

Fisicoquímica II-Módulo de Estructura y Propiedades Moleculares.

**Bolilla 4. Conectando las descripciones micro/macrosópicas:
Termodinámica Estadística**

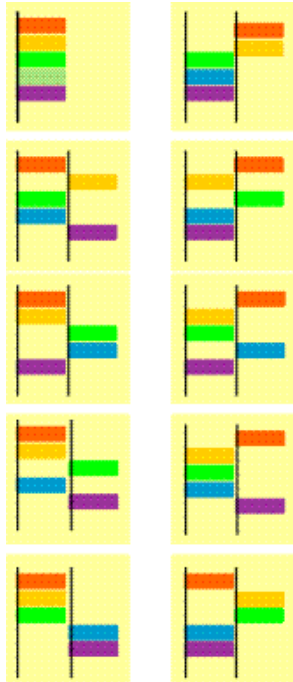
4.1 La conexión entre la descripción cuántica y las propiedades termodinámicas.

- * Hemos visto como describir el comportamiento de **moléculas aisladas**, y determinar propiedades tales como su **estructura**, los **niveles de energía**, etc. Sin embargo, frecuentemente se necesita disponer de información relativa a propiedades de muestras macroscópicas, que están compuestas por un elevado número de átomos o moléculas. En esta bolilla veremos como podemos predecir también propiedades de muestras macroscópicas a partir del conocimiento de esos niveles de energía molecular.
- * La **Termodinámica Estadística** establece el nexo entre el mundo microscópico y las propiedades termodinámicas de la materia. Para ello usa conceptos estadísticos, considerando que las muestras macroscópicas tienen un comportamiento promedio (ej.: la presión de un gas se origina en la fuerza promedio que las partículas del mismo ejercen al chocar con la pared del recipiente)

- * En una muestra con gran número de partículas, las mismas pueden sufrir colisiones y transferir energía entre ellas, originando **diferentes distribuciones de la energía total E**
- * La distribución de energías tendrá fluctuaciones. La **medida promedio de una propiedad macroscópica** de la muestra **corresponderá a la distribución más probable**
- * Sea N el número de partículas en la muestra, y $\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4, \dots$ la serie de energías que las mismas pueden adoptar, llamaremos **población del estado ϵ_i** al número **n_i** promedio de partículas que se encuentran en dicho estado ϵ_i . En general tomaremos como referencia $\epsilon_0=0$
- * El conjunto de valores **$n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, \dots$** particulares correspondientes a un estado específico de la muestra, se conoce con el nombre de **configuración** o **macroestado** de la muestra.

No todas las **configuraciones o macroestados** son igualmente probables, como se verá en el ejemplo siguiente.

Sea un conjunto de $N=5$ partículas, con niveles de energía molecular accesibles = $\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, 4\varepsilon$.



- Una configuración posible corresponde a tener **todas las partículas en el estado fundamental** $\{5,0,0,0\}$
- Se puede tener otra configuración colocando 3 partículas en el estado fundamental y dos en el primer excitado: $\{3,2,0,0\}$
- Obviamente, existe una única forma de lograr la primer configuración, pero si pudiésemos distinguir entre sí las partículas a excitar, tenemos 10 formas diferentes de obtener la segunda. Esto hace que la segunda configuración sea **mucho más probable** que la primera.

Peso estadístico de una configuración.

En términos generales, cada posible configuración $\{n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, \dots\}$ de un sistema de N partículas independientes tendrá un peso estadístico W

$$W = \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots}$$

En general será más conveniente trabajar con el logaritmo de W ,

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln \frac{N!}{n_0! n_1! n_2! \dots} = \ln N! - \ln(n_0! n_1! n_2! \dots) = \\ &= \ln N! - \sum_i \ln(n_i!) \end{aligned}$$

y eliminar los factoriales en la expresión usando la aproximación de Stirling

$$\ln x! \approx x \ln x - x$$

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$$

Configuración dominante.

Hemos visto que una configuración que involucra estados excitados domina sobre la configuración del estado fundamental. Entre las configuraciones posibles, existirá una más probable, que será responsable de las propiedades del sistema.

Esta configuración más probable puede ser hallada buscando los valores de n_i que maximizan el valor de W ($dW=0$).

En general trabajaremos con sistemas cerrados, y que no intercambian energía con el exterior, por lo que se cumplirán las condiciones:

$$E = cte = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad N = cte = \sum_i n_i$$

Lo anterior implica que tenemos que usar una técnica especial para maximizar W de manera que se cumplan esas 2 condiciones. Esta técnica se conoce con el nombre de **método de los coeficientes indeterminados de Lagrange**.

Veamos en primer lugar como obtener la derivada de $\ln W$.

$$d(\ln W) = \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} dn_i$$

Cuando n_i cambia, debe cumplir además que

$$\sum_i \varepsilon_i dn_i = 0$$

$$\sum_i dn_i = 0$$

Multiplicadores indeterminados de Lagrange.

Las dos condiciones anteriores hacen que las variaciones en n_i no sean independientes.

Así:

$$\begin{aligned} d(\ln W) &= \sum_i \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} dn_i + \alpha \sum_i dn_i - \beta \sum_i \varepsilon_i dn_i = \\ &= \sum_i \left\{ \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i \right\} dn_i \end{aligned}$$

la introducción de los multiplicadores permite ahora sí tratar las variaciones dn_i como independientes.

Así la única manera de satisfacer la condición $d \ln W = 0$ es requerir que para cada valor de i

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

cuando los n_i adopten los valores de la configuración más probable. Trabajando sobre la expresión de $\ln W$ obtenida previamente nos queda :

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \frac{\partial (N \ln N)}{\partial n_i} - \sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i}$$

Veamos ambas componentes por separado:

En el primer caso obtendremos:

$$\begin{aligned}\frac{\partial (N \ln N)}{\partial n_i} &= \frac{\partial N}{\partial n_i} \ln N + N \frac{\partial \ln N}{\partial n_i} = \\ &= \frac{\partial N}{\partial n_i} \cdot \ln N + N \cdot \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial n_i} = 1 \cdot \ln N + 1 = \\ &= \ln N + 1\end{aligned}$$

En el segundo nos queda:

$$\begin{aligned}\sum_j \frac{\partial (n_j \ln n_j)}{\partial n_i} &= \sum \left\{ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + n_j \frac{\partial \ln n_j}{\partial n_i} \right\} = \\ &= \sum_j \left\{ \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + n_j \frac{1}{n_j} \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \right\} = \sum_j \frac{\partial n_j}{\partial n_i} \ln n_j + \frac{\partial n_j}{\partial n_i} = \\ &= \sum_j \frac{\partial n_j}{\partial n_i} (\ln n_j + 1) = \ln n_i + 1\end{aligned}$$

En resumen, obtendremos al hacer la cuenta final:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} = \ln N + 1 - (\ln n_i + 1) = \ln N - \ln n_i$$

y por lo tanto:

$$\ln N - \ln n_i + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

$$\ln \frac{N}{n_i} + \alpha - \beta \varepsilon_i = -\ln \frac{n_i}{N} + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

despejando n_i

$$\ln \frac{n_i}{N} = \alpha - \beta \varepsilon_i$$

$$\frac{n_i}{N} = e^{\alpha - \beta \varepsilon_i}$$

Veamos ahora como determinar los valores de las constantes.

Recordemos la condición

$$N = \sum_j n_j = \sum_j N e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_j}$$

de donde podemos obtener el valor de e^{α}

$$N = N e^{\alpha} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j} \Rightarrow 1 = e^{\alpha} \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}$$
$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}}$$

Finalmente, podremos escribir

$$\frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}}$$

Esta expresión es llamada **distribución de Boltzmann** y es válida para sistemas de **partículas independientes**. Más adelante será posible demostrar que

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

La función de partición molecular

Podemos reescribir la distribución de Boltzmann como fracción de moléculas en el estado i

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{\sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}} = \frac{e^{-\beta\varepsilon_i}}{q}$$

$$q = \sum_j e^{-\beta\varepsilon_j}$$

y q representa la **función de partición molecular**. Esta misma cantidad puede ser expresada en forma ligeramente diferente si tenemos en cuenta que pueden existir estados degenerados.

Si en lugar de la energía de cada estado, utilizamos los valores de energía accesible:

$$q = \sum_k g_k e^{-\beta \varepsilon_k}$$

donde es importante recalcar que la suma se lleva a cabo sobre niveles de energía en lugar de estados del sistema, y que el valor g_k representa la degeneración de cada nivel.

↪ **Ejemplo: cálculo de la función de partición rotacional**

Por ejemplo, veamos como se escribe la función de partición q para la molécula de HCl tratada como rotor rígido.

1) Necesitamos conocer la expresión de los niveles de energía (tomando el más bajo como cero) y su degeneración. Para una molécula lineal:

$$\begin{aligned} \varepsilon_k &= hcBJ (J + 1) & J &= 0,1,2\dots \\ g_k &= 2J + 1 \end{aligned}$$

2) Sustituimos en la expresión de q :

$$q = \sum_k g_k e^{-\beta \varepsilon_k} = \sum_J (2J + 1) e^{-\beta h c B (J + 1)}$$

Sugerencia



Pruebe a escribir la función de partición de un sistema con dos niveles de energía accesible: el más bajo (a energía cero) no degenerado, y el superior de energía ε doblemente degenerado.

Interpretación de la función de partición

Analicemos la **dependencia de q con la temperatura.**

Cuando $T \rightarrow 0$, $\beta \rightarrow \infty$, y en este caso, cada término de la suma excepto el primero tenderá a cero. El único término que no se anula es el que corresponde a $\varepsilon_0 \equiv 0$, para el que la exponencial decreciente vale 1, y por lo tanto el resultado final será $q \rightarrow g_0$ (la degeneración del estado fundamental)

Veamos ahora que ocurre cuando $T \rightarrow \infty$. En ese caso, $\beta \rightarrow 0$ y en cada término en la suma tiende a 1. Así esta contribución será igual al número de estados moleculares (generalmente un número infinito)

$$q \rightarrow g_0 \text{ si } T \rightarrow 0$$

$$q \rightarrow n^\circ \text{ estados } T \rightarrow \infty$$

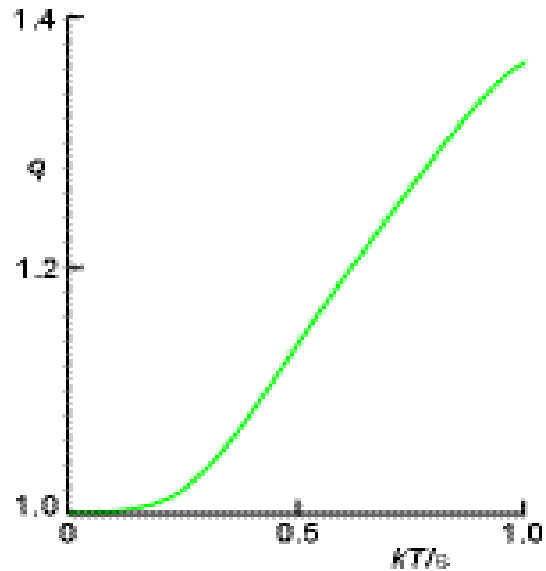
es decir que q da una idea del número promedio de estados térmicamente accesibles a la temperatura de trabajo.

⇒ Ejemplo de análisis de q : sistema de 2 niveles no degenerados.

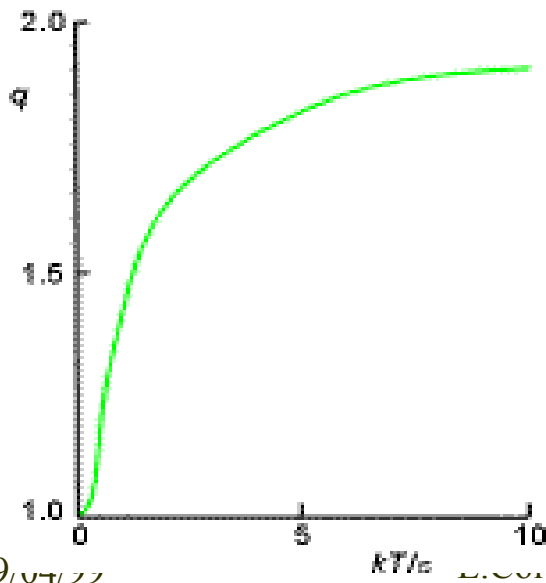
En este caso, la función de partición adopta la forma:

$$q = \sum_k g_k e^{-\beta \varepsilon_k} = 1 + e^{-\beta \varepsilon}$$

Podemos representar gráficamente la variación de q con la temperatura:



Note que la parte superior corresponde a un aumento comprendido entre 0 y 1, y la inferior entre 0 y 10 (cambia la escala).



A bajas temperaturas q tiende a 1 y a altas a 2.

La función de partición molecular de un sistema de estados de energía igualmente espaciados.

En este caso:

$$q = \sum_k g_k e^{-\beta \varepsilon_k} = 1 + e^{-\beta \varepsilon} + e^{-\beta 2\varepsilon} + e^{-\beta 3\varepsilon} \dots =$$
$$= 1 + e^{-\beta \varepsilon} + (e^{-\beta \varepsilon})^2 + (e^{-\beta \varepsilon})^3 + \dots$$

Dicha expresión tiene una forma límite

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta \varepsilon}}$$

y la fracción de moléculas en ese estado de energía ε_i

$$p_i = \frac{n_i}{N} = (1 - e^{-\beta \varepsilon}) e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Dependencia de p_i con la temperatura

Examinemos ahora la variación de p_i con T . A bajas temperaturas q tiende a 1, y el estado más bajo es significativamente poblado. Al crecer T , los estados superiores de energía comienzan a poblarse

La función de partición traslacional

Veamos ahora el caso de una partícula de masa m libre de moverse en un volumen V .

Procederemos en dos etapas:

a) Cálculo de q para el movimiento en una dimensión; b) extensión al caso en 3 dimensiones.

a) En una dimensión

Recuerde que la expresión para la energía de la partícula en una caja monodimensional de longitud $L=X$ viene dada por

$$E = \frac{n^2 h^2}{8mX^2} \text{ con } n = 1, 2, \dots$$

El nivel de energía más bajo será

$$E_0 = \frac{h^2}{8mX^2}$$

Así las energías expresadas tomando el primer nivel como referencia (cero) nos quedan de la forma:

$$\begin{aligned}\varepsilon_n &= (n^2 - 1)\varepsilon \\ \varepsilon &= \frac{h^2}{8mX^2}\end{aligned}$$

En este caso, la suma a evaluar será dada por la expresión exacta

$$q_x = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon}$$

Sin embargo, dado que los niveles son cercanos entre sí podemos aproximar la suma por la integral

$$q_x = \int_1^{\infty} e^{-(n^2-1)\beta\varepsilon} dn$$

Reemplazando n^2-1 por n , y cambiando el límite inferior de la integral a 0, volvemos a escribir la integral en la forma estándar. Sustituimos $x^2=n^2\beta\varepsilon$, y finalmente nos queda:

$$q_x = \left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right)^{1/2} \int_0^\infty e^{-x^2} dx = \left(\frac{1}{\beta\varepsilon}\right)^{1/2} \frac{\pi^{1/2}}{2} = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta}\right)^{1/2} X$$

b) extensión a 3 dimensiones, usando Y y Z para las longitudes de los otros dos lados de la caja ($XYZ=V$).

La energía total de la molécula será

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{n_1}^{(X)} + \varepsilon_{n_2}^{(Y)} + \varepsilon_{n_3}^{(Z)}$$

y la función de partición

$$\begin{aligned} q &= \sum_n e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)} - \beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)} - \beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}} = \\ &= \sum_n e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}} e^{-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}} e^{-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}} = \\ &= \sum_{n_1} e^{-\beta\varepsilon_{n_1}^{(X)}} \sum_{n_2} e^{-\beta\varepsilon_{n_2}^{(Y)}} \sum_{n_3} e^{-\beta\varepsilon_{n_3}^{(Z)}} = \\ &= q_x q_y q_z \end{aligned}$$

De allí que en tres dimensiones

siendo Λ la **longitud de onda térmica** de la molécula (dimensiones de longitud de onda)

$$q = \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2} XYZ = \frac{V}{\Lambda^3}$$

con $\Lambda = h \left(\frac{\beta}{2\pi m} \right)^{1/2}$

Energía interna, y entropía.

La **función de partición molecular** contiene **toda** la información **termodinámica** disponible sobre el sistema en estudio.

q viene a tener en termodinámica estadística un rol equivalente al de la función de onda en la mecánica cuántica.

Veamos ahora como calcular propiedades termodinámicas básicas.

La energía total del sistema puede calcularse a partir de la expresión ya vista:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

usando la distribución de Boltzmann obtenemos

$$E = \frac{N}{q} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Note que la expresión puede ser manipulada para obtener una ecuación que dependa sólo de q .

$$\frac{d}{d\beta} e^{-\beta\varepsilon_i} = -\varepsilon_i e^{-\beta\varepsilon_i}$$

$$\begin{aligned} E &= -\frac{N}{q} \sum_i \frac{d}{d\beta} e^{-\beta\varepsilon_i} = -\frac{N}{q} \frac{d}{d\beta} \sum_i e^{-\beta\varepsilon_i} = \\ &= -\frac{N}{q} \frac{dq}{d\beta} \end{aligned}$$

Dado que $\varepsilon_0 = 0$, E debería ser interpretada como un valor de energía interna relativo a su valor a $T=0$. Para obtener la energía interna convencional U , debemos adicionar el valor de la energía interna a $T=0$:

$$U = U(0) + E$$

Dado que la función de partición puede depender de otras variables además de T, deberemos escribir la ecuación anterior utilizando derivadas parciales a V constante.

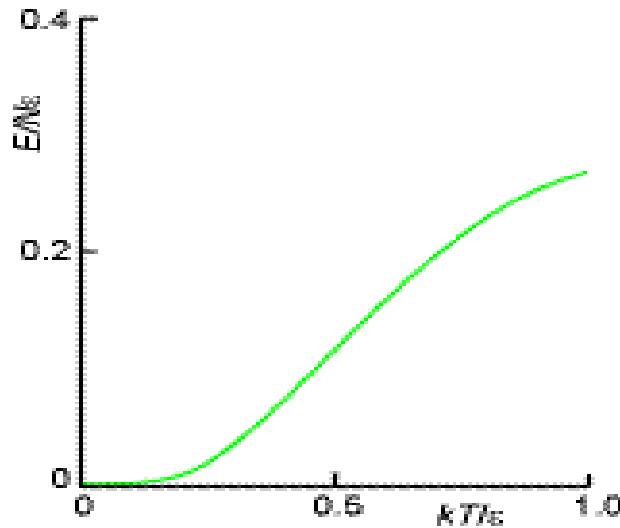
$$U - U(0) = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_V$$

↳ Veamos ahora un ejemplo de cálculo de E para un sistema de 2 niveles de energía

$$q = 1 + e^{-\beta\varepsilon}$$

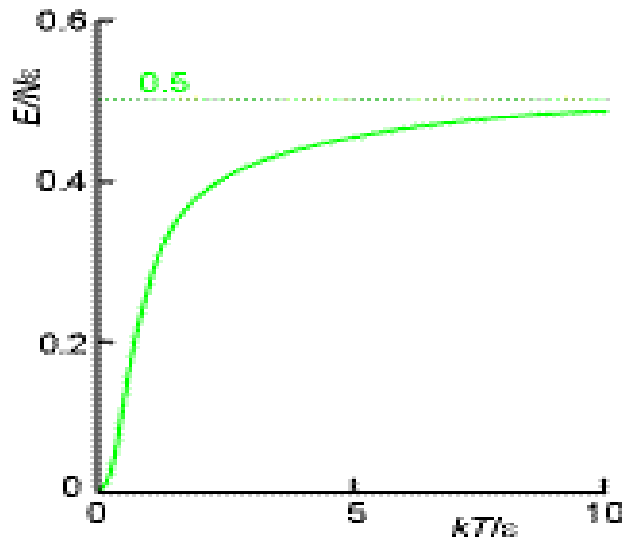
$$\begin{aligned} E &= - \left(\frac{N}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} \right) \frac{d}{d\beta} \left(1 + e^{-\beta\varepsilon} \right) = \\ &= \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 + e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}} \end{aligned}$$

Examinando la representación gráfica de E (expresada como múltiplo de $N\varepsilon$) vs kT/ε :



a) vemos que la energía vale **0 a $T=0$** , cuando un sólo estado está ocupado, y la pendiente de la gráfica (capacidad calorífica) vale cero.

$$E = \frac{N\varepsilon}{1 + e^{\beta\varepsilon}}$$



b) la energía aumenta su valor a **$1/2(N\varepsilon)$** cuando T se aproxima a infinito, y los dos niveles están igualmente poblados.

La relación $\beta=1/kT$

Veremos ahora como confirmar nuestra suposición inicial sobre el significado de la constante β

Partamos de la expresión termodinámica clásica de la expresión de equipartición de la energía de un gas perfecto:

$$U = U(0) + \frac{3}{2} nRT$$

y comparemos la misma con la expresión calculada a partir de q traslacional

$$U = U(0) + \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

de donde

$$\beta = \frac{N}{nRT} = \frac{nN_A}{nN_A kT} = \frac{1}{kT}$$

↪ Ejemplo: cálculo de la capacidad calorífica de un gas monoatómico a partir de q

Se requiere relacionar C_v con q . Para ello usamos la relación entre C_v y la energía interna:

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

Ahora sabemos que

$$U = U(0) + \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = U(0) + \frac{3}{2} nRT$$

de donde se desprende finalmente:

$$C_v = \frac{3}{2} nR = 12.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

valor en perfecto acuerdo con los datos experimentales para un gas monoatómico a PTN.

Definición estadística de la ENTROPIA

Puesto que la función de partición contiene toda la información termodinámica de nuestro sistema, a partir de ella deberemos poder calcular también la entropía.

Según la fórmula de Boltzmann para la entropía

$$S = k \ln W$$

siendo W el peso estadístico de la configuración del sistema.

Veamos como expresar W en términos de q :

$$U = U(0) + \sum_i n_i \varepsilon_i$$

un cambio en energía interna puede originarse en un cambio de niveles de energía ($\varepsilon_i \rightarrow \varepsilon_i + d\varepsilon_i$) o en la modificación de la población de niveles ($n_i \rightarrow n_i + dn_i$),

Un cambio general se podrá expresar como:

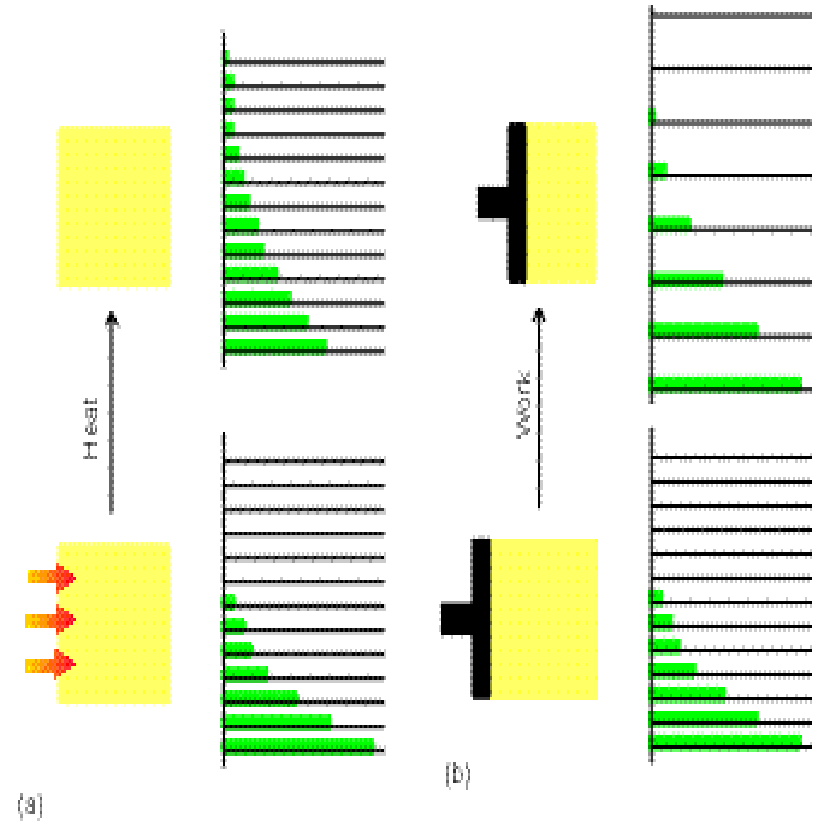
$$dU = dU(0) + \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Si el sistema se calienta a V cte, los niveles de energía no cambian.

$$dU = \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Bajo las mismas condiciones

$$dU = dq_{\text{rev}} = TdS$$



De donde obtenemos que:

$$dS = \frac{dU}{T} = k\beta \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Habíamos visto que para la configuración más probable:

$$\left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_i = 0$$

de allí que:

$$\beta \varepsilon_i = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) + \alpha$$

$$dS = k \sum \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i + k\alpha \sum_i dn_i$$

Finalmente:

$$dS = k \sum \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i = k(d \ln W)$$

Esta relación es la que sugiere la forma de la ecuación de Boltzmann para la entropía

La entropía estadística se comporta de la misma manera que la entropía termodinámica. Cuando T desciende, el valor de W y por tanto S decrecen debido a que un número menor de configuraciones son compatibles con el valor de la energía total.

Cuando $T \rightarrow 0$ $W = 1$ (una sola configuración es compatible con $E = 0$) y la entropía vale 0. Esto es compatible con la Tercera Ley de la Termodinámica.

Para cerrar con esta parte del tratamiento, nos resta relacionar S con la función de partición:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$$

↳ Ejemplo: cálculo de la entropía para un conjunto de N osciladores armónicos independientes.

Suponga que los osciladores representan moléculas de I_2 vibrando en un cristal a 25°C .

Para calcular S necesitamos el logaritmo de q .

$$q = \frac{1}{1 - e^{-\beta\varepsilon}}$$

$$U - U(0) = -\frac{N}{q} \left(\frac{\partial q}{\partial \beta} \right)_V = \frac{N\varepsilon e^{-\beta\varepsilon}}{1 - e^{-\beta\varepsilon}} = \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} - 1}$$

Por lo que la entropía nos queda expresada como:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$$

$$S = Nk \left\{ \frac{\beta \varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1} \right\} - Nk \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon})$$

$$S = Nk \left\{ \frac{\beta \varepsilon}{e^{\beta \varepsilon} - 1} - \ln(1 - e^{-\beta \varepsilon}) \right\}$$

Para I_2 a 25°C $\beta \varepsilon = 1.036$

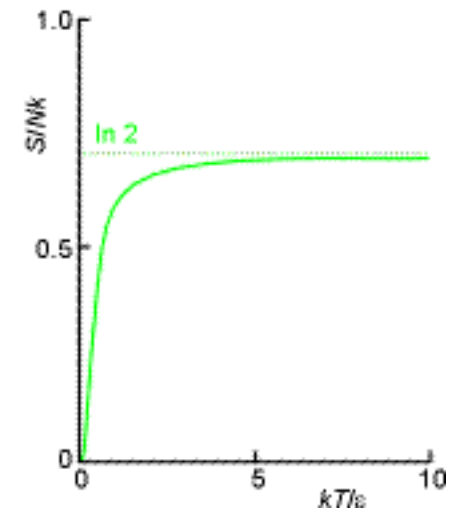
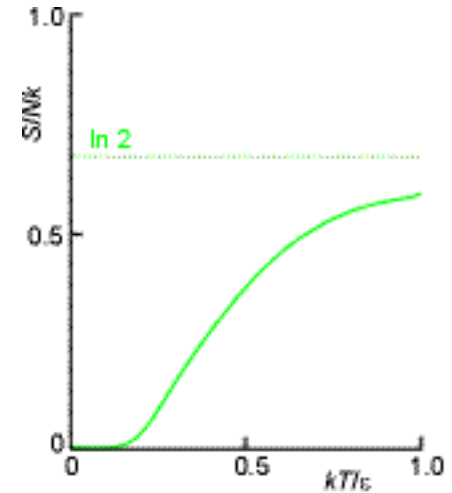
$S_m = 8.38 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Esta es la contribución vibracional a la entropía

Para un sistema de dos estados la entropía nos queda expresada como:

$$S = \frac{U - U(0)}{T} + Nk \ln q$$

$$S = Nk \ln 2$$



La función de partición canónica y el concepto de ensemble.

Veamos ahora como generalizar el tratamiento para sistemas en los que las partículas no se comportan como independientes.

Usaremos para ello el concepto de “ENSEMBLE” como repetición de un número infinitamente grande de sistemas cerrados.

Los sistemas están en contacto térmico pudiendo intercambiar energía, representan una situación en equilibrio químico.

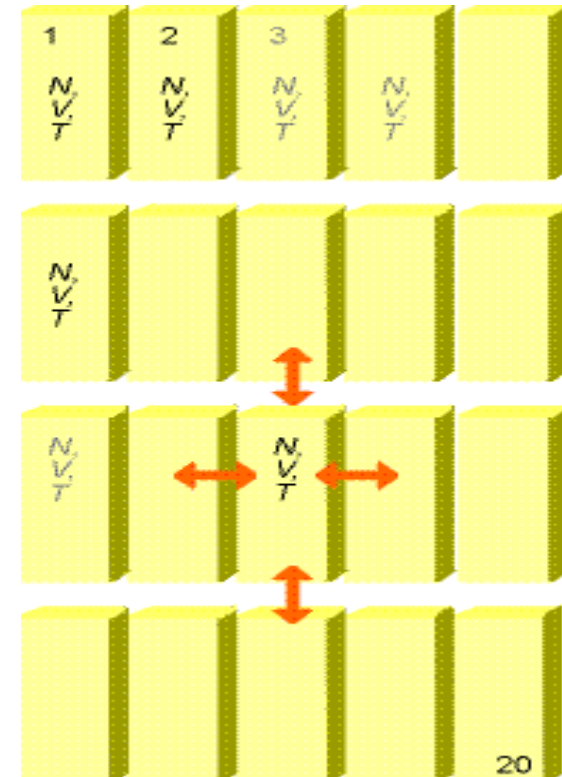
Tienen en común

N (nº de partículas),

V y T :

ENSEMBLE CANONICO

Función de partición canónica Q



LA FUNCION DE PARTICION CANONICA Q

- Más general (partículas independientes o dependientes)
- Representativa en sistemas muy grandes frente a fluctuaciones
- E_i representa la energía de una caja o sistema

E representa la energía total del sistema

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$$

DISTRIBUCION CANONICA

