determinado origen): E_0, E_1, E_2, \dots . Si decidimos cambiar el origen y situarlo en el microestado de menor energía, ahora tendremos los valores: $0, E'_1 = E_1 - E_0, E'_2 = E_2 - E_0, \dots$:



A la función de partición calculada con la primera escala la denominaremos Q' y a la calculada con la segunda Q :

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

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

Evidentemente ambas magnitudes no valen lo mismo. Sacando factor común $\exp(-\beta E_0)$ en la primera:

$$Q' = e^{-\beta E_0} (1 + e^{-\beta(E_1 - E_0)} + e^{-\beta(E_2 - E_0)} + \dots) = e^{-\beta E_0} Q \quad (42)$$

Es decir, cambiando el origen de energías cambia el valor de la función de partición. Ya hemos visto que la escala más práctica es la que sitúa el origen en el microestado de menor energía. Ahora bien, ¿cambiarán en algo las propiedades termodinámicas, calculadas con las expresiones vistas anteriormente (ecuaciones de la 27 a la 36)? En principio la descripción del sistema no debería de depender de una elección arbitraria.

Veamos qué ocurre al calcular la probabilidad de ocupación de un microestado j con la escala de la izquierda (Q') y luego relacionarla con la de la derecha (Q):

$$p'_j = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{Q'} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}}}{e^{-\frac{E_0}{kT}} Q} = \frac{e^{-\frac{E_j}{kT}} e^{\frac{E_0}{kT}}}{Q} = \frac{e^{-\frac{(E_j - E_0)}{kT}}}{Q} = p_j \quad (43)$$

Las probabilidades son las mismas. ¿y la entropía, depende del origen de energía?. Si calculamos S' utilizando Q' y usamos la relación 42 para obtener S :

$$\begin{aligned} S' &= kT \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q' = kT \left(\frac{\partial \ln e^{-\frac{E_0}{kT}} Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln e^{-\frac{E_0}{kT}} Q = \\ &= kT \left(\frac{\partial \left(-\frac{E_0}{kT} \right)}{\partial T} \right) + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \left(-\frac{E_0}{kT} \right) + k \ln Q = \\ &= \frac{E_0}{kT} - \frac{E_0}{kT} + kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + k \ln Q = S \end{aligned} \quad (44)$$

Lógicamente la entropía no depende del cambio de escala de energías ya que tampoco cambian las probabilidades de ocupación de los microestados:

¿Qué le ocurre a la energía interna? ¿Depende del origen de energía?. Si calculamos la energía interna (U') usando la escala de la izquierda (Q') podemos relacionarla con la escala de la derecha (Q) quedando:

$$\begin{aligned} U' &= kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q'}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln e^{-\beta E_0} Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left[\frac{\partial \left(-\frac{E_0}{kT} \right)}{\partial T} + \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \right] = \\ &= E_0 + kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = E_0 + U \end{aligned} \quad (44)$$

Es decir, al cambiar la escala de energías en E_0 , lógicamente la energía interna cambia en esa magnitud. Esto no es un problema ya que nosotros estamos interesados en

cambios de energía interna, y esos cambios serán los mismos independientemente del origen de energías seleccionado.

El valor de la energía interna relativa al origen permanece invariante a un cambio de escala. Si reordenamos el resultado anterior:

$$U' - E_0 = U - 0$$

E_0 es la energía que tendría el sistema en la escala de la izquierda cuando estuviese siempre en el estado fundamental, es decir, cuando $T=0$. En la escala de la derecha, la energía interna a $T=0$ sería obviamente 0. Por lo tanto podemos decir que el valor de la energía interna que podemos obtener siempre igual es con respecto al valor a $T=0$ ($U(0)$). Sea cual sea el origen que establezcamos (pensemos por ejemplo en energías de formación, de disociación de enlace, ...) el valor de la energía interna a una determinada temperatura con respecto al que tendría a $T=0$ lo podemos calcular usando una función de partición con origen en el nivel fundamental (Q). Así, es más correcto expresar la fórmula 31 como:

$$U - U(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (45)$$

Lo mismo tendremos para cualquier magnitud que dependa de U , por ejemplo las energías libres y la entalpía:

$$A - A(0) = -kT \ln Q \quad (46)$$

$$G - G(0) = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (47)$$

$$H - H(0) = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (48)$$

Como conclusión podemos tomar el origen de energías arbitrariamente ya que ello no afecta a la descripción que podamos hacer del sistema y de los procesos que sigue. Habitualmente, ya que es lo más práctico, tomaremos el microestado más bajo como origen de energías.

Interpretación de Calor y Trabajo

La termodinámica estadística nos proporciona las fórmulas para obtener las funciones de estado macroscópicas (G , S , H , U) a partir de la función de partición canónica (que depende de la temperatura y de los niveles energéticos de nuestro sistema). Obviamente no puede proporcionarnos expresiones análogas para el calor y el trabajo puesto que éstos no son funciones de estado. Sin embargo, podemos intentar utilizar la termodinámica estadística para entender la diferencia entre ambas formas de intercambiar la energía. Para ello supongamos un sistema cerrado al que comunicamos cierta cantidad infinitesimal energía de forma reversible. De acuerdo con la termodinámica:

$$dU = \delta w_{\text{rev}} + \delta Q_{\text{rev}} \quad (50)$$

La energía del sistema puede aumentar porque comunicamos calor al sistema o porque realizamos un trabajo sobre él.

Si utilizamos la termodinámica estadística, de acuerdo con la ecuación (14):

$$U = \sum_j p_j(N, V, T) E_j(N, V) \quad (51)$$

por lo que un cambio en la energía (dU) se traduce bien en una variación de los niveles energéticos (dE) o en la probabilidad de ocupación de éstos (dp):

$$dU = \sum_j p_j dE_j + \sum_j E_j dp_j \quad (52)$$

Los niveles de energía pueden cambiar por un cambio en el volumen que ocupa el sistema o del número de partículas que lo forman:

$$dE_j = \left(\frac{\partial E_j}{\partial V} \right)_N dV + \left(\frac{\partial E_j}{\partial N} \right)_V dN \quad (53)$$

Supongamos que nuestro sistema está cerrado con paredes rígidas (N , V constantes). En ese caso el trabajo es nulo y también lo será dE_j por lo que las ecuaciones (50) y (52) quedan:

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

$$dU = \sum_j E_j dp_j \quad N, V \text{ constantes}$$

Por lo tanto comparando ambas expresiones podemos ver que cuando nuestro sistema intercambia calor lo que ocurre es que cambian las probabilidades de ocupación de los microestados.

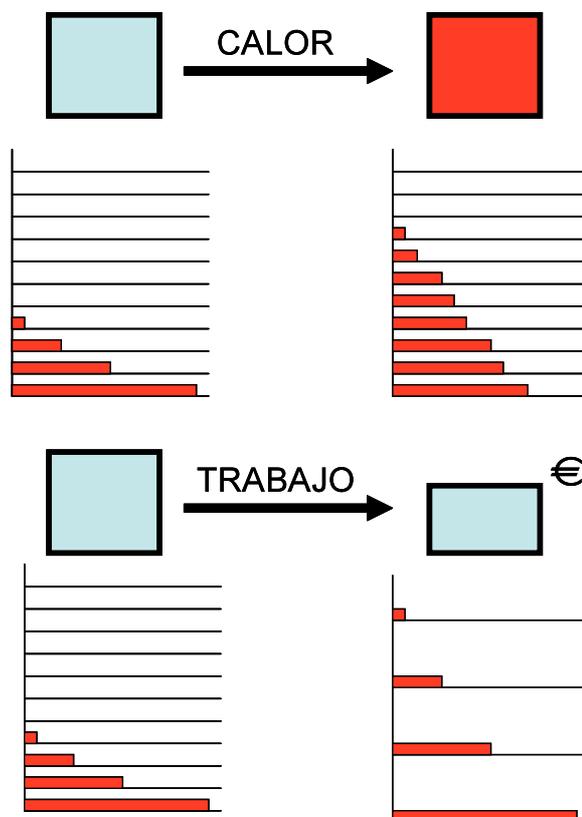
$$\delta Q_{\text{rev}} = \sum_j E_j dp_j \quad (54)$$

Para un proceso donde el trabajo sea no nulo, podremos igualar también los términos que quedan en las ecuaciones (50) y (52) con lo que:

$$\delta w_{\text{rev}} = \sum_j p_j dE_j \quad (55)$$

Es decir, que al realizar trabajo lo que cambia son los niveles energéticos (pensemos en la partícula en una caja cúbica de lado a , cuyos niveles de energía dependen de que expansionemos o contraigamos el tamaño) $E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} = \frac{h^2 n^2}{8mV^{2/3}}$.

Por lo tanto, tal y como resume la siguiente figura podemos intercambiar energía con nuestro sistema de dos formas: alterando los niveles de energía (realizando trabajo) o alterando las probabilidades de ocupación de los mismos (calor). La energía del sistema aumenta o disminuye por cualquiera de esos dos mecanismos.



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

Cal → E_j
 No cambia → p_j

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

Cal → E_j
 No cambia → p_j

Probabilidades y Segundo Principio

Una vez establecida la conexión entre las descripciones microscópicas y macroscópicas es interesante detenerse a comprobar que ambas conducen a idénticas conclusiones. En concreto vamos a mostrar en este punto cómo las probabilidades de ocupación de los microestados en el colectivo canónico, deducidas con argumentos muy simples, cumplen con lo esperado de acuerdo con el segundo principio de la termodinámica. Según este principio los sistemas evolucionan provocando un aumento de la entropía del universo y el equilibrio se alcanza cuando esta entropía alcanza un valor máximo. En determinadas circunstancias es posible predecir esta evolución sin necesidad de

seguir la entropía del universo sino únicamente propiedades del sistema bajo estudio. Así cuando los procesos se producen a presión y temperatura constante los sistemas evolucionan hasta alcanzar un mínimo en la energía libre de Gibbs, mientras que si el proceso ocurre a volumen y temperatura constante el criterio de equilibrio es el mínimo en la energía libre de Helmholtz del sistema. Así pues, para que las probabilidades obtenidas en el colectivo canónico sean compatibles con el segundo principio es necesario que conduzcan a un mínimo de la función energía libre de Helmholtz $A=U-TS$. De acuerdo con las expresiones vistas para la energía interna y la entropía esta energía libre puede escribirse en función de las probabilidades tal y como aparece en la siguiente expresión:

$$A = \sum_j p_j E_j + kT \sum_j p_j \ln p_j \quad (A1)$$

En principio la condición de mínimo podríamos imponerla tomando la derivada de esta expresión respecto a las probabilidades e igualando a cero:

$$\frac{dA}{dp_j} = \sum_j E_j dp_j + kT \sum_j \left[dp_j \ln p_j + p_j \frac{dp_j}{p_j} \right] = 0 \quad (A2)$$

Sin embargo esto sería válido únicamente en el caso de que las probabilidades fuesen independientes unas de otras, lo que no es cierto ya que están ligadas por la condición de normalización

$$\sum_j p_j = 1 \quad (A3)$$

Esta condición implica que las probabilidades no pueden cambiar independientemente unas de otras (si unas aumentan otras tendrán que disminuir para mantener la condición de normalización):

$$\sum_j dp_j = 0 \quad (A4)$$

Así pues hay que obtener un mínimo de la energía libre de Helmholtz pero condicionado a que las probabilidades estén normalizadas. La forma más sencilla de obtener este mínimo de la ecuación A1 manteniendo la condición A3 es utilizar la

técnica de multiplicadores de Lagrange. En este caso la función a derivar e igualar a cero será la resultante de sumar a A1 la condición impuesta por A3 multiplicada por un factor a determinar. Así construimos la siguiente función:

$$\sum_j p_j E_j + kT \sum_j p_j \ln p_j + \alpha \left[\sum_j p_j - 1 \right] \quad (\text{A5})$$

donde α es el multiplicador de Lagrange. Derivando A5 e igualando a cero:

$$\begin{aligned} \sum_j E_j dp_j + kT \sum_j [dp_j \ln p_j + dp_j] + \alpha \sum_j dp_j &= 0 \\ \sum_j [E_j + kT \ln p_j + kT + \alpha] dp_j &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A6})$$

Para que esta expresión se anule para todo j será necesario que la expresión entre corchetes sea nula, con lo que:

$$E_j + kT \ln p_j + kT + \alpha = 0 \quad (\text{A7})$$

y despejando las probabilidades:

$$\begin{aligned} \ln p_j &= -\frac{E_j}{kT} - \frac{kT + \alpha}{kT} \\ p_j &= e^{-\frac{kT + \alpha}{kT}} e^{-\frac{E_j}{kT}} = \alpha' e^{-\frac{E_j}{kT}} \end{aligned} \quad (\text{A8})$$

que es justamente la expresión que habíamos encontrado anteriormente para las probabilidades. Evidentemente, esta comprobación del segundo principio puede utilizarse también como forma alternativa para derivar las probabilidades de ocupación en el colectivo canónico. α' se puede determinar a partir de la condición de normalización.

Esta misma argumentación puede ser utilizada para obtener las probabilidades en otros colectivos. Así, en el colectivo microcanónico (equivalente del sistema aislado que no puede intercambiar masa ni energía con los alrededores) la condición de equilibrio sería el máximo en la entropía del sistema (por supuesto respetando la normalización de las probabilidades). Es fácil demostrar (y lo dejamos como posible ejercicio) que en este

caso las probabilidades que conducen a dicha condición son $p_j=1/g$, donde g son los microestados accesibles al sistema.

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:

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

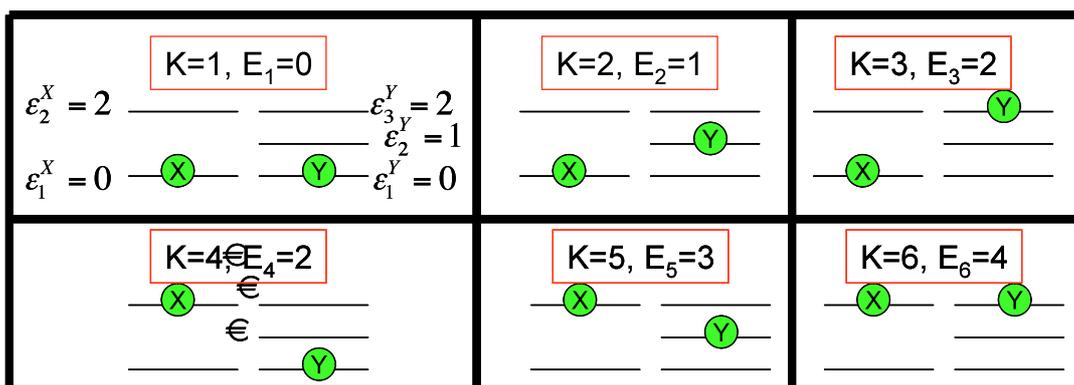
Si las partículas son *distinguibles* además de no interactuantes el microestado del sistema queda definido dando el estado de cada una de las partículas que lo forman: la partícula a se encuentra en su estado i , la partícula b en el j y así sucesivamente. En este caso no existen restricciones acerca 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:

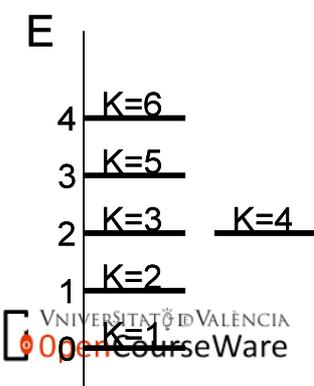
$$Q(N, V, T) = \sum_i e^{-\frac{\epsilon_{a,i}}{kT}} \sum_j e^{-\frac{\epsilon_{b,j}}{kT}} \dots \sum_w e^{-\frac{\epsilon_{N,w}}{kT}} = q_a(V, T) q_b(V, T) \dots q_N(V, T) \quad (59)$$

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:

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

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.

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

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':

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

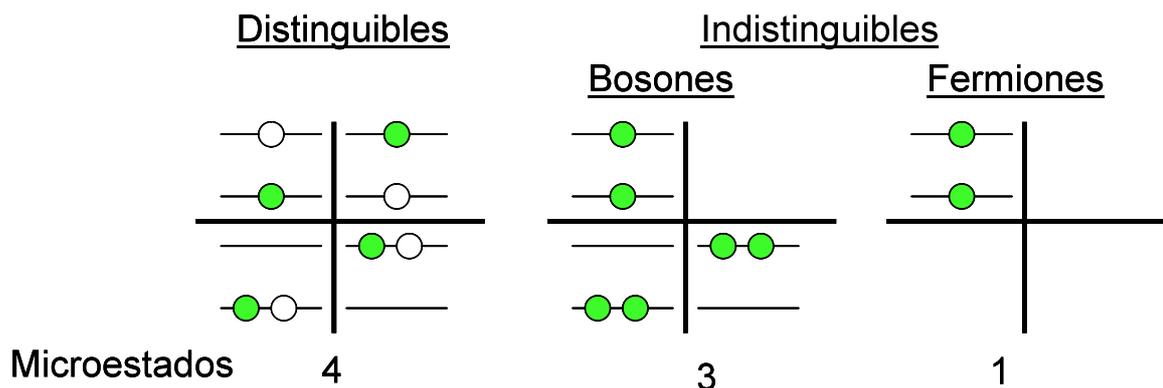
$$\Psi_3 = \phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_1(2)\phi_2(1) \xrightarrow{\text{intercambio 1}\rightarrow\text{2}} \Psi_3' = \phi_1(2)\phi_2(1) - \phi_1(1)\phi_2(2) = -\Psi_3$$

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 indiscernibles (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:

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

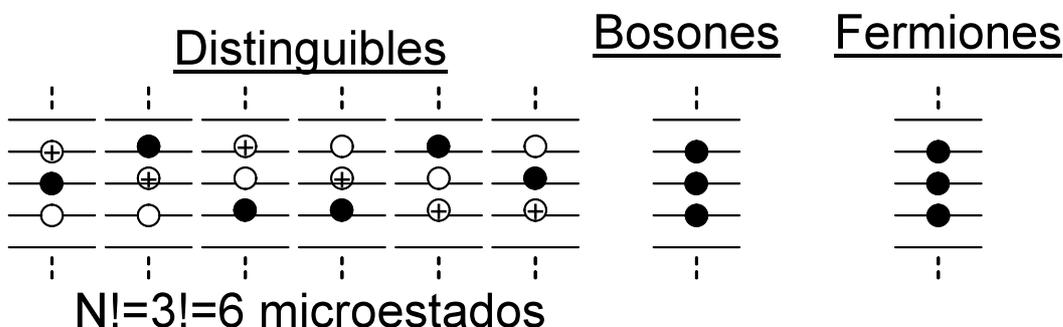
Si las partículas son indistinguibles ahora sumaremos tres términos o un término en vez de cuatro y la función de partición no se puede escribir como q^N :

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

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

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

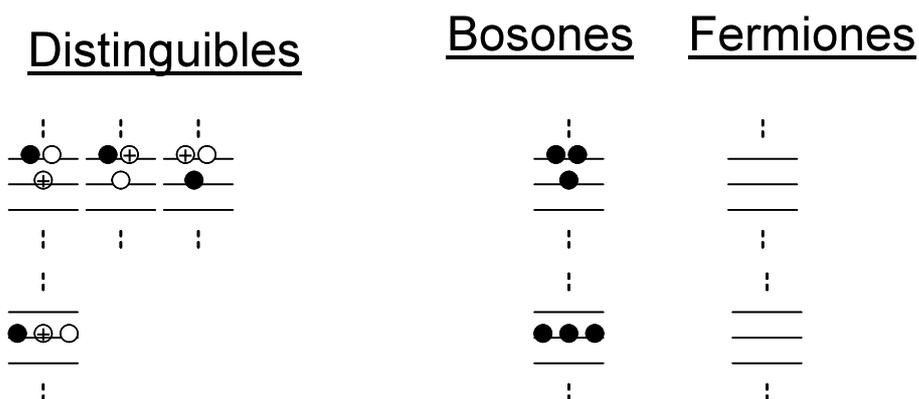
partículas entre sí. Todas esas permutaciones no deberían contarse si las partículas fuesen indistinguibles. Supongamos que tenemos 3 partículas en tres estados diferentes, el número de microestados dependerá de si son distinguibles o no:



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:

$$Q(N, V, T) = \frac{[q(V, T)]^N}{N!} \quad \text{si } N_{acc} \gg N \quad (63)$$

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:

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

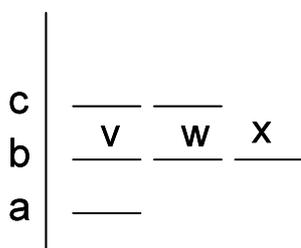
De igual forma podemos calcular la probabilidad de que una molécula se encuentre en un determinado estado molecular w . Esta probabilidad será igual a la fracción de moléculas que en promedio se encuentran en ese estado molecular w :

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

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:

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

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



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

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:

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

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

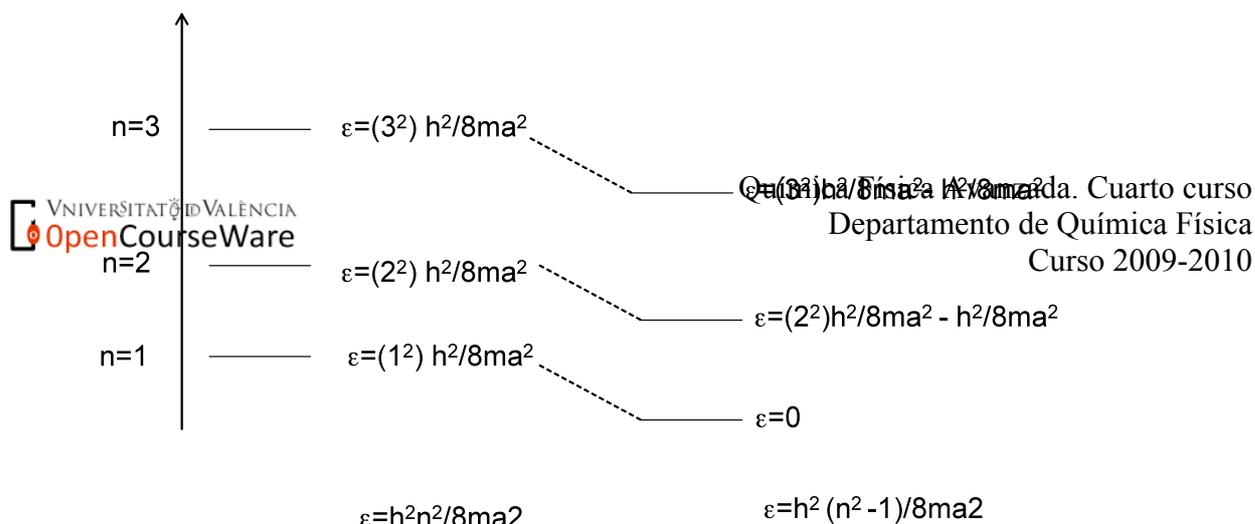
El cálculo de la función de partición traslacional requiere de la evaluación del sumatorio sobre los estados traslacionales. Para una partícula encerrada en un paralelepípedo de dimensiones a , b , y c en los ejes x , y , z respectivamente la energía viene expresada en función de tres números cuánticos:

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

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:

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

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:

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

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:

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

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

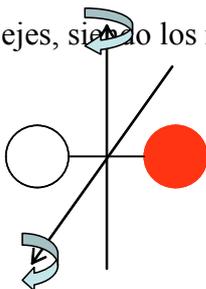
Como ejemplo, si tomamos la molécula $^{35}\text{Cl}_2$ ($m=71$ uma) a 300 K y un volumen de 1 L, la función de partición traslacional nos da $5.71 \cdot 10^{29}$, lo que nos da una idea del gran número de estados traslacionales accesibles en condiciones normales de trabajo, permitiendo que se cumpla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

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

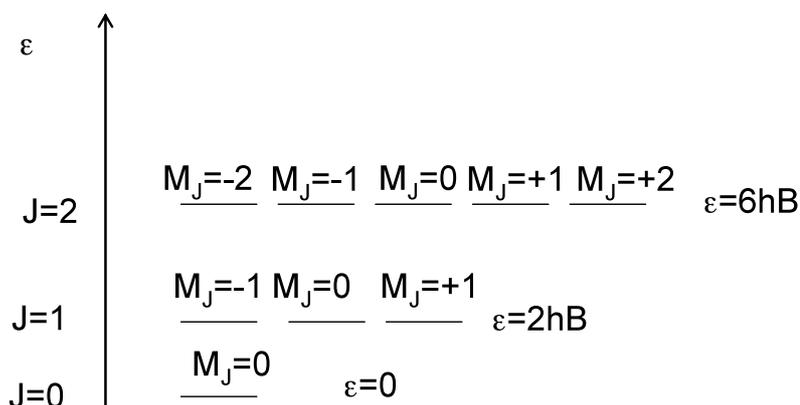
La expresión que nos da la energía rotacional depende del tipo de molécula que estemos considerando. Empezaremos por la más sencilla, la molécula diatómica, que presenta rotación alrededor de dos ejes, siendo los momentos de inercia iguales.



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):

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

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

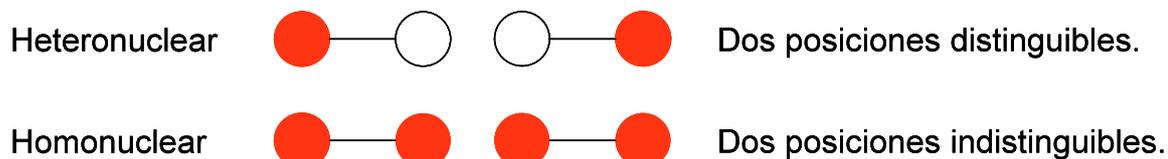
Evidentemente cuanto mayor es el momento de inercia, menor es la constante rotacional y menor la temperatura característica. Podemos observar que a temperatura ambiente para la mayor parte de moléculas $T \gg \theta_{\text{rot}}$ por lo que podremos calcular la función de partición asumiendo un continuo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

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

(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.



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.

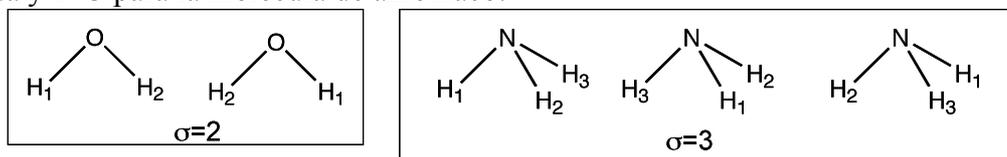
Para las moléculas poliatómicas, si son lineales es válida la ecuación 91, ya que al igual que las diatómicas tienen dos momentos de inercia idénticos. Para las moléculas poliatómicas no lineales, la función de partición rotacional en el límite de temperatura alta ($T \gg \theta_{\text{rot}}$) es:

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

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:

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

El número de simetría es por tanto 12.

Algunos otros ejemplos aparecen en la tabla contigua.

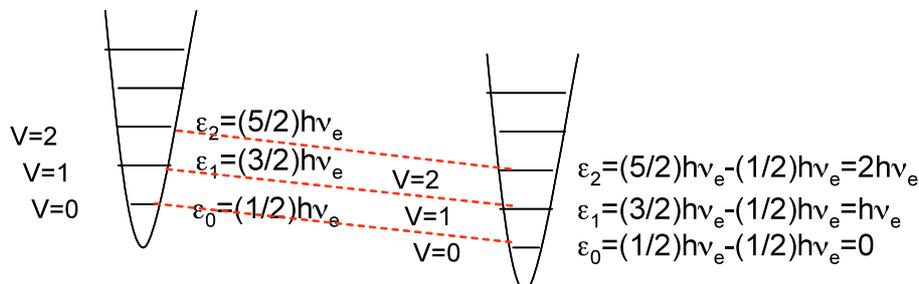
Molécula.	Grupo puntual.	
H_2O	$C_{2v} \{E, C_2, \sigma_v, \sigma'_v\}$	$\sigma=2$
NH_3	$C_{3v} \{E, 2C_3, 3\sigma_v\}$	$\sigma=3$
CH_4	$T_d \{E, 8C_3, 3C_2, 6\sigma_d, 6S_4\}$	$\sigma=12$

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 $\epsilon_v = v h \nu_e$. 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:

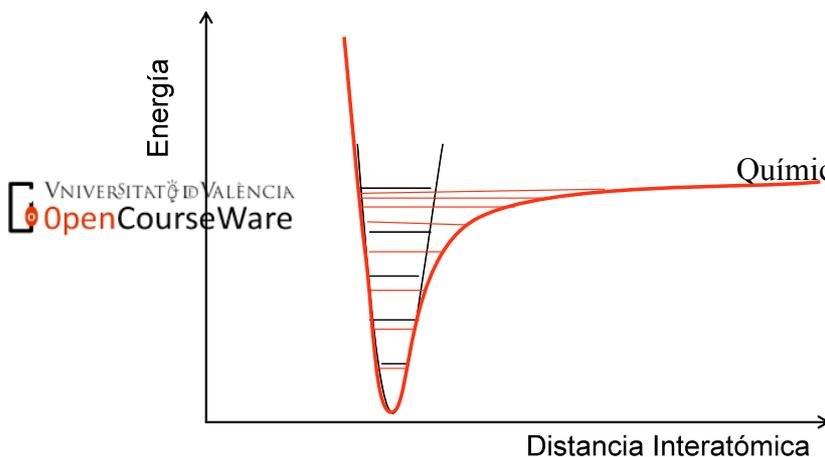
$$\lim_{n \rightarrow \infty} S = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{a(1-r^n)}{1-r} = \frac{a(1-0)}{1-r} = \frac{a}{1-r}$$

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 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):

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

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:

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

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

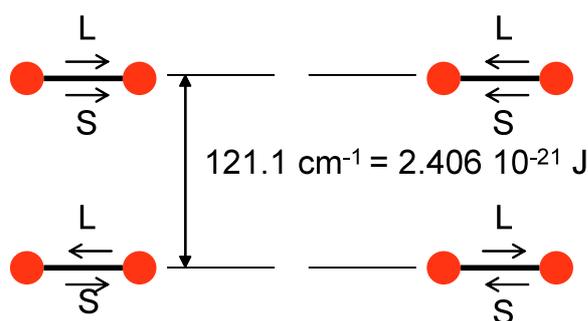
$${}^3P_2 \text{ ————— } \epsilon_0=0, g_0=5$$

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:

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

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 con N 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:

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

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

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

- Rotacional:

$$\begin{aligned}
 U_{\text{rot}} &= NkT^2 \frac{d \ln q_{\text{rot}}(T)}{dT} = NkT^2 \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma hB}}{dT} = NkT^2 \frac{1}{T} = NkT = nRT
 \end{aligned} \tag{111}$$

y la contribución molar sería:

$$U_{\text{m,rot}} = N_A kT = RT \tag{112}$$

- Vibracional:

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

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:

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

-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:

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

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 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:

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

-Rotacional:

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

y si queremos la magnitud molar:

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

-Vibracional:

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

y la contribución a la capacidad calorífica molar:

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

-Electrónica:

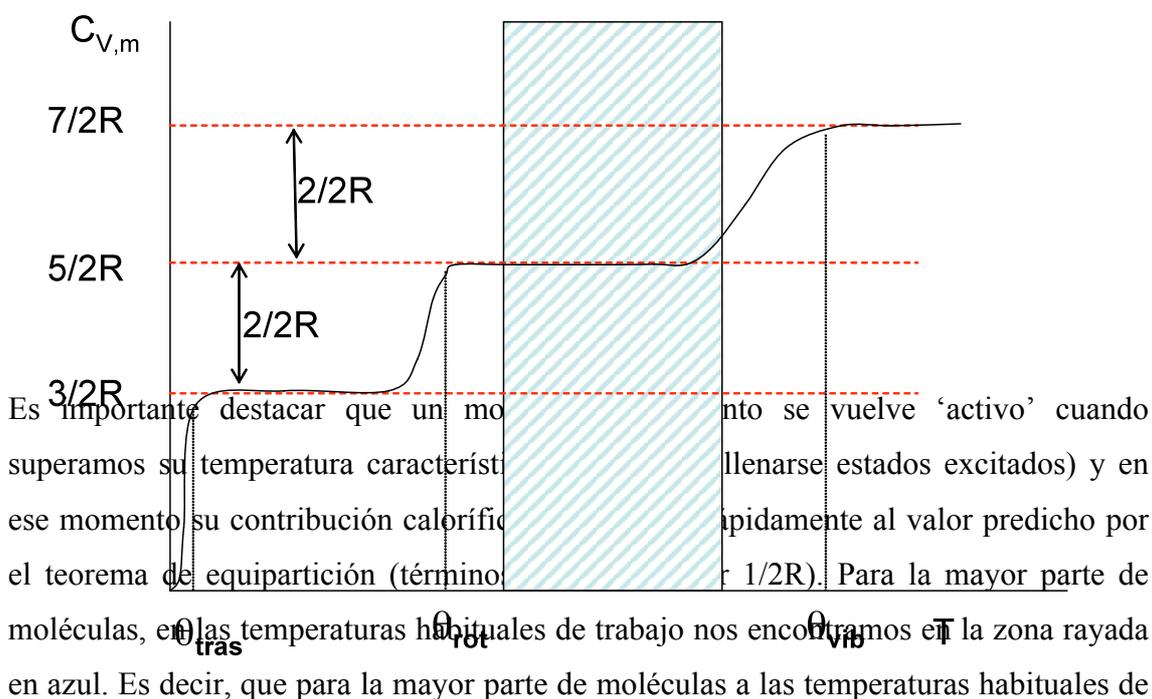
Asumiendo que no hay estados electrónicos de baja energía, la contribución electrónica a la energía interna es cero y lo mismo será la contribución electrónica a la capacidad calorífica:

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

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.



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:

$$\begin{aligned} S_{\text{rot}} &= NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{rot}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{rot}} = \\ &= NkT \frac{d \ln \frac{kT}{\sigma h B}}{dT} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B} = NkT \frac{1}{T} + Nk \ln \frac{kT}{\sigma h B} = nR + nR \ln \frac{kT}{\sigma h B} \end{aligned} \quad (127)$$

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:

$$\begin{aligned} S_{\text{vib}} &= NkT \left(\frac{d \ln q_{\text{vib}}}{dT} \right) + Nk \ln q_{\text{vib}} = NkT \frac{d \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}}{dT} + Nk \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} = \\ &= NkT \frac{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T^2} e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} - Nk \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right) = nR \frac{\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}{1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}}} - nR \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{T}} \right) \end{aligned} \quad (129)$$

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:

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

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 energías 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:

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

(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:

$$G_{J,m}^0 - G_{J,m}^0(0) = -N_A kT \ln \frac{q_m^0}{N_A} \quad (139)$$

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

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

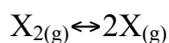
$$\Delta U_r(0) - RT \ln \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J} = -RT \ln K_P$$

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

$$\boxed{K_P = e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}} \prod_J \left(\frac{q_{J,m}^0}{N_A} \right)^{\nu_J}} \quad (143)$$

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:

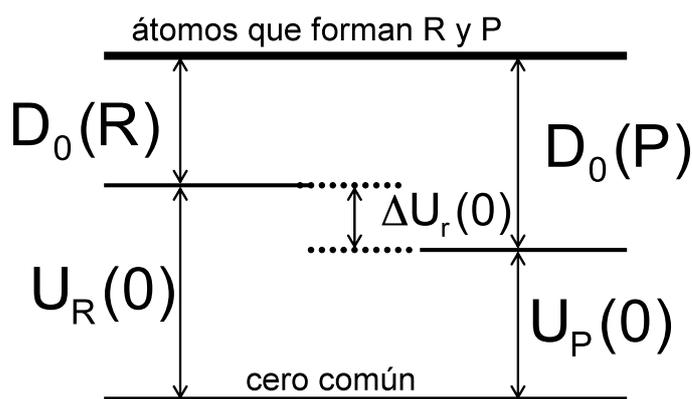


$$K_P = \frac{\left(\frac{q_{X,m}^0}{N_A} \right)^2}{\left(\frac{q_{X_2,m}^0}{N_A} \right)} e^{-\frac{\Delta U_r(0)}{RT}}$$

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:

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

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:



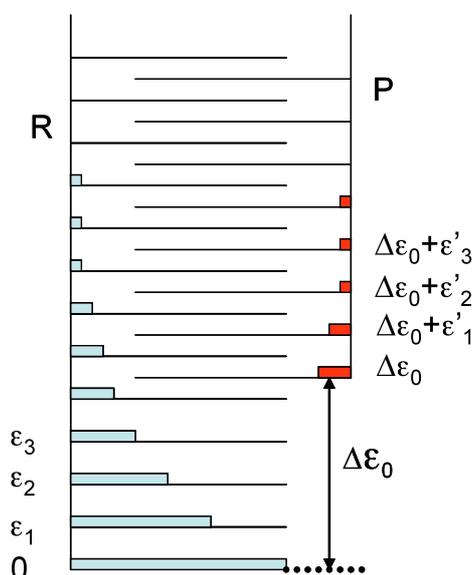
$$D_0(R) + U_R(0) = D_0(P) + U_P(0)$$

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

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

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 :

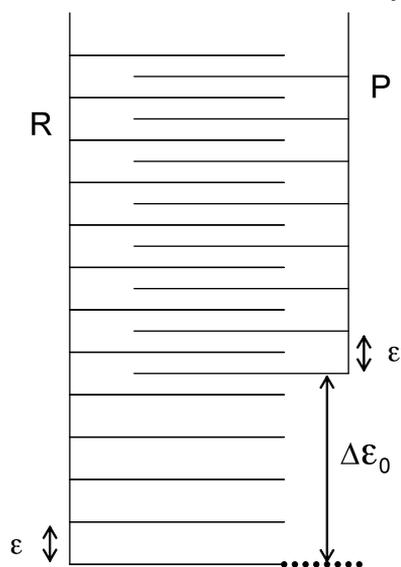
$$\frac{\Delta \epsilon_0}{kT} = \frac{N_A \Delta \epsilon_0}{N_A kT} = \frac{\Delta U_r(0)}{RT}$$

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:

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

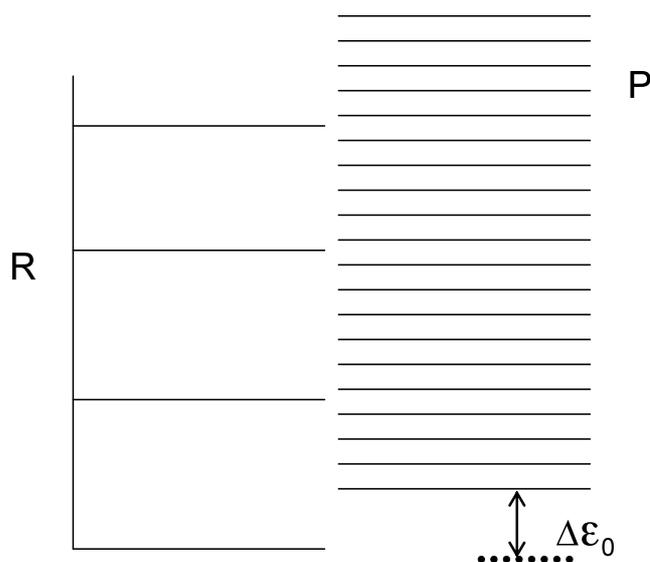
Por lo tanto, la constante de equilibrio en este caso será:

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

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

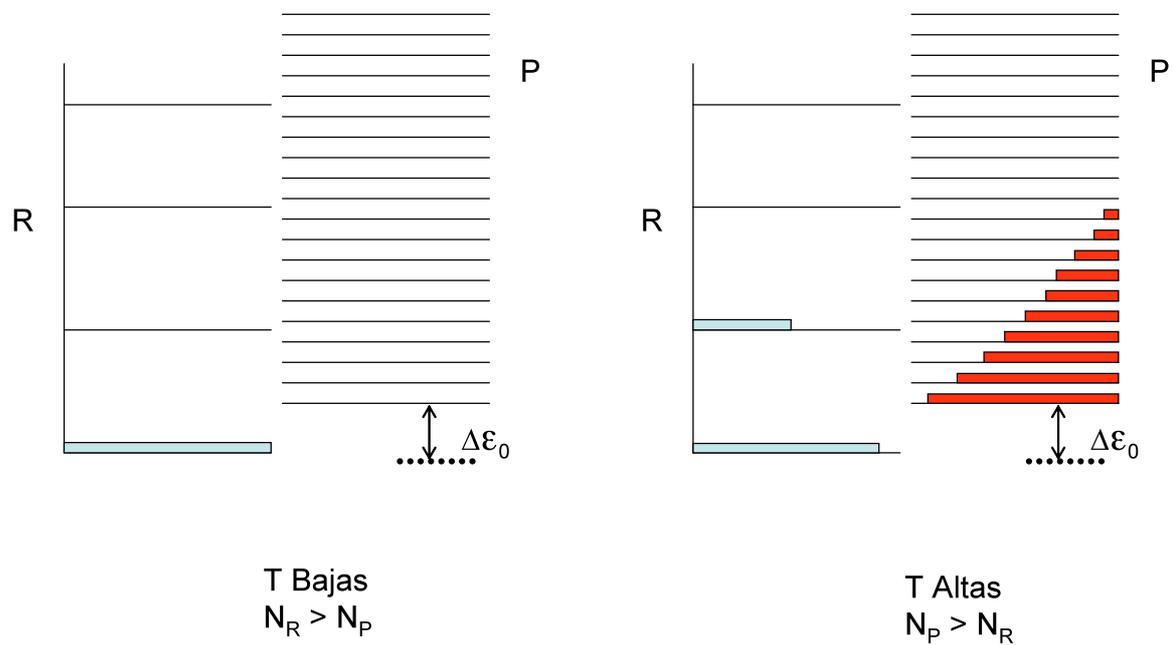
constante de equilibrio es el producto de dos factores, uno mayor que la unidad y otro menor:

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

¿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.



5. Bibliografía

- I. Tuñón & E. Silla. Química Molecular Estadística. Síntesis, Madrid, 2008
- J. Bertrán y J. Núñez (coords). Química Física. Ariel, Barcelona 2002
- I. Levine. Fisicoquímica (4ª ed.) McGraw-Hill, Madrid 1999
- P. Atkins. Química Física (6ª ed.). Omega, Barcelona 1999
- T. Engel & P. Reid. Química Física. Pearson, Madrid 2006
- D. A. McQuarrie & J. D. Simons. Physical Chemistry. A Molecular Approach. University Science Books, Sausalito 1997