

TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

1

1 -1. Introducción

El objeto de la Termodinámica es deducir, a partir de un conjunto de principios, relaciones matemáticas que conecten diferentes propiedades de sistemas macroscópicos en equilibrio - sistemas que, en general, contienen más de 10^{20} partículas. Si bien tienen importantes aplicaciones prácticas, las interconexiones de la Termodinámica no nos dan información alguna concerniente a la interpretación o explicación, en un nivel molecular, de las propiedades experimentales observadas.

La Termodinámica nos muestra que, si un sistema está constituido por una sustancia gaseosa que se comporta idealmente sus capacidades caloríficas molares a presión y volumen constante están relacionadas por la llamada *relación de Mayer*

$$C_p^M - C_v^M = R, \quad (1 - 1)$$

en la que R es la constante universal de los gases. Sin embargo, la Termodinámica es incapaz de proveer alguna explicación del porqué deben ser observados valores experimentales particulares

tanto de C_p^M como de C_v^M tomados separadamente. Tal explicación cae en el campo de la Termodinámica Estadística.

El objeto de la Termodinámica Estadística es el de proveer la teoría molecular que explique las propiedades de equilibrio de sistemas macroscópicos.

Volviendo a la relación de Mayer, las determinaciones experimentales de la diferencia de capacidades caloríficas molares para gases reales en condiciones próximas a la idealidad dan valores que oscilan alrededor de $2,0 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$, es decir valores próximos a R ², confirmando la validez de la (1 -1). Más aún, los resultados experimentales muestran que para *todos los gases*, en condiciones próximas a la idealidad, la capacidad calorífica molar a volumen constante es independiente del volumen y la capacidad calorífica molar a presión constante es independiente de la presión.

Lo notorio es que, para *gases monoatómicos* - tales como He, Ne, Ar, Kr, y los vapores metálicos, Na, Cd, Hg - la capacidad calorífica molar a presión constante tiene un valor próximo a $4,97 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (que equivale a $5R/2$), en un intervalo muy amplio de temperaturas. La capacidad calorífica a volumen constante para gases monoatómicos toma valores muy próximos a $2,98 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (que equivale a $3R/2$).

Para *gases diatómicos* - tales como N_2 y O_2 - la capacidad calorífica molar a presión constante, determinada en el mismo rango de presiones que los monoatómicos, alcanza un valor próximo a los $6,95 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$ mientras que la capacidad calorífica a volumen constante ronda los $4,98 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Es decir, su diferencia también puede tomarse como igual a R .

En los *gases poliatómicos* los valores de las capacidades caloríficas molares a presión y a volumen constantes son notoriamente diferentes a la de los gases mono o diatómicos, aunque su diferencia - en las condiciones en que se comportan

¹ Extractado de Hill, T. L. *An Introduction to Statistical Thermodynamics*. Dover Publications Inc. New York. 1986. Hecht, C.E. *Statistical Thermodynamics and Kinetic Theory*. Dover Publications Inc. New York. 1990. Atkins, P.W. *Physical Chemistry*. 5th. Ed. Oxford University Press. Oxford. 1998

² Recordemos que R expresada en calorías equivale a $1,987 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$

idealmente – sigue siendo, aproximadamente igual a R .

La experimentación nos muestra que las capacidades caloríficas molares a presión constante de todos los gases de la misma atomicidad – en condiciones de idealidad – tienen valores similares y lo mismo ocurre con las capacidades caloríficas molares a volumen constante. Pero esta regularidad empírica no puede deducirse de consideraciones termodinámicas.

Nos encontramos así en la necesidad de tomar en cuenta la naturaleza corpuscular de la materia para “explicar” la similitud de ciertas propiedades termodinámicas no deducibles de la Termodinámica, ya que la similitud de los valores para gases ideales de la misma atomicidad sugieren que debe existir alguna relación entre capacidades caloríficas y número de átomos en la molécula de gas. Más aún, de los datos experimentales se puede inferir que las capacidades caloríficas molares de los gases no sólo dependen de la atomicidad sino también de su geometría molecular.

Mientras que la Termodinámica prescinde de cualquier suposición acerca de la estructura de la materia que forma un sistema, la Termodinámica Estadística utiliza los conceptos derivados de la Mecánica Cuántica referidos a las estructuras atómicas y moleculares para inferir, mediante un proceso estadístico, las propiedades macroscópicas de los sistemas termodinámicos.

Los primeros intentos de vincular el comportamiento corpuscular de la materia con sus propiedades macroscópicas son anteriores en casi un siglo al descubrimiento de que el calor es una forma de energía.

Debido a la influencia de Newton los científicos de fines del siglo XVII y principios del siglo XVIII, adhirieron sin reservas a la concepción corpuscular de la materia. Es así como en 1730, el físico suizo Daniel Bernoulli, desarrolló un modelo de comportamiento de los gases para explicar sus propiedades macroscópicas. Su modelo fue aceptado por John Dalton, el padre de la teoría atómica clásica, y perfeccionado, ya avanzado el siglo XIX, por John Clerk Maxwell y por Ludwig Boltzmann. Ese modelo de comportamiento propuesto por ellos, se conoce históricamente con

el nombre de *teoría cinética del gas monoatómico*.

1 - 2. La teoría cinética del gas ideal monoatómico

La llamada “teoría cinética de los gases” se basa sobre los siguientes postulados:

Los gases están constituidos por un vasto número de corpúsculos (las moléculas) en continuo movimiento aleatorio.

Para las moléculas monoatómicas, sólo interesan sus movimientos de traslación. En cambio, si estuvieran formados por varios átomos, deberían tenerse en cuenta, además, tanto los movimientos de rotación de las moléculas como los de vibración de los átomos en cada molécula.

Los choques de las moléculas contra la superficie del recipiente que las contiene son los responsables de la presión que ejerce el gas encerrado en el mismo.

Aunque extraordinariamente pequeñas, las moléculas tienen cierto volumen, y al chocar entre sí originan un movimiento caótico. Entre dos choques consecutivos, las moléculas se desplazan en línea recta.

Dado que los gases no sedimentan, las partículas no interactúan excepto cuando colisionan entre sí. Los choques entre moléculas y con las paredes del recipiente son perfectamente elásticos. En un choque perfectamente elástico se conserva la energía cinética de traslación y el momentum del *par* pero, en general varían las energías cinéticas y los momentum de las partículas que chocan.

El calor es una manifestación de la energía mecánica de las moléculas. La energía cinética media de traslación de las moléculas de un gas ideal monoatómico es directamente proporcional a la temperatura absoluta.

Estos postulados explican cualitativamente el comportamiento macroscópico de los gases. Así, por ejemplo, un aumento de la temperatura provocaría un aumento de la energía cinética media de las moléculas, y por ende de sus velocidades. Si se mantiene constante el volumen del recipiente, al intensificarse el número de choques por unidad de tiempo contra sus paredes, la presión au-

mentará. Por otra parte, si se mantiene constante la temperatura y se reduce el volumen del recipiente, los choques de las moléculas contra sus paredes será más frecuente y la presión aumentará.

Estas conclusiones cualitativas están de acuerdo con los resultados experimentales. Trataremos de ver si la teoría predice *cuantitativamente* el comportamiento de los gases. Para ello comenzaremos suponiendo que el *gas monoatómico* que estudiaremos *se comporta idealmente*, ya sea por que la presión es lo suficientemente baja o la temperatura lo suficientemente alta. En estas condiciones, siendo las moléculas tan pequeñas, su "volumen propio" es despreciable frente al volumen del recipiente que las contiene y, además, la distancia media que las separa es tan grande respecto de sus propias dimensiones que no ejercen atracción alguna entre sí.

1 - 2. a. Valores medios

Ante la imposibilidad de conocer exactamente en cada instante las posiciones, velocidades, energías, etc., de cada una de las moléculas, recurriremos al empleo de valores medios para cada una de esas magnitudes.

Si nuestro sistema gaseoso se encuentra en estado de equilibrio termodinámico, no habrá direcciones preferenciales de movimiento de modo que la velocidad media (vectorial) del conjunto de todas las moléculas será nula.

En cada choque elástico entre moléculas se producen intercambios de energía y cantidad de movimiento, de modo que al cabo de cada choque la velocidad de cualquiera de ellas variará tanto en dirección como en módulo. Por ello, en cada instante habrá moléculas con distintas velocidades, energías, cantidad de movimiento, etc., por lo que habrá que tomar en consideración el promedio espacial de cada una de estas magnitudes, sumando los valores correspondientes a todas las moléculas y dividiendo esta suma por el número de moléculas. Para cada magnitud g el valor medio espacial será

$$\bar{g}_e = \frac{\sum n_i g_i}{\sum n_i} \quad (1 - 2)$$

donde n_i es el número de moléculas que tienen el valor g_i .

El valor medio temporal, es decir, el promedio temporal de los valores que toma la magnitud g para una sola molécula durante un cierto intervalo de tiempo, vendrá dado por

$$\bar{g}_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau g dt \quad (1 - 3)$$

Si el sistema se encuentra en equilibrio, ambos valores deben ser iguales.

1 -2.b. Energía y velocidad

Si bien la suma vectorial de las velocidades moleculares debe ser nula, no ocurrirá lo mismo con la suma de los módulos de velocidad. El promedio de estos se llama velocidad media de las moléculas. Aplicando la (1 -2) para el cálculo de la energía cinética media de traslación de las moléculas encontramos

$$\bar{e} = \frac{\sum n_i e_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i \mu_i u_i^2 / 2}{\sum n_i} \quad (1 - 4)$$

donde u_i es el módulo de la velocidad de cada molécula y μ_i su masa. Si, en particular, el gas es una sustancia pura, la masa de todas las moléculas es la misma. En este caso, la (1 -4) se puede escribir

$$\frac{2\bar{e}}{\mu_i} = \frac{\sum n_i u_i^2}{\sum n_i} = \bar{u}^2 \quad (1 - 5)$$

La expresión \bar{u}^2 recibe el nombre de *velocidad cuadrática media*, o también, *velocidad eficaz*, y

no coincide con el promedio de los módulos de las velocidades.

Llamando u_x , u_y y u_z a las proyecciones del vector velocidad sobre los ejes de un sistema arbitrario de coordenadas cartesianas ortogonales se podrá escribir:

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2 \quad (1 - 6)$$

y también

$$\bar{u}^2 = \bar{u}_x^2 + \bar{u}_y^2 + \bar{u}_z^2 \quad (1 - 7)$$

Como no existe una dirección preferencial para el movimiento, resulta evidente que

$$\bar{u}_x^2 = \bar{u}_y^2 = \bar{u}_z^2$$

de donde

$$\bar{u}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{u}^2 \quad (1 - 8)$$

1 -2.c. Presión del gas

La teoría postula que la presión que el gas ejerce es el resultado macroscópico del choque de innumerables moléculas sobre las paredes del recipiente. Al producirse dichos choques en un instante dado, la fuerza que ejercen las moléculas al impactar sobre las paredes del recipiente será

$$F = \sum f_i$$

donde f_i es la fuerza que ejerce cada molécula en ese instante. La presión que en ese instante ejerce el gas sobre una superficie A será

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\sum f_i}{A} \quad (1 - 9)$$

El esfuerzo que realiza una molécula durante el choque contra la pared depende de sus propiedades elásticas y de la velocidad con que se aproxima a la pared. Estas magnitudes son desconocidas. Es por ello que recurriremos al siguiente razonamiento:

Consideremos un cubo de arista L en el que existe una sola molécula de masa μ que se mueve con una velocidad u cuyas componentes son u_x , u_y y u_z . Estudiaremos primero el caso más sencillo, en el que la molécula se mueve en la dirección del eje x chocando alternativamente con las paredes perpendiculares al mismo (Figura 1 - 1) la presión media³ que ejerce la molécula sobre la pared depende de la fuerza aplicada a la pared en cada choque y del intervalo de tiempo entre dos colisiones consecutivas. La fuerza sobre la pared perpendicular al eje x , f_x , puede expresarse

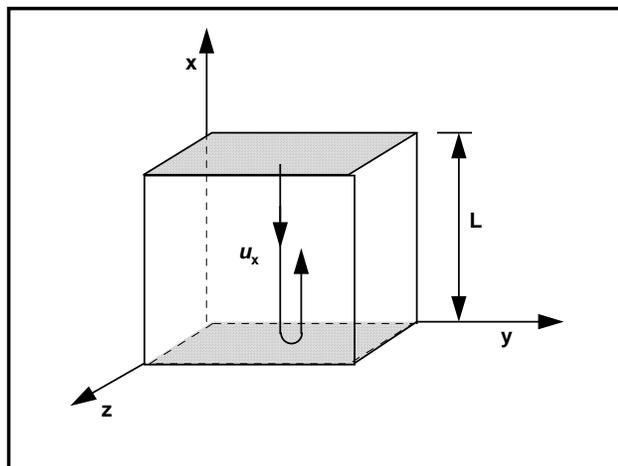


Figura 1 - 1.

$$\begin{aligned} f_x &= \mu a_x \\ &= \mu \frac{du_x}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} (\mu u_x) \end{aligned}$$

Por lo tanto, para un intervalo de tiempo $\Delta\tau$

$$f_x \Delta\tau = \Delta(\mu u_x) \quad (1 - 10)$$

³ Obviamente, carece de sentido hablar de presión media cuando se tiene una sola molécula, empleamos este concepto por analogía con la presión ejercida por un gran número de moléculas.

Como el choque es perfectamente elástico y normal a la pared la velocidad cambia de $-u_x$ a $+u_x$, mientras que las componentes u_y y u_z de la velocidad no experimentan variaciones. Por lo tanto, la variación de la cantidad de movimiento será

$$\Delta(\mu u_x) = \mu u_x - (-\mu u_x) = 2\mu u_x$$

Además

$$f_x = p_x A = p_x L^2$$

En el tiempo $\Delta\tau$ la molécula recorre una distancia $2L$ con movimiento rectilíneo y uniforme. Reemplazando f_x , $\Delta\tau$ y $\Delta\mu u_x$ de la ecuación (1 - 10) por los valores hallados se tiene

$$\Delta\tau = \frac{\Delta L}{u_x}$$

$$p_x L^2 \cdot \frac{2L}{u_x} = 2\mu u_x$$

de donde

$$p_x = \frac{\mu u_x^2}{L^3} \quad (1 - 11)$$

Análogamente se puede demostrar que

$$p_y = \frac{\mu u_y^2}{L^3} \quad (1 - 12)$$

y

$$p_z = \frac{\mu u_z^2}{L^3} \quad (1 - 13)$$

Si en lugar de una molécula hubiera N moléculas

$$p_x = N \frac{\mu \bar{u}_x^2}{L^3} \quad (1 - 14)$$

En esta expresión \bar{u}_x^2 es la velocidad cuadrática media según el eje x . Debemos utilizar la velocidad eficaz ya que no podemos suponer que todas las moléculas tengan la misma velocidad.

La experiencia nos muestra que la presión p que ejerce un gas encerrado en un recipiente tiene el mismo valor en cualquiera de las paredes, por lo tanto

$$p = p_x = p_y = p_z \quad (1 - 15)$$

y, de acuerdo con la (1 - 8)

$$p = \frac{N \mu \bar{u}^2}{3 L^3}$$

Siendo $L^3 = V$, el volumen de la caja, la expresión anterior toma la forma

$$p \cdot V = \frac{N}{3} \mu \bar{u}^2 \quad (1 - 16)$$

Supongamos ahora que la energía cinética de cualquier molécula sea

$$e = \frac{\mu u^2}{2}$$

Si promediamos para todas las moléculas los valores de sus energías cinéticas y velocidades, podemos escribir

$$\bar{e} = \frac{\mu \bar{u}^2}{2}$$

Aplicando este resultado a la ecuación (1 - 16)

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{e} \quad (1 - 17)$$

Comparemos la ecuación (1 - 17) con la ecuación general de estado de los gases ideales

$$pV = nRT \quad (1 - 18)$$

Si la ecuación (1 - 18) describe el comportamiento macroscópico de un gas ideal, y este modelo fuese correcto, debería cumplirse que nRT depende de la energía cinética media de la N moléculas. Es decir

$$nRT = \frac{2}{3} N\bar{e}$$

Como el número de moles está vinculado al número de moléculas por la expresión

$$n = \frac{N}{N_A}$$

$$RT = \frac{2}{3} N_A \bar{e}$$

$N_A \bar{e}$ representa la energía cinética media de un mol de gas ideal, \bar{E}

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (1 - 19)$$

La ecuación (1 - 19), que resulta de conectar un resultado empírico, la ecuación de estado de un gas ideal, con la teoría cinética suministra una interpretación de la temperatura absoluta. Expresa que la energía cinética media de un gas ideal monoatómico es directamente proporcional a la temperatura absoluta. De aquí se diga que la temperatura absoluta sea una medida de la energía cinética media de ese gas ideal monoatómico.

Que la temperatura absoluta sea una medida o indicador de ese gas hipotético no significa una definición de temperatura, sino solamente una relación entre una propiedad mecánica de un determinado tipo de sistema y una propiedad termodinámica aplicable a cualquier tipo de sistema.

De la ecuación (1 - 19) se desprende que:

A una temperatura dada todos los gases ideales monoatómicos tienen la misma energía cinética media.

En el cero absoluto la energía cinética media de un gas ideal monoatómico sería nula.

1 - 2.d. Leyes de los gases

Veamos cómo, utilizando los postulados de la teoría cinética y la ecuación (1 - 19) pueden explicarse algunas de las leyes experimentales antes estudiadas.

Consideremos una masa gaseosa ideal que se encuentra a una presión p_1 ocupando un volumen V_1 y que se la expande isotérmicamente hasta alcanzar el volumen V_2 a la presión p_2 . En su estado inicial, de acuerdo con la ecuación (1 - 17)

$$p_1 V_1 = \frac{2}{3} N\bar{e}$$

al alcanzar el estado final

$$p_2 V_2 = \frac{2}{3} N\bar{e}$$

Como el número de moléculas (N) es el mismo y a temperatura constante la energía cinética media de cada molécula no varía

$$p_1 V_1 = p_2 V_2$$

que es la expresión de la ley de Boyle – Mariotte.

En una mezcla de gases ideales la presión total estará dada por la suma de las fuerzas que por unidad de área producen los choques de cada clase de moléculas sobre las paredes del recinto. Cada clase de moléculas contribuye a la presión total con un término del tipo

$$p_i V = \frac{2}{3} N_i \bar{e}$$

Como $\sum N_i = N_T$ y \bar{e} es constante a T constante, como $pV = \frac{2}{3} N_T \bar{e}$

$$p = \sum p_i$$

que es la expresión de la ley de Dalton de las presiones parciales.

Además, si en volúmenes iguales de gases ideales distintos, medidos a la misma presión y temperatura, tenemos N_1 y N_2 moléculas, resulta de la (1 - 16)

$$p \cdot V = \frac{N_1 \mu_1 \bar{u}_1^2}{3}$$

y

$$p \cdot V = \frac{N_2 \mu_2 \bar{u}_2^2}{3}$$

Como a la misma temperatura

$$\begin{aligned} \mu_1 \bar{u}_1^2 &= \mu_2 \bar{u}_2^2 \\ N_1 &= N_2 \end{aligned}$$

Es decir, volúmenes iguales de gases ideales distintos, a la misma presión y temperatura tienen el mismo número de moléculas (*Principio de Avogadro*).

La ecuación de estado (1 - 18) para un mol puede escribirse

$$pV^M = RT = \frac{1}{3} N_A \mu \bar{u}^2$$

y como el producto de la masa de una molécula por el número de Avogadro es la masa del mol (M)

$$RT = \frac{1}{3} M \bar{u}^2$$

Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1 - 20)$$

Ecuación que establece que la raíz cuadrada de velocidad cuadrática media de las moléculas que constituyen un gas ideal es directamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura absoluta e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de su masa molar

Si se conoce la masa molar de un gas, se puede calcular la velocidad cuadrática media a cualquier temperatura en que el gas se comporte idealmente.

1 - 3. Distribución de velocidades en un gas ideal monoatómico.

Hemos visto que el número de choques contra una superficie y la presión que ejerce un gas sobre una superficie dependen solamente de la velocidad media y de la velocidad cuadrática media, respectivamente. Es decir, son independientes de las velocidades máximas o mínimas y de cómo se distribuyen las velocidades.

En 1858, J.C. Maxwell resolvió el problema de como se distribuyen las velocidades encontrando lo que se denomina *función de distribución*.

Imaginemos que, en un cierto instante, todos los vectores velocidad de todas las moléculas presentes en una masa gaseosa se trasladan a un origen común. Construyamos un sistema de coordenadas cartesianas ortogonales como el de la Figura 1 - 2, donde los tres ejes representan las componentes X, Y y Z de la velocidad. Sea u la magnitud de la velocidad o velocidad numérica. Si llamamos u_x , u_y y u_z a las componentes de la velocidad en las tres direcciones X, Y y Z, para cada vector velocidad

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

Cada vector velocidad de la Figura 1 - 2 queda determinado por las coordenadas de su extremo (la punta de la flecha del vector). Podemos, por lo tanto, utilizar estos puntos en lugar del vector para identificar la posición de las moléculas. De esta manera nos planteamos el problema de como de-

terminar la forma en que estos puntos representativos están distribuidos en el espacio de velocidad de la Figura 1 - 2.

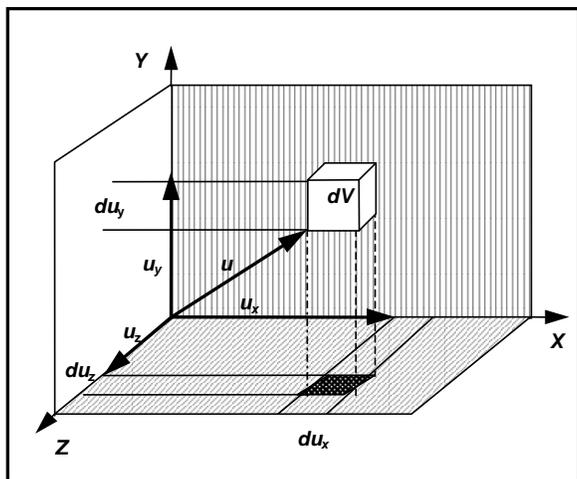


Figura 1 - 2.

Consideremos un cierto volumen elemental dV orientado en el espacio de manera tal que

$$dV = du_x du_y du_z$$

El número de puntos en ese volumen elemental nos da el número de moléculas presentes en el mismo. Esas moléculas tienen velocidades cuyas componentes están comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; u_y y $u_y + du_y$ y u_z y $u_z + du_z$.

Supongamos que el volumen dV es lo suficientemente grande como para contener un número relevante de moléculas, pero lo suficientemente pequeño respecto del volumen V que ocupa el gas como para ser considerado infinitesimal.

Del número total de moléculas o *puntos representativos* interesa saber cuántos tienen la componente según el eje X comprendida entre u_x y $u_x + du_x$; es decir, cuántos puntos representativos en la Figura 1 - 2 se encuentran en la capa de espesor du_x paralela al plano $u_y - u_z$ y a una distancia u_x de ese plano. Si llamamos dN_{u_x} a ese número y N al número total de moléculas, la fracción del total que hay en esa capa es

$$\frac{dN_{u_x}}{N}$$

Esta fracción dependerá, obviamente, de la velocidad de las moléculas en la dirección X, es decir

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = \phi(u_x)$$

Pero, además, la fracción depende también del espesor de la capa que estamos considerando, esto es

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = \phi du_x$$

Por lo tanto

$$\frac{dN_{u_x}}{N} = f(u_x) du_x$$

con lo cual

$$dN_{u_x} = Nf(u_x) du_x \quad (1 - 21)$$

Para justificar que la presión del gas en todas las direcciones es la misma, debemos asumir que

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y \quad (1 - 22)$$

y que

$$\frac{dN_{u_z}}{N} = f(u_z) du_z \quad (1 - 23)$$

Uno de los primeros problemas que se plantearon fue calcular qué fracción de las moléculas con componentes X de velocidad comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$ tienen componentes de velocidad comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$. Maxwell supuso que si el número de moléculas en el elemento de volumen es suficientemente grande⁴ el

⁴ Si el volumen es, por ejemplo, de $1 \mu^3$, puede considerarse elemental. Sin embargo aún en ese volumen el número de moléculas es de miles de millones.

número de moléculas que tendrán componentes comprendidas en ese intervalo será igual al número de moléculas que tengan componentes comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$.

Si llamamos $d^2N_{u_x u_y}$ al infinitésimo de segundo orden que representa el número de moléculas que simultáneamente tienen componentes X comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; y componentes Y comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$, la fracción del total de la N moléculas que tienen moléculas con esas características será

$$\frac{d^2 N_{u_x u_y}}{dN_{u_x}}$$

Pero, de acuerdo con la (1 - 22)

$$\frac{dN_{u_y}}{N} = f(u_y) du_y$$

igualando esta fracciones

$$d^2 N_{u_x u_y} = dN_{u_x} f(u_y) du_y \quad (1 - 24)$$

Pero, por la (1 - 21)

$$dN_{u_x} = Nf(u_x) du_x$$

de modo que

$$d^2 N_{u_x u_y} = Nf(u_x) f(u_y) du_x du_y \quad (1 - 25)$$

Geométricamente, $d^2 N_{u_x u_y}$ es el número de puntos representativos en aquella región del espacio de velocidad que es común a las dos franjas perpendiculares a los ejes u_x y u_y , respectivamente. Las líneas de puntos de la Figura 1 - 2 indican una parte de ese volumen común. Tiene la forma de un paralelepípedo rectángulo que – si du_x es igual a du_y , es de base cuadrada – se extiende desde $-\infty$ a $+\infty$.

Mediante el mismo razonamiento, el número de moléculas que tienen simultáneamente componentes X de la velocidad comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$; componentes Y comprendidas entre u_y y $u_y + du_y$ y componentes Z comprendidas entre u_z y $u_z + du_z$ será:

$$d^3 N_{u_x u_y u_z} = Nf(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x du_y du_z \quad (1 - 26)$$

Este es el número de puntos representativos en el elemento de volumen $du_x du_y du_z$ de la Figura 1 - 2, o sea el elemento de volumen común al prisma vertical y a la franja entre u_x y $u_x + du_x$.

El número de puntos representativos por unidad de volumen se llama densidad de puntos en el espacio de velocidades, se indica mediante la letra griega δ y estará dada por

$$\delta = \frac{d^3 N_{u_x u_y u_z}}{du_x du_y du_z} = Nf(u_x) f(u_y) f(u_z) \quad (1 - 27)$$

Como la distribución de velocidades no puede arrojar una dirección preferente, es decir, es isotropa, la densidad de puntos tiene que tener el mismo valor para todos los elementos de volumen que estén a la misma distancia radial del origen de coordenadas. Esto significa que la densidad es la misma en todos los puntos del interior de una capa esférica con centro en el origen de coordenadas. Consideremos ahora otro elemento de volumen, dV' , próximo a dV , en el que la densidad es distinta.

Siendo δ función de las velocidades de las componentes en las direcciones X , Y y Z , podemos escribir

$$d\delta = \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_x} \right) du_x + \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_y} \right) du_y + \left(\frac{\partial \delta}{\partial u_z} \right) du_z \quad (1 - 28)$$

$d\delta$ es diferencial exacta, pues su variación no depende de la trayectoria que provoca su modificación.

Como $f(u_x)$ es, por hipótesis, función exclusiva de u_x ; $f(u_y)$ y $f(u_z)$ son independientes de u_x , se tiene por la (1 - 27)

$$\begin{aligned}\frac{\partial \delta}{\partial u_x} &= N \left[\frac{d}{du_x} f(u_x) \right] f(u_y) f(u_z) \\ &= N f'(u_x) f(u_y) f(u_z)\end{aligned}$$

en la que

$$f'(u_x) = \frac{d}{du_x} f(u_x) \quad (1 - 29)$$

Mediante un razonamiento similar, encontramos que

$$\frac{\partial \delta}{\partial u_y} = N f'(u_y) f(u_x) f(u_z)$$

y

$$\frac{\partial \delta}{\partial u_z} = N f'(u_z) f(u_x) f(u_y)$$

Consideremos ahora el caso especial en que las variaciones de du_x , du_y y du_z sean tales que el segundo elemento de volumen (dV') se halla en la misma capa esférica que el primero (dV). En este caso $d\delta = 0$ y

$$\begin{aligned}N f'(u_x) f(u_y) f(u_z) du_x + \\ + N f'(u_y) f(u_x) f(u_z) du_y + \\ + N f'(u_z) f(u_x) f(u_y) du_z = 0\end{aligned}$$

y

$$\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} du_x + \frac{f'(u_y)}{f(u_y)} du_y + \frac{f'(u_z)}{f(u_z)} du_z = 0 \quad (1 - 30)$$

La (1 - 30) recibe el nombre de *ecuación de condición* y nos dice que si todas las moléculas están en la misma capa esférica concéntrica con el origen de coordenadas de manera que la densidad de puntos representativos es la misma, es decir que $d\delta = 0$, los diferenciales du_x , du_y y du_z no son independientes, si lo fueran, la única condición para que la ecuación pudiera satisfacerse siempre sería que el coeficiente de cada uno en la (1 - 30) fuese nulo.

Empleando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, podemos combinar la (1 - 29) con la (1 - 30) y así obtener una ecuación que se cumpla para cualesquiera sean los valores de du_x , du_y y du_z . Para ello multiplicaremos la ecuación (1 - 30) por un coeficiente indeterminado λ y la sumaremos a la (1 - 29)

$$\begin{aligned}\left[\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} + \lambda u_x \right] du_x + \\ + \left[\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y \right] du_y + \\ + \left[\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z \right] du_z = 0\end{aligned} \quad (1 - 31)$$

Asignaremos a λ un valor tal que haga

$$\frac{f'(u_x)}{f(u_x)} + \lambda u_x = 0 \quad (1 - 32)$$

asignando tal valor, la (1 - 31) se reduce a

$$\left[\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y \right] du_y + \left[\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z \right] du_z = 0 \quad (1 - 33)$$

du_x , du_y y du_z no pueden ser independientes pues implicaría que los coeficientes de la (1 - 30) son todos nulos, pero dos variables sí pueden serlo. En este caso, se anulan los coeficientes de cada una y

$$\frac{f'(u_y)}{f(u_y)} + \lambda u_y = 0 \quad (1 - 34)$$

$$\frac{f'(u_z)}{f(u_z)} + \lambda u_z = 0 \quad (1 - 35)$$

Resulta así, que la (1 - 31) se satisface para valores cualesquiera de u_x , u_y y u_z ya que los tres coeficientes son nulos.

Recordando que

$$f'(u_x) = \frac{d}{du_x} f(u_x)$$

reemplazando en la (1 - 32)

$$\frac{1}{f(u_x)} \frac{d}{du_x} f(u_x) + \lambda u_x = 0$$

y

$$\frac{d[f(u_x)]}{f(u_x)} = -\lambda u_x du_x$$

cuya integración conduce a

$$\ln f(u_x) = -\frac{\lambda u_x^2}{2} + \ln \alpha$$

en la que a la constante de integración la denotamos con $\ln \alpha$. La ecuación anterior, en forma exponencial es

$$f(u_x) = \alpha \exp\left(-\frac{\lambda u_x^2}{2}\right)$$

y haciendo $\lambda / 2 = \beta^2$

$$f(u_x) = \alpha \exp(-\beta^2 u_x^2) \quad (1 - 36)$$

Dado que $f(u_y)$ y $f(u_z)$ obedecen a la misma ecuación diferencial que $f(u_x)$ tenemos

$$f(u_y) = \alpha \exp(-\beta^2 u_y^2) \quad (1 - 37)$$

$$f(u_z) = \alpha \exp(-\beta^2 u_z^2) \quad (1 - 38)$$

Hemos encontrado la forma de la función $f(u_x)$; quedando por establecer el significado de las constantes α y β .

Si reemplazamos $f(u_x)$, $f(u_y)$ y $f(u_z)$ en la ecuación (1 - 36), obtenemos para el número de puntos representativos de un elemento de volumen $du_x du_y du_z$ del espacio de velocidades

$$d^3 N_{u_x, u_y, u_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 (u_x^2 + u_y^2 + u_z^2)] du_x du_y du_z$$

o sea

$$d^3 N_{u_x, u_y, u_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] du_x du_y du_z \quad (1 - 39)$$

y el número de puntos representativos por unidad de volumen

$$\delta = \frac{d^3 N_{u_x, u_y, u_z}}{du_x du_y du_z} = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (1 - 40)$$

De acuerdo con la hipótesis inicial de una distribución isótropa de las velocidades, la densidad es función exclusiva de la velocidad numérica u . En la Figura 1 - 3 se representa la densidad δ en función de la velocidad numérica u . Siendo $u \geq 0$, la curva tendrá un valor máximo para $u = 0$ y disminuirá exponencialmente con u^2 .

La expresión

$$\delta = N \alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (1 - 41)$$

recibe el nombre de *función de distribución de Maxwell*.

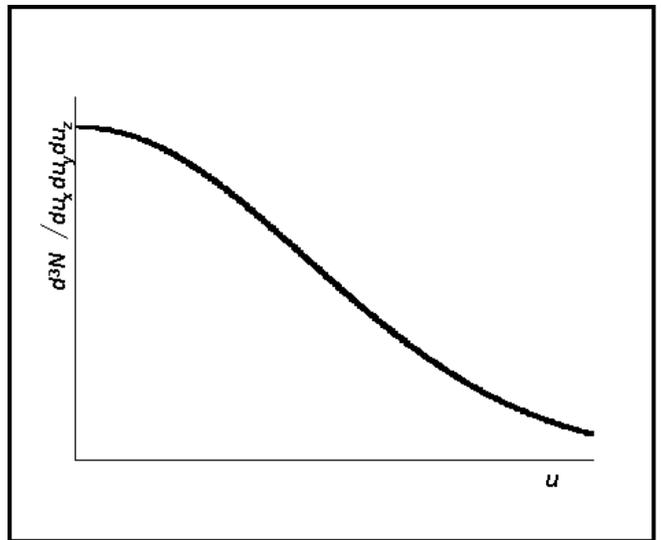


Figura 1 - 3. Curva de la función de distribución de Maxwell

Si se desea calcular el número de moléculas con velocidades cuyo módulo esté comprendido entre u y $u + du$, basta recordar que la densidad de puntos representativos es la misma en cualquier capa esférica delgada de radio u .

La superficie esférica de radio u es $4\pi u^2$ y si tiene un espesor du su volumen es $4\pi u du$.

Siendo la densidad

$$\delta = \frac{dN_u}{4\pi u^2 du} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \quad (1 - 42)$$

resulta

$$dN_u = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \times 4\pi u^2 du \quad (1 - 43)$$

La ecuación

$$\frac{dN_u}{du} = N\alpha^3 \exp[-\beta^2 u^2] \times 4\pi u^2 \quad (1 - 44)$$

es la función de distribución de Maxwell de las velocidades numéricas. A diferencia de la función (1 - 41), no representa el número de puntos por unidad de volumen sino *el número de puntos representativos por unidad de intervalo de módulos de velocidad du* .

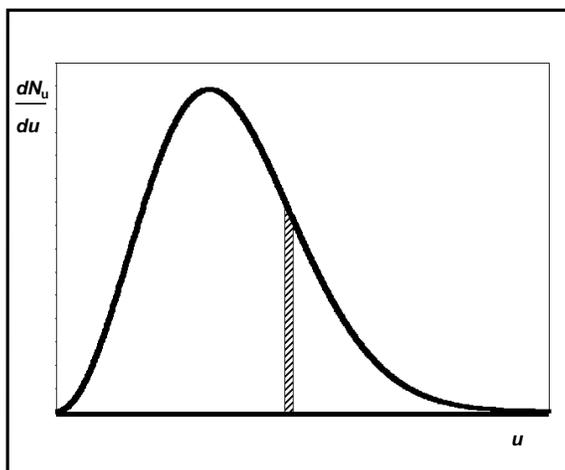


Figura 1 - 4. Función de distribución de velocidades escalares

En la Figura 1 - 4, se representa la función de distribución de velocidades escalares. Dado que en la ecuación (1 - 44) figura u^2 , para $u = 0$ la

función vale cero. La curva alcanza un máximo para un cierto valor de u y para valores mayores la curva decrece debido a la influencia decreciente del factor exponencial.

La región sombreada representa el número de moléculas con velocidades numéricas comprendidas entre u y $u + du$.

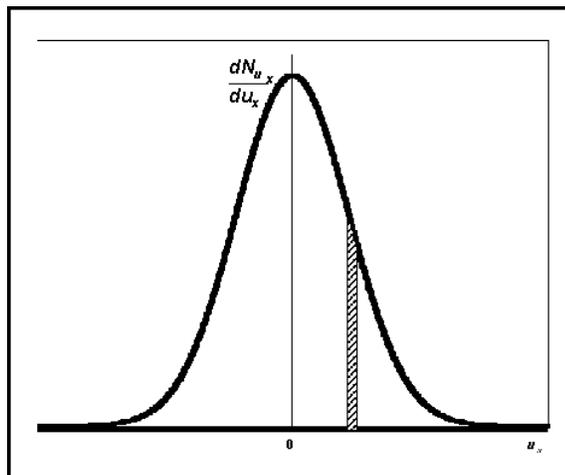


Figura 1 - 5. Función de distribución de Maxwell para una sola componente de la velocidad

El número de moléculas con componentes X de velocidad comprendidas en un entorno de u_x se encuentra reemplazando la (1 - 41) en la ecuación

$$dN_{u_x} = Nf(u_x)du_x \quad (1 - 45)$$

Obteniéndose

$$dN_{u_x} = N\alpha \exp[-\beta^2 u_x^2] du_x \quad (1 - 46)$$

de donde

$$\frac{dN_{u_x}}{du_x} = N\alpha \exp[-\beta^2 u_x^2] \quad (1 - 47)$$

El primer miembro de la (1 - 47) representa el número de moléculas por unidad de intervalo de velocidades en la dirección X . Si se la representa en función de las velocidades en la dirección X , se obtiene una curva como la esquematizada en la Figura 1 - 5. La curva es simétrica y se extiende

desde $u_x = -\infty$ hasta $+\infty$ con un valor máximo para $u_x = 0$. La región sombreada representa el número de moléculas con velocidades comprendidas entre u_x y $u_x + du_x$.

El mismo tipo de curva que el de la Figura 1 - 5 se obtiene para las componentes de la velocidad según los ejes Y y Z.

Trataremos ahora de determinar el valor de las constantes α y β . Para ello, utilizaremos el hecho de que la integral de dN_u para todos los valores de u desde 0 hasta infinito es, precisamente, el número total de moléculas N .

$$N = \int_0^{\infty} dN_u = 4\pi N \alpha^2 \int_0^{\infty} u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (1 - 48)$$

En este caso, el exponente de u en la integral definida es 2, por lo tanto, de acuerdo con la Tabla 1 - 1, el valor de la integral definida es

$$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}} = \frac{1}{4\beta^3} \sqrt{\pi}$$

valor que reemplazado en la (1 - 48) permite calcular α ,

Por lo tanto, la función de distribución de las velocidades numéricas puede expresarse completamente en función de β .

$$dN_u = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (1 - 50)$$

La velocidad media es

$$\bar{u} = \int \frac{u dN_u}{N} = \frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^3 \exp(-\beta^2 u^2) du \quad (1 - 51)$$

$$\alpha^3 = \frac{\beta^3}{\sqrt{\pi^3}} \quad (1 - 49)$$

n	$f(n)$	n	$f(n)$
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{x}{a}}$	4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{x}{a^5}}$
1	$\frac{1}{2a}$	5	$\frac{1}{a^3}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{x}{a^3}}$	6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{x}{a^7}}$
3	$\frac{1}{2a^2}$	7	$\frac{3}{a^4}$

Tabla 1 - 1 $f(n) = \int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$

En este caso el exponente de u en la integral es 3, por lo tanto, de la tabla 1 - 1 se encuentra que la integral vale

$$\frac{1}{2\beta^4}$$

De esta manera, la velocidad media es

$$\bar{u} = \frac{2}{\beta \sqrt{\pi}} \quad (1 - 52)$$

y

$$\beta = \frac{1}{\bar{u}} \frac{2}{\sqrt{\pi}}$$

La raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, en cambio es

$$\begin{aligned} \sqrt{\bar{u}^2} &= \left[\int \frac{u^2 dN_u}{N} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \left[\frac{4\beta^3}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} u^4 \exp(-\beta^2 u^2) du \right]^{\frac{1}{2}} \end{aligned}$$

En este caso, siendo 4 el exponente de u , a partir de la Tabla 1 - 1, la integral vale

$$\frac{3\sqrt{\pi}}{8\beta^5}$$

Por lo tanto, la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media es

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\beta} \quad (1 - 53)$$

y

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{1}{\sqrt{\bar{u}^2}}$$

Comparando las ecuaciones (1 - 53) y (1 - 52) se encuentra que

$$\frac{\sqrt{\bar{u}^2}}{\bar{u}} = 1,0854 \quad (1 - 54)$$

Lo que justifica haber usado la velocidad media en algún razonamiento para simplificar los cálculos.

La velocidad más probable u_m es la correspondiente al radio de la capa esférica en el espacio de las velocidades que contiene el mayor número de moléculas. Es decir, hay más moléculas con velocidad u_m que con cualquier otra velocidad. Para poder determinar u_m se requiere hallar el valor de u que hace máxima a la función de distribución de velocidades numéricas, anulando su primera derivada respecto de u

$$\frac{d}{du} \left[\frac{4N}{\sqrt{\pi}} \beta^3 u^2 \exp(-\beta^2 u^2) \right] = 0 \quad (1 - 55)$$

Recordando que si n es par

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = 2f(n)$$

y si n es impar

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp(-ax^2) dx = 0$$

se obtiene

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

de donde

$$\beta = \frac{1}{u_m} \quad (1 - 56)$$

Si bien la constante β se puede expresar en función de cualquiera de estas velocidades, conviene expresarla en función de magnitudes macroscópicas determinables con mayor facilidad. En la sección 1 - 2.d, hemos encontrado que

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad (1 - 57)$$

lo que nos permite escribir

$$\beta = \sqrt{\frac{M}{2RT}} = \sqrt{\frac{\mu}{2kT}} \quad (1 - 58)$$

Observamos que para una masa de un gas monoatómico que se comporta idealmente β es una constante que solo depende de la temperatura absoluta.

Problema 5.1

Calcular la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, la velocidad promedio y la velocidad más probable de una molécula de oxígeno a 300 K y a 1000 K. Comparar estos valores con los correspondientes al hidrógeno.

Solución:

Las velocidades cuadrática media, está dada por la ecuación

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

A 300 K

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 300}{32,0}} = 15,29 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3 \times 8,314 \times 1000}{32,0}} = 27,92 \text{ m s}^{-1}$$

La velocidad media está dada por

$$\bar{u} = \frac{2}{\beta\sqrt{\pi}}$$

con

$$\beta = \sqrt{\frac{M}{2RT}}$$

Con lo que

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

A 300 K

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 300}{3,1416 \times 32,0}} = 14,0 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8 \times 8,314 \times 1000}{3,1416 \times 32,0}} = 25,72 \text{ m s}^{-1}$$

La velocidad más probable está dada por

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

Por lo tanto

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

A 300 K

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 300}{32,0}} = 12,49 \text{ m s}^{-1}$$

A 1000 K

$$\bar{u}_m = \sqrt{\frac{2 \times 8,314 \times 1000}{32,0}} = 22,80 \text{ m s}^{-1}$$

Observamos que para diferentes gases a las mismas temperaturas, las diferencias de sus velocidades se deben a sus diferentes masas molares. Por lo tanto

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{O}_2}}} \quad \text{y} \quad \sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\frac{3RT}{M_{\text{H}_2}}}$$

A partir de estas ecuaciones

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{H}_2}}}$$

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = \sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2) \sqrt{\frac{32,0}{2,0}}$$

y

$$\sqrt{\bar{u}^2}(\text{H}_2) = 4\sqrt{\bar{u}^2}(\text{O}_2)$$

De la misma manera

$$\bar{u}(\text{H}_2) = 4\bar{u}(\text{O}_2)$$

y

$$\bar{u}_m \mathbf{H} = 4\bar{u}_m (\mathbf{O}_2)$$

A partir de la (1 - 58) y del valor de α encontrado en la (1 - 49) se obtiene

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\mu}{2kT}$$

La determinación experimental de las velocidades de los gases fue encarada por Otto Stern en 1921 quien calentaba un alambre de platino recubierto por plata a temperaturas cercanas al punto de fusión de este metal donde comenzaba la evaporación del metal. El alambre coincidía con el eje de un cilindro provisto de ranuras a través de las cuales podían pasar los átomos de plata que incidían sobre una pantalla de latón concéntrica con el cilindro, sobre la que se condensaba una delgada banda de plata. El dispositivo estaba encerrado por una campana de cristal en la que se había hecho el vacío para evitar el choque con las moléculas de los gases constituyentes del aire. Al hacer girar el cilindro a altas velocidades, la banda de plata se desplazaba respecto de su ubicación en reposo. Midiendo ese desplazamiento, y conocidos el diámetro del cilindro, su velocidad angular y la distancia desde la ranura hasta el blanco, Stern pudo determinar con bastante aproximación la velocidad de los átomos de plata a altas temperaturas. Posteriormente Zartmann y Ko, y el mismo Stern conjuntamente con Estermann y Simpson, perfeccionaron los métodos de determinación de velocidades moleculares para gases monoatómicos a altas temperaturas (bajo comportamiento ideal) estableciendo una excelente concordancia entre la teoría y los resultados experimentales

1 - 4. El principio de equipartición de la energía

Consideremos un gas monoatómico en condiciones de idealidad. La energía cinética de trasla-

ción de una molécula de ese gas asociada a la componente X de su velocidad vendrá dada por

$$\mathcal{E}_x = \frac{1}{2} \mu u_x^2 \quad (1 - 59)$$

donde μ es la masa de la molécula. El valor medio del cuadrado de las componentes X de velocidad de las moléculas que tienen la distribución de Maxwell, es

$$\bar{u}_x^2 = \frac{\int u_x^2 dN_{u_x}}{N} = \frac{1}{3} \bar{u}^2 = \frac{kT}{\mu}$$

Por lo tanto, la energía cinética media asociada con la componente X de sus velocidades viene dada por

$$\bar{\mathcal{E}}_x = \frac{1}{2} \mu \bar{u}_x^2 = \frac{1}{2} kT \quad (1 - 60)$$

y valores similares se obtienen para las energías cinéticas medias asociadas con las componentes Y y Z de sus velocidades. Pero como hemos encontrado que para un mol de gas ideal se cumple

$$\bar{E} = \frac{3}{2} RT \quad (1 - 61)$$

Para una molécula será

$$\bar{e} = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad (1 - 62)$$

Siendo las direcciones X, Y y Z equivalentes, la energía cinética media de traslación de un gas monoatómico que se comporta idealmente es un tercio de la energía cinética media total. Cada variable independiente que se requiere especificar para determinar la energía de una molécula se llama *grado de libertad*. Como la energía cinética de traslación de una molécula queda determinada

por las tres componentes de velocidad de su bari-centro de masa, esa molécula tiene tres grados de libertad e inferimos que la energía cinética de traslación se divide por igual entre ellas. Por ello se habla de la *equipartición de la energía*, que es un “principio” en tanto que no se puede comprobar experimentalmente sino que se ratifica por sus consecuencias. Pero las moléculas no son puntos geométricos sino que tienen dimensiones finitas. Tienen, por lo tanto, momentos de inercia y energía cinética de rotación y de vibración. Si las moléculas tienen dos o más átomos, el número de grados de libertad aumenta. En resumen, las moléculas tienen varios “grados de libertad” de los cuales tres son debidos a su traslación, cualquiera sea la atomicidad de la molécula.

1 - 5. Teoría clásica de las capacidades caloríficas molares

En esta sección trataremos de encontrar una justificación de los valores que tienen las capacidades caloríficas molares a volumen y a presión constante para gases de la misma atomicidad bajo comportamiento ideal.

De acuerdo con la teoría cinética de la propiedad macroscópica “energía interna” de un gas es el resultado de la suma de las energías de movimiento de las partículas que lo forman.

Para un gas en condiciones de idealidad, la contribución de cada molécula a la energía del conjunto está dada por una expresión del tipo

$$\bar{e} = \frac{1}{2} f kT$$

donde f es el número de grados de libertad de la molécula. Para las N_A moléculas que integran un mol, será

$$\bar{E}^M = \frac{1}{2} f k N_A T = \frac{1}{2} f R T$$

La Termodinámica nos muestra que

$$C_V^M = \left(\frac{\partial \bar{E}^M}{\partial T} \right)_V$$

luego, a partir de la hipótesis cinética

$$C_V^M = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} f R T \right)_V = \frac{f}{2} R \quad (1 - 63)$$

La relación de Mayer establece que

$$C_p^M - C_V^M = R$$

de aquí se deduce que

$$C_p^M = R + \frac{f}{2} R \quad (1 - 64)$$

Además

$$\gamma = \frac{C_p^M}{C_V^M} = \frac{f+2}{f} \quad (1 - 65)$$

De manera que, mientras la Termodinámica sólo nos predice valores de la diferencia o el cociente de las capacidades caloríficas molares, la teoría cinética – junto con el principio de equipartición – nos permiten establecer los valores individuales de estas magnitudes utilizando el número de grados de libertad. De las ecuaciones (1 - 63) y (1 - 64) se establece que las capacidades caloríficas molares de los gases ideales son *independientes de la temperatura*.

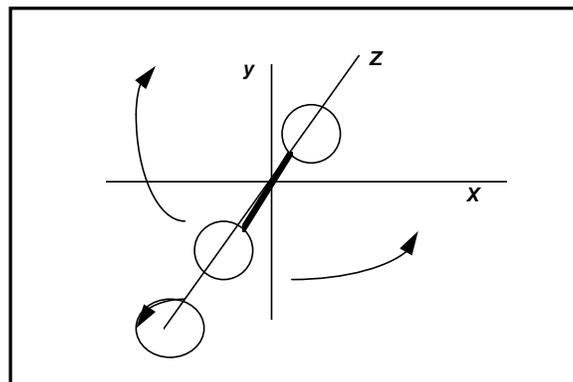


Figura 1 - 6. Molécula diatómica simétrica.

Supongamos que el gas que se comporta idealmente es monoatómico para el cual la energía sea totalmente energía cinética de traslación. Como en este caso hay sólo tres grados de libertad, $f = 3$. De aquí que

$$C_V^M = \frac{3}{2}R \quad C_p^M = \frac{5}{2}R \quad \gamma = \frac{5}{3}$$

valores que coinciden notablemente con los resultados experimentales.

Si el gas que se comporta idealmente es diatómico, cobra importancia la rotación que puede experimentar la molécula alrededor del eje de unión. En la Figura 1 - 6 se representa una molécula diatómica orientada según un sistema arbitrario de ejes cartesianos.

Los momentos de inercia respecto de los ejes X e Y son mucho mayores que alrededor del eje Z , y si despreciamos este último, la molécula tiene dos grados de libertad de rotación y las dos cantidades que especifican la energía cinética de rotación son los componentes de la velocidad angular alrededor de los ejes X e Y . Además, como la unión química entre los átomos no es perfectamente rígida, los átomos pueden vibrar según la línea que los une. Esto introduciría dos grados de libertad vibracionales. Sin embargo, el efecto vibracional, en moléculas diatómicas, es bastante menor que el rotacional alrededor del eje Z , y puede despreciarse. Contabilizando 5 grados de libertad

$$C_V^M = \frac{5}{2}R \quad C_p^M = \frac{7}{2}R \quad \gamma = \frac{7}{5} = 1,40$$

lo que coincide muy bien con los resultados experimentales para la mayoría de los gases diatómicos (el cloro es una excepción notable)

A medida que aumenta la complejidad de la molécula, los valores experimentales se van apartando de las predicciones teóricas, tanto por los efectos rotacionales y vibracionales como por el hecho que para gases con más de un átomo las capacidades caloríficas molares varían notablemente la temperatura. Así, el H_2 que a temperatura ambiente tiene un valor de $\gamma = 1,40$, cuando

está a 20 K este valor aumenta a 1,67. Es decir, se comporta como monoatómico, lo que indicaría que a temperaturas muy bajas las rotaciones y vibraciones de los átomos no influyen para nada en el valor de la capacidad calorífica molar.

La teoría clásica resulta inadecuada para explicar sus diferencias con los resultados experimentales en gases con más de un átomo, aún bajo condiciones ideales. En cambio, la Mecánica Cuántica permite su explicación. Según esta teoría, todas las formas de energía están cuantificadas, es decir, la molécula no modifica su energía en forma continua sino que lo hace en cantidades definidas o cuantos. Los cuantos de traslación son muy pequeños, los de rotación algo mayores y los de vibración mucho mayores. Aún a las temperaturas más cercanas al cero absoluto en la que la sustancia sigue siendo gaseosa, todas sus moléculas tienen energía de traslación pero se encuentran en sus niveles cuánticos de vibración y de rotación más bajos – esto justifica, por ejemplo que a 3,5 K el H_2 se comporte como monoatómico – A medida que aumenta la temperatura pueden absorber energía del medio ambiente para provocar una modificación en el nivel de su energía rotacional, y sólo a temperaturas moderadamente elevadas pueden sufrir modificaciones en su nivel de energía vibracional. Esto explica por qué para la mayoría de los gases diatómicos a temperatura ambiente la energía de vibración no afecta las capacidades caloríficas molares. A medida que se eleva la temperatura aumenta el número de moléculas que absorben cuantos de energía vibracional con lo que su contribución a la capacidad calorífica molar aumenta. Esto explica por qué los valores de C_V^M de los gases diatómicos aumentan con el aumento de temperatura tendiendo a un valor de $7 \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1}$, tal como se muestra en la Tabla 1 - 3.

Gas	0 °C	100 °C	200 °C	500 °C	1200 °C	2000 °C
H_2	4,87	4,93	5,05	5,16	5,67	6,29
N_2 , O_2	4,99	5,05	5,15	5,47	6,13	6,3
HCl	5,00	5,09	5,27	5,46	6,13	6,9
Cl_2	5,95	6,3	6,7	6,9	7,1	7,2

Tabla 1 - 3. Capacidades caloríficas molares a volumen constante en $\text{cal } ^\circ C^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Las moléculas poliatómicas pueden ser lineales o no lineales. Las lineales, al igual que las diatómicas, tienen dos tipos de rotación mientras que las no lineales pueden rotar alrededor de los tres ejes. Para una molécula poliatómica lineal de n átomos hay 5 clases de movimientos debidos a traslación y rotación y, por consiguiente, $3n - 5$ modos de vibración. Para las no lineales estos modos son $3n - 6$. La capacidad calorífica molar a volumen constante máxima de una molécula poliatómica será la suma de los grados de libertad debido a los distintos tipos de movimientos posibles recordando que cada uno de ellos contribuye con $\frac{1}{2}$ de R .

1 - 6. Gases reales, desviaciones del comportamiento ideal

Las leyes de los gases ideales fueron deducidas de la teoría cinética sobre la base de dos suposiciones importantes: que el volumen propio de las moléculas es despreciable frente al volumen total que ocupa la masa gaseosa y que las moléculas no se atraen ni se repelen por fuerzas gravitatorias o electrostáticas (postulado del choque elástico). Ninguna de estas dos suposiciones puede considerarse aplicable a los gases reales en todo el intervalo de temperaturas o presiones y, por lo tanto, por debajo de determinadas condiciones de presión o temperatura, éstos presentan desviaciones respecto del comportamiento ideal.

Si las moléculas no se atraieran entre sí, difícilmente podría el gas condensarse. Una de las propiedades más notorias de los líquidos es su cohesión y esta es atribuida a la atracción molecular, tanto en el líquido como en el gas. Además de las fuerzas de atracción, se puede demostrar que también deben existir fuerzas de repulsión entre las moléculas.

Por otra parte, la misma teoría cinética toma en cuenta el tamaño de las moléculas al desarrollar el estudio de los diámetros de choque. Precisamente, el diámetro de choque es la distancia entre moléculas a la cual la fuerza de atracción se hace igual a la fuerza de repulsión.

Para tomar en cuenta estos factores que apartan a los gases del comportamiento ideal, es que introducen correcciones a la ecuación de estado del gas ideal. Precisamente, la constante b de la ecuación de van der Waals – llamada *covolumen* – se debe a que las moléculas tienen volumen propio. En dicha ecuación el término a/V^M – llamado *presión interna* – es el factor de corrección que toma en cuenta las interacciones entre las moléculas.

1 - 7. Los métodos de la Termodinámica Estadística

El ejemplo dado en la sección anterior nos muestra un intento de relacionar propiedades mecánicas de un conjunto de partículas (energía cinética, velocidad, masa, cantidad de movimiento, etc.) con propiedades termodinámicas macroscópicas (por ejemplo, la temperatura). El desarrollo de la Termodinámica durante la segunda mitad del siglo XIX llevó a muchos científicos, entre ellos a Rudolph Clausius, a tratar de encuadrar los principios de la Termodinámica dentro de los principios de la Mecánica newtoniana. Pero todos los intentos chocaban con un inconveniente insalvable: desde el punto de vista de la Mecánica Clásica, las leyes del movimiento son, en principio, reversibles. Más aún, la Mecánica no objeta la reversibilidad temporal de ciertas transformaciones. Por lo tanto no se podía encontrar una justificación teórica a fenómenos tan sencillos como el efecto Joule – Thomson (expansión adiabática estrangulada de un gas). Si todos los movimientos de las moléculas de un gas son reversibles, ¿por qué un fenómeno espontáneo como la expansión estrangulada de un gas hacia una presión menor (o hacia el vacío) es irreversible?

Todos los intentos de derivar los principios de la Termodinámica a partir de los principios de la Mecánica han fracasado, solo se ha logrado una compatibilización parcial de ambas disciplinas para el caso de sistemas en equilibrio con el auxilio de la Estadística y de dos principios adicionales.

En teoría, si se conocieran simultáneamente las posiciones y velocidades de todas las partículas de un sistema dado, se podría determinar su estado en ese instante y aplicando las leyes de la Mecánica (Clásica y Cuántica) se podría establecer su evolución posterior. Sin embargo, esto es imposible, tanto por el principio de incertidumbre como por la imposibilidad fáctica de establecer simultáneamente las coordenadas termodinámicas de la enorme cantidad de partículas existentes aún en la masa más pequeña de materia detectable con una balanza

Dado lo insalvable de ese problema, para predecir el comportamiento más probable de un conjunto grande de partículas se recurre a métodos estadísticos.

Los métodos que se emplean tratan esencialmente de encontrar la distribución de una cierta cantidad de energía entre un conjunto de N partículas idénticas o entre \aleph sistemas formados cada uno de ellos por conjunto de N partículas idénticas. El primero de estos métodos estadísticos fue desarrollado por Ludwig Boltzmann a partir de los trabajos de John Clerk Maxwell sobre distribución de velocidades moleculares de un gas ideal. El segundo, fue empleado por vez primera por Josiah Williard Gibbs en 1902 su libro *Elementary Principles in Statistical Mechanics*

En 1866 Boltzmann, en un trabajo titulado "*On the mechanical meaning of the second law of thermodynamics*", había intentado "deducir" el Segundo Principio de la Termodinámica a partir de los principios de la Mecánica. Sin embargo, al hacerse pública la famosa carta de Maxwell a Tait en la que analizaba la hipotética forma de violar el Segundo Principio — mediante lo que Lord Kelvin llamaría "el demonio de Maxwell"⁵ — quedó muy impresionado con la conclusión de Maxwell según la cual el Segundo Principio es un enunciado meramente estadístico. Entusiasmado con esa idea desarrolló un método estadístico para estimar la distribución de energías de un sistema formado por N moléculas de un gas ideal. Esas moléculas

tendrán, en general, distintas energías y por lo tanto estarán en distintos "estados". Boltzmann postuló que el número de moléculas en un estado dado es proporcional a $\exp(-\varepsilon_i / k_B T)$ donde ε_i es la energía del estado i y k_B es la constante de Boltzmann, que es la constante universal de los gases R dividida por el Número de Avogadro. La suma de los términos $\exp(-\varepsilon_i / k_B T)$ en todos los estados de energía se conoce como *función de partición*. Estas funciones de partición se utilizan para obtener los valores de las propiedades termodinámicas, por ejemplo, entropía, entalpía y energía libre, función de trabajo. Se pueden calcular funciones de partición para las distintas formas de energía de movimiento de átomos y moléculas. En la práctica la función de partición total de un sistema de moléculas se obtiene evaluando por separado las funciones de partición traslacional, rotacional, vibracional, electrónica y nuclear de las mismas para lo cual se deben disponer los datos necesarios acerca de las moléculas, en particular se requiere conocer la masa, los momentos de inercia, las frecuencias vibracionales y los niveles electrónicos de energía.

El método de Boltzmann, si bien constituyó un avance en su época, tiene una restricción importante: *sólo es aplicable a sistemas en los cuales las partículas no interactúen entre sí*, con lo que virtualmente sólo es aplicable a gases que se comporten idealmente. No es aplicable a sistemas que no consistan en un gran número de constituyentes idénticos con energías "propias". En un sólido la interacción con las partículas vecinas es tan fuerte que es imposible dividir mentalmente la energía entre esas partículas.

El método de Gibbs consiste en una aplicación diferente de los mismos resultados matemáticos del método de Boltzmann y es aplicable, en forma general, a la casi totalidad de los sistemas termodinámicos. Consiste en imaginar mentalmente la existencia de un conjunto enormemente grande de \aleph sistemas similares al sistema en estudio el cual es el promedio estadístico de esos \aleph sistemas.

⁵ Una restricción que impediría que las moléculas de un gas pasasen de un recinto a otro de temperatura menor pero permitía el pasaje inverso, con lo cual en lugar de uniformarse la temperatura de los recintos en contacto, uno se calentase y el otro se enfriase.

1 - 8. Conjuntos y postulados

Las propiedades macroscópicas de los sistemas se suelen clasificar en propiedades “mecánicas” y propiedades “no mecánicas”. Por propiedades “mecánicas” queremos significar, por ejemplo, presión, energía, volumen, número de moléculas, etc., todas las cuales pueden ser definidas en términos puramente mecánicos (cuánticos o clásicos) sin introducir, por ejemplo, el concepto de temperatura. Ejemplos de variables termodinámicas “no mecánicas” son la temperatura, la entropía, la energía libre (de Gibbs o de Helmholtz), el potencial químico, etc.

Consideremos una variable mecánica típica como la presión. Si quisiéramos calcular la presión de un sistema termodinámico a partir de consideraciones moleculares tendríamos que calcular la fuerza por unidad de área ejercida sobre las paredes del sistema teniendo en cuenta los cambios de estado del sistema con el tiempo. La fuerza en sí misma sería una función del tiempo. Por lo tanto, necesitaríamos conocer cual sería tiempo promedio en el que la fuerza ejercida sobre las paredes tiene un determinado valor. Para ello deberíamos tomar un período de tiempo lo suficientemente grande para alisar todas las fluctuaciones. Ese lapso debería ser lo suficientemente grande como para que el promedio temporal de la fuerza sea independiente del valor de la fuerza en el instante inicial τ_0 . Debido al enorme número de partículas presentes en un sistema típico y al hecho que están interactuando unas con otras, tal cálculo hipotético está, por supuesto, completamente fuera del alcance tanto en la Mecánica Cuántica como en la Clásica. El método del conjunto de sistemas de Gibbs obvia estas dificultades sobre la base de aceptar la vigencia de dos postulados. La validez de esos postulados radica en la concordancia entre las conclusiones que de ellos se deducen y los resultados experimentales. Hasta ahora no hay evidencia experimental disponible que arroje dudas sobre la corrección de los postulados de la Termodinámica Estadística.

Antes de establecer los postulados debemos introducir el concepto de un “ensamble” o “conjunto” de sistemas. Un conjunto de sistemas es, simplemente, una colección (mental) de un gran

número \aleph de sistemas, cada uno construido para ser una réplica de un nivel termodinámico (macroscópico) del sistema termodinámico real cuyas propiedades estamos investigando. Por ejemplo, supongamos que el sistema de nuestro interés tiene un volumen V , contiene N moléculas de un componente simple y está inmerso en un gran baño a la temperatura T . Los valores asignados N , V y T son suficientes para determinar el estado termodinámico del sistema. En este caso el conjunto consistiría en \aleph sistemas, todos los cuales están contruidos para duplicar el estado termodinámico (N , V , T) y el ambiente (sistema cerrado inmerso en un baño calorífico) del sistema original. Si bien desde el punto de vista termodinámico todos los sistemas del conjunto son idénticos, desde el nivel molecular no lo son. Esto no es de extrañar, de hecho, hay un número extremadamente grande de estados cuánticos (o clásicos) diferentes que pueden dar como promedio un estado termodinámico dado. Para dar un ejemplo, si el sistema consiste en un miligramo de gas hidrógeno, en él se encuentran unas 3×10^{20} moléculas. Obviamente tres números, por decir los valores de N , V y T son realmente inadecuados para especificar el estado molecular (o microscópico) detallado de un sistema que contiene tantas moléculas.

Debemos notar que cuando usamos el término “estado cuántico” debe entenderse que nos referimos específicamente a estados *energéticos* (por ejemplo, autoestados de energía o estados estacionarios).

En un conjunto construido por replicación de un sistema termodinámico dado en un ambiente dado, y en cualquier instante del tiempo, están representados muchos estados cuánticos diferentes de los distintos sistemas del conjunto. En esos estados cuánticos diferentes, la presión instantánea calculada sería, en general, diferente. El “conjunto promedio” de los valores de la presión es entonces el promedio de los valores instantáneos de las presiones, dando el mismo *peso a cada sistema* del conjunto al calcular el promedio. Un conjunto promedio similar puede ser calculado para cualquier variable mecánica que pueda tener valores diferentes en los distintos sistemas del conjunto.

Establecemos ahora el primer postulado:

El promedio temporal (para un tiempo lo suficientemente grande) de una variable mecánica M del sistema termodinámico real es igual al conjunto promedio de los valores de M , en el límite de $\aleph \rightarrow \infty$ siempre que los sistemas en el conjunto repliquen el estado termodinámico y el ambiente del sistema real en estudio.

En síntesis, este postulado — llamado a veces *hipótesis ergódica* — nos dice que podemos reemplazar un promedio temporal de un sistema real por un promedio instantáneo de un gran número de sistemas “representativos” del sistema real. El primer postulado necesita además alguna información sobre la probabilidad relativa de ocurrencia de diferentes estados cuánticos en los sistemas del conjunto para poder computar realmente el conjunto promedio. Esta información es suministrada a través de un segundo postulado.

Notemos que el conjunto promedio de los valores de M en el límite de $\aleph \rightarrow \infty$ a que nos referimos más arriba debe ser independiente del tiempo. De otro modo, el sistema original que el conjunto “representa” no estaría en equilibrio.

En este capítulo, estableceremos los detalles para los tres entornos más importantes:

- (a) *un sistema aislado* (N , V y E , constantes, donde E es la energía del sistema);
- (b) *un sistema cerrado isotérmico* (N , V y T constantes) y
- (c) *un sistema isotérmico abierto* (N es variable mientras que μ , V y T , donde μ es el potencial químico, son constantes)

(En general escribimos N y μ para el número de partículas, pero se sobreentiende que si el sistema está formado por más de un componente debe reemplazarse N por N_1, N_2, \dots y μ por μ_1, μ_2, \dots)

En los tres casos anteriores, los conjuntos representativos se llaman *microcanónico*, *canónico* y *gran canónico*, respectivamente.

El segundo postulado afirma:

En un conjunto ($\aleph \rightarrow \infty$) representativo de un sistema termodinámicamente aislado, los sistemas del conjunto están distribuidos uniformemente, esto es, con igual probabilidad o frecuencia, sobre los estados cuánticos posibles compatibles con los valores especificados de N , V y E del sistema real.

En otras palabras, cada estado cuántico está representado por el mismo número de sistemas en el conjunto o, si se selecciona al azar un sistema del conjunto, la probabilidad que se lo encuentre en un estado cuántico particular es la misma para todos los estados cuánticos posibles. Una implicación relacionada con este postulado, cuando se lo combina con el primer postulado, es que el sistema simple *aislado* de interés real (que sirve como prototipo para los sistemas del conjunto) pasa, en un período largo de tiempo, igual cantidad de tiempo en cada uno de los estados cuánticos disponibles. Este segundo postulado se llama usualmente “*principio de probabilidades iguales a priori*”.

El valor de E a que hace referencia el segundo postulado debe ser uno de los niveles de energía del sistema mecánico-cuántico definido por N y V . Dado que N es extremadamente grande, los niveles de energía para tales sistemas deben estar tan próximos que prácticamente son continuos y más aún, cada uno de esos niveles tendrá una degeneración extremadamente alta. En general, vamos a denotar con $\Omega(N, V, E)$ el número de estados cuánticos asociados con el nivel de energía E de un sistema mecánico-cuántico definido por N y V . Así el “número de estado cuánticos posibles” que indica el segundo postulado es Ω .

Se podrá argumentar que desde el punto de vista operacional E no se puede conocer con precisión sino que hay cierta indeterminación ΔE en el valor de E . Para todos los propósitos termodinámicos, esta complicación es completamente irrelevante. Por eso, en aras de la simplicidad, la ignoraremos.

A partir de los dos postulados anteriores se pueden derivar las propiedades esenciales de los conjuntos canónico y gran canónico.

1 -9. El factor de Boltzmann

Presentaremos ahora una manera sencilla (y aproximada) de llegar al factor de Boltzmann sobre la base de la energía de un *conjunto microcanónico*. Como vimos en la sección anterior tal conjunto se caracteriza por estar formado por un elevado número \aleph de sistemas idénticos aislados. En el sistema aislado real E , N y V son constantes. Cada uno de los sistemas del conjunto replica el estado termodinámico y el ambiente del sistema real en estudio.

De acuerdo con el primer postulado, el promedio temporal (para un tiempo lo suficientemente grande) de la energía E del sistema termodinámico real es igual al conjunto promedio de E . Esto significa que si E es la energía del sistema real, su valor será igual al promedio de las energías $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$ de los sistemas que forman el conjunto (siempre que el número de sistemas sea suficientemente grande). Si $n_1, n_2, n_3, \dots, n_j, \dots$ son los números de sistemas que forman el conjunto que tienen las respectivas energías $E_1, E_2, \dots, E_j \dots$ tendremos

$$n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_j + \dots = \sum n_i = \aleph$$

y

$$\frac{n_1 E_1 + n_2 E_2 + n_3 E_3 + \dots + n_j E_j + \dots}{\aleph} = \frac{\sum n_i E_i}{\aleph} = E$$

A su vez, la energía E_i de cualquiera de los sistemas del conjunto microcanónico es el resultado de la suma de las energías de los átomos, moléculas o iones individuales que lo forman. La energía de cada una de estas partículas está cuantificada y los autovalores (discretos) de la misma se pueden calcular a partir de la Mecánica Cuántica.

Cada sistema del conjunto tiene uno de los valores de la energía. Para encontrar la distribución de la energía aceptamos que:

La probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_i es $P_i = n_i/\aleph$. Esa probabilidad depende de la energía E_i ; por consiguiente,

$$P_i = f(E_i) \quad (1 - 66)$$

Asimismo la probabilidad de encontrar un sistema con la energía E_j es

$$P_j = f(E_j) \quad (1 - 67)$$

Supongamos que escogemos dos sistemas del conjunto; la probabilidad P_{ij} de que un sistema tenga energía E_i y que el otro tenga energía E_j es el producto de las probabilidades individuales.

$$P_{ij} = P_i P_j = f(E_i) f(E_j) \quad (1 - 68)$$

Supongamos que apareamos sistemas al azar para formar $\aleph/2$ pares de sistemas. La probabilidad de que un par tenga energía $E_i + E_j$ es también P_{ij} y debe ser la misma función de la energía para la pareja que el P_{ij} es del sistema individual; P_{ij} diferirá, como máximo, en una constante multiplicativa B , ya que el número total de sistemas implicados es diferente. Por lo tanto

$$P_{ij} = B f(E_i + E_j) \quad (1 - 69)$$

Combinando esto con el resultado expresado por la ecuación (1 - 68) obtenemos la ecuación funcional

$$f(E_i) f(E_j) = B f(E_i + E_j) \quad (1 - 70)$$

La ecuación (1 - 70) se satisface si $f(E_i)$ tiene la forma

$$f(E_i) = B e^{-\beta E_i} \quad (1 - 71)$$

En esta ecuación β es una constante positiva y el signo negativo del exponencial se escoge a fin de evitar una probabilidad infinita de encontrar sistemas con energía infinita. La constante β debería ser la misma para todos los sistemas del conjunto, de otra manera no se satisfaría la relación funcional (1 - 70). Si bien los sistemas tienen energías diferentes, el hecho que se encuentren en equilibrio indica que están todos a la misma temperatura. La temperatura es una propiedad "no mecánica" común a todos los sistemas. Como β es una propiedad mecánica común a todos los sistemas establecemos la siguiente correspondencia.

$$\beta \leftrightarrow 1 / k_B T \quad (1 - 72) \quad \text{como } n_i/\mathfrak{N} = P_i \text{ esto resulta}$$

k_B recibe el nombre de *constante de Boltzmann*⁶.

Notemos que en la (1 - 72) no hemos empleado el signo igual. El signo que figura en la misma nos dice que hemos establecido una correspondencia (arbitraria) entre dos propiedades de un sistema, una mecánica y otra “no mecánica”

Finalmente, la probabilidad es

$$P_i = B e^{-E_i/k_B T} \quad (1 - 73)$$

La constante B se determina mediante la condición de que la suma de las probabilidades de todos los estados posibles de energía es la unidad.

$$\sum P_i = 1 \quad (1 - 74)$$

Por lo tanto

$$B \sum e^{-E_i/k_B T} = 1 \quad (1 - 75)$$

La sumatoria de la (1 - 75) se denomina *función de partición*, o *suma de estados* y se representa por el símbolo Q .

$Q = \sum e^{-E_i/k_B T}$	(1 - 76)
---------------------------	----------

En consecuencia $B = 1/Q$ y

$$P_i = \frac{e^{-E_i/k_B T}}{Q} \quad (1 - 77)$$

Conociendo la probabilidad de encontrar al sistema con energía E_i se puede calcular la energía termodinámica U del sistema que es el promedio de la energía del conjunto.

$$U = \langle E \rangle = \frac{\sum_i n_i E_i}{N}$$

$$U = \sum_i P_i E_i \quad (1 - 78)$$

Por el mismo razonamiento, cualquier propiedad $Y(E_i)$ de un sistema que sea función de la energía tiene un promedio $\langle Y \rangle$ dado por

$$\langle Y \rangle = \sum P_i Y(E_i) \quad (1 - 79)$$

El argumento supone que las probabilidades de elegir un sistema con energía E_i y otro con energía E_j son independientes. La independencia de las probabilidades implica que la distribución es aleatoria.

1 -6. Conjunto canónico

En un conjunto canónico, el sistema real — que no es aislado sino cerrado — tiene un volumen fijo V , un número fijo N de moléculas (que haremos N_1, N_2, \dots si el sistema es multicomponente) y está inmerso en una gran fuente de calor a la temperatura T . La fuente de calor se supone “muy grande” para que sea consistente con el uso que haremos más adelante del límite $\mathfrak{N} \rightarrow \infty$. Nuestro primer objetivo es establecer el método necesario para calcular los valores medios de las variables mecánicas del sistema, tales como energía y presión. En vista del primer postulado, esto significa que necesitamos poder calcular el *conjunto promedio* de tales variables. Esto a su vez, se puede hacer si conocemos el valor de la variable particular en cuestión en un dado estado cuántico y la fracción del conjunto de sistemas que están en ese estado cuántico. Notemos que debido a que en este caso el sistema termodinámico no está aislado sino que está en contacto con una fuente de calor, la energía del sistema puede fluctuar, por lo tanto, deberán ajustarse los valores de los estados cuánticos pertenecientes a los distintos niveles de energía E_i .

⁶ El valor numérico de k_B ($= R/N_A$) se puede obtener a partir de la distribución de velocidades moleculares de un gas monoatómico ideal desarrollada por Maxwell

Dado que en un determinado estado cuántico las variables mecánicas tienen valores bien definidos (de hecho se puede usar esta propiedad como definición de “variable mecánica”), la tarea que queda es determinar la fracción de sistemas en el conjunto que tienen un estado cuántico dado (o la probabilidad de que un sistema del conjunto elegido arbitrariamente se encuentre en un estado cuántico determinado). Este es el problema que consideraremos ahora.

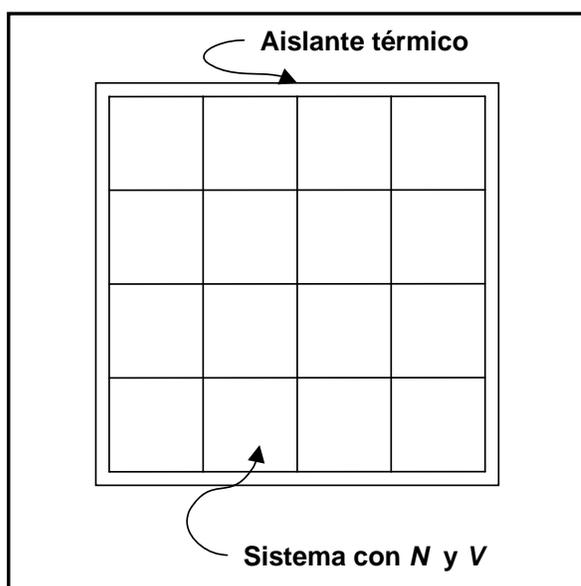


Figura 1 - 7. Conjunto canónico de \aleph sistemas cada uno con N y V .

Como hemos establecido que el sistema experimental se encuentra inmerso en un gran reservorio de calor a la temperatura T , cada sistema del conjunto representativo del real debe encontrarse también en un gran reservorio de calor a la temperatura T . Específicamente contemplemos la siguiente disposición que satisface este requerimiento. Imaginemos \aleph sistemas macroscópicos como los de nuestro conjunto cada uno de ellos con N y V (duplicando los valores del sistema experimental) agrupados juntos en un entramado (Figura 1 - 7). Las paredes entre los diferentes sistemas del conjunto son conductoras del calor pero impermeables a las partículas. Para establecer la temperatura T imaginamos que el grupo entero de sistemas (es decir, el conjunto) está inmerso en un gran reservorio de calor a la temperatura T . Después que se alcanza el equilibrio se coloca un ais-

lante térmico en las paredes exteriores del conjunto (representado esquemáticamente en la Figura 1 - 7 por la doble línea) y el conjunto es sacado de la fuente térmica. Todo el conjunto es ahora un sistema *aislado* de volumen $\aleph V$, de $\aleph N$ partículas y una energía total que simbolizaremos con E_t (t = total). Observemos que cada sistema del conjunto está inmerso en una gran fuente térmica a la temperatura T , como se requiere para que el conjunto sea representativo del sistema termodinámico original. De esta manera, los restantes $\aleph - 1$ sistemas del conjunto sirven como fuente térmica para cualquier sistema seleccionado.

Como el conjunto en sí mismo es un sistema aislado *podemos aplicar el segundo postulado a todo el conjunto*. Así, el conjunto canónico completo mostrado en la Fig. 1 - 7, es estimado ahora como un sistema termodinámico caracterizado por las variables $\aleph V$, $\aleph N$ y E_t . Nos referiremos a este sistema como un “supersistema” a fin de evitar confundirlo con el sistema cerrado isotérmico original. El segundo postulado nos dice entonces que cada estado cuántico posible de este supersistema es igualmente probable y, por consiguiente, debe dársele igual peso en los cálculos de los valores promedio que nos interesen.

Volvamos ahora a un sistema individual del conjunto canónico. Como sistema mecánico-cuántico está caracterizado por N y V . Hagamos una lista de todos los valores de las energías posibles en orden creciente de autovalores de energía $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Aquí, por conveniencia, ponemos en la lista cada estado en forma separada, de modo que cuando ocurre degeneración algunos valores sucesivos E_j tendrán el mismo valor numérico.

Como cada sistema en el conjunto canónico tiene los mismos N y V , todos los sistemas tienen el mismo conjunto de estados de energía, representados por $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$. Supongamos ahora que observamos simultáneamente los estados de energía de cada sistema en el conjunto y contamos el número de sistemas encontrados en cada uno de los estados listados. Llamemos n_1 al número de sistemas encontrados en el estado E_1, \dots, n_j en el estado E_j , etc. El conjunto de los números $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ es una “distribución”. Por supuesto, será posible observar muchas distribu-

ciones, pero obviamente todas tienen que satisfacer las relaciones

$$\sum_j n_j = \mathfrak{N} \quad (1 - 80)$$

$$\sum_j n_j E_j = E_t \quad (1 - 81)$$

Al disponer en un cierto orden a los sistemas individuales (de tamaño macroscópico) en el supersistema (conjunto canónico) los hemos “individualizado”. Entonces, el estado energético de todo el supersistema puede ser completamente especificado si indicamos los estados de energía de cada uno de los sistemas que lo forman (por ejemplo, $E_1, E_2, \dots, E_j, \dots$).

Para dar un ejemplo simple, supongamos que hemos formado el supersistema mediante cuatro sistemas A, B, C y D ($\mathfrak{N} = 4$) y que los estados posibles de energía para cada sistema sean E_1, E_2 y E_3 . Entonces uno de los posibles estados de energía del supersistema podría ser:

A	B	C	D
E_2	E_3	E_2	E_1

Por supuesto que (por la ecuación 1 - 81)

$$E_1 + 2 E_2 + E_3 = E_t$$

Aquí $n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1$. Realmente, hay en el supersistema 12 estados posibles consistentes con esta distribución. Tres de ellas son

A	B	C	D
E_2	E_2	E_3	E_1
E_2	E_3	E_2	E_1
E_3	E_2	E_2	E_1

Pero hay cuatro conjuntos de este tipo, correspondientes a las cuatro posibles asignaciones de E_1 (E_1 en A, en B, en C y en D). En general el número de estados del supersistema $\Omega_t(n)$ compatible con una dada distribución $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ está dado por la conocida fórmula combinatoria

$$\Omega_t(n) = \frac{(n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots)!}{n_1! n_2! \dots n_j! \dots} = \frac{\mathfrak{N}!}{\prod_j n_j!} \quad (1 - 82)$$

Estamos intentando encontrar la probabilidad de observar un estado cuántico determinado (por ejemplo E_j) en un sistema elegido del conjunto canónico (o la fracción de sistemas de ese conjunto que tienen el estado E_j). Para una distribución particular $n_1, n_2, \dots, n_j, \dots$ esta probabilidad o fracción es, para el estado E_j n_j / \mathfrak{N} . Pero en general hay muchas distribuciones posibles para N, V, \mathfrak{N} y E_j . Lo que necesitamos es la probabilidad general, esto es un valor promedio de n_j / \mathfrak{N} para esas distribuciones basado sobre la asignación de igual peso a cada estado del supersistema. La asignación de igual peso a los estados del supersistema implica inmediatamente que el peso asignado a cada distribución, al calcular el promedio sobre diferentes distribuciones, debe ser proporcional a $\Omega_t(n)$ para esa distribución.

Consideremos ahora el ejemplo numérico anterior y supongamos además que hay sólo dos distribuciones que satisfacen la condición de las ecuaciones (1 - 80) y (1 - 81), a saber

$$n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1,$$

$$\Omega_t(n) = \frac{(1+2+1)!}{1!2!1!} = 12$$

$$n_1 = 2, n_2 = 0, n_3 = 2,$$

$$\Omega_t(n) = \frac{(2+0+2)!}{2!0!2!} = 6$$

La probabilidad de observar E_3 en la primera distribución es $3/12 = \frac{1}{4}$ y en la segunda distribución es $3/6 = \frac{1}{2}$, mientras que la probabilidad general es $\frac{1}{3}$

$$\bar{n} = \frac{1 \times 12 + 2 \times 6}{12 + 6} = \frac{4}{3}, \quad \bar{n} = \frac{1}{\mathfrak{N}} = \frac{1}{3}$$

En general la probabilidad requerida para observar un estado cuántico dado E_j en un sistema arbitrario del conjunto canónico es

$$P_j = \frac{\bar{n}_j}{\aleph} = \frac{1}{\aleph} \frac{\sum_n \Omega_t(n) n_j(n)}{\sum_n \Omega_t(n)} \quad (1 - 83)$$

donde $n_j(n)$ es el valor de n_j en la distribución n . La sumatoria es sobre todas las distribuciones que satisfacen las ecuaciones (1 - 80) y (1 - 81). Por supuesto, por definición, $\sum_j P_j = 1$.

Un cálculo directo de la suma de la (1 - 82) cuando \aleph es muy grande es imposible. Sin embargo al ser \aleph muy grande, se puede demostrar⁷ que sólo el término máximo contribuye efectivamente a la suma. En consecuencia se puede tomar para Ω el término mayor en lugar de la suma, con lo que el problema se reduce a calcular el valor máximo de la función

$$\Omega_t(n) = \frac{\aleph!}{\prod_j n_j!}$$

Por comodidad operatoria, haremos los cálculos utilizando $\ln \Omega_t$ que por ser función monótona de Ω_t , tendrá sus máximos coincidentes con los de esta:

$$\ln \Omega_t(n) = \ln \aleph! - \sum_j \ln n_j!$$

Dado que \aleph es muy grande, podemos utilizar la aproximación de Stirling para el cálculo de factoriales

$$\ln \aleph! \cong \aleph (\ln \aleph - 1)$$

y

$$\ln \Omega_t(n) \cong \aleph \ln \aleph - \aleph - \sum_j n_j \ln n_j + \sum_j n_j$$

y como

$$\sum_j n_j = \aleph$$

$$\ln \Omega_t(n) \cong \aleph \ln \aleph - \sum_j n_j \ln n_j$$

como la probabilidad $P_j = n_j/\aleph$ podemos escribir

$$\begin{aligned} \ln \Omega_t(n) &\cong \aleph \ln \aleph - \aleph \sum_j \frac{n_j}{\aleph} \ln n_j = \\ &= \aleph \ln \aleph - \aleph \sum_j P_j \ln (\aleph P_j) \end{aligned}$$

Desarrollando $\ln (\aleph P_j)$ y sabiendo que $\sum_j P_j = 1$

$$\ln \Omega_t(n) = - \aleph \sum_j P_j \ln P_j$$

Esta expresión vincula el número de estados del supersistema formado por \aleph sistemas réplicas del sistema cerrado real con el estado cuántico más probable y de acuerdo con la (1 - 81) debe ser proporcional a la energía media del supersistema. Por lo tanto podemos escribir

$$- \aleph \sum_j P_j \ln P_j \propto \bar{E}_t \quad (1 - 84)$$

Tendremos que postular una constante de proporcionalidad para transformar la (1 - 84) en una igualdad. Observamos que si bien los sistemas que forman el supersistema tienen distintos valores de energía, se encuentran todos a la misma temperatura T . Siendo T una propiedad “no mecánica” común a todos que se mantiene constante elegimos como constante de proporcionalidad a la propiedad mecánica β dada por la (1 - 72) y

$$\begin{aligned} \ln \Omega_t(n) &= - \aleph \sum_j P_j \ln P_j = \beta \bar{E}_t \\ &= \frac{\bar{E}_t}{k_B T} \end{aligned} \quad (1 - 85)$$

⁷ Esta demostración no es inmediata. Su desarrollo puede verse en **Rushbrooke, G.S.**, *Introduction To Statistical Mechanics*. Oxford Univ. Press (1960). Pág. 334 al 347

Haciendo $\bar{E}_t / T = S_t$ y reordenando

$$S_i = k_B \ln \Omega_i(n)$$

El valor de la propiedad S del sistema se obtiene dividiendo S_i/\mathfrak{N}

$$S = k_B \ln \Omega(n) \quad (1 - 86)$$

donde hemos reemplazado el número de estados del supersistema $\Omega_t(n)$ por el número de estados del sistema $\Omega(n)$

La función S se llama *entropía lógica* o *entropía matemática* del sistema en estudio. Tiene las mismas dimensiones que la entropía termodinámica y los resultados experimentales muestran total coincidencia entre los valores numéricos correspondientes a las variaciones de ambas entropías. Debido a ello se las suele identificar bajo el nombre genérico de *entropía*.

Mientras que la entropía termodinámica se define por $dS = (\delta q/T)_{rev}$, por lo que sólo se pueden establecer variaciones de esa función, la entropía lógica al definirse por la (1 - 86) permite establecer valores absolutos de la misma. Tales valores se estiman hoy en día a partir de medidas espectroscópicas que reflejan los estados cuánticos de las partículas constituyentes de los sistemas.

Otra manera de expresar la entropía lógica en función de la probabilidad de encontrar al sistema en un estado de energía E_i para el cual la probabilidad es P_i , se obtiene combinando la (1 - 86) con la (1 - 85) para un solo sistema

$$S = -k_B \sum_i P_i \ln P_i \quad (1 - 87)$$

1 -7. Funciones termodinámicas en términos de la función de partición

Al derivar la (1 - 76) respecto de la temperatura a volumen constante⁸

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{k_B T^2} \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T}$$

de donde

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \sum_i E_i e^{-E_i/k_B T} \quad (1 - 88)$$

Observamos que, de la ecuación (1 - 77)

$$e^{-E_i/k_B T} = Q P_i$$

Por consiguiente

$$k_B T^2 \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \sum_i E_i Q P_i = Q \sum_i E_i P_i \quad (1 - 89)$$

De acuerdo con la (1 - 78) la sumatoria de la (1 - 89) es la energía interna U . Encontramos entonces que

$$U = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \quad (1 - 90)$$

La (1 - 90) establece la relación entre la energía interna del sistema y la función de partición.

Para encontrar la relación entre la entropía y la función de partición, tomamos logaritmos en la (1 - 76)

$$\ln P_i = -\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q$$

Reemplazando esta expresión en la ecuación (1 - 87)

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_i P_i \left[-\frac{E_i}{k_B T} - \ln Q \right] = \\ &= -k_B \left[-\frac{1}{k_B T} \sum_i P_i E_i - \ln Q \sum_i P_i \right] \end{aligned}$$

como $\sum_i P_i = 1$ y $\sum_i P_i E_i = U$

⁸ Si bien los valores E_i de las energías que se obtienen a partir de la ecuación de Schrödinger son independientes de la temperatura, pueden serlo del volumen

$$S = \frac{U}{T} + k_B \ln Q$$

$$S_{indis} = k_B N \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + \ln q - \ln N + 1 \right]$$

Combinando este resultado con la (1 - 90)

$$S = \frac{k_B T}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V + k_B \ln Q$$

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right] \quad (1 - 91)$$

Problema 1.2.

Dos sistemas son idénticos en todos sus aspectos excepto que en uno de ellos las moléculas son distinguibles y en el otro no lo son. Calcule la diferencia entre sus entropías molares.

Solución

La expresión de la entropía en términos de la función de partición es

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

para moléculas distinguibles

$$\ln Q = N \ln q$$

y

$$S_{dis} = k_B N \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V + \ln q \right]$$

Para moléculas indistinguibles

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N$$

y

Por lo tanto

$$S_{dis} - S_{indis} = N k_B (\ln N + 1)$$

Para 1 mol $N = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ y $k_B = 1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ de donde

$$N k_B = 8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{dis} - S_{indis} = 8,3145 [(\ln 6,022 \times 10^{23}) - 1] \\ = 446,9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La capacidad calorífica a volumen constante de un sistema es

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

Derivando la (1 -90) respecto de la temperatura a volumen constante

$$C_V = k_B T \left[T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (1 - 92)$$

La función de trabajo está definida por $A = U - TS$ luego, a partir de la (1 - 90) y la (1 - 91)

$$A = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V - \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V + k_B T \ln Q$$

$$A = -k_B T \ln Q \quad (1 - 93)$$

La expresión del Primer Principio para una transformación infinitesimal, reversible en la que no hay trabajo útil es

$$dU = TdS - pdV$$

Si, además, la transformación es isotérmica

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

y

$$\begin{aligned} p &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \\ &= T \left[\frac{k_B T}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} + k_B \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \right] - \frac{k_B T^2}{Q} \frac{\partial^2 Q}{\partial T \partial V} \\ p &= k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \end{aligned} \quad (1 - 94)$$

La función de estado entalpía está definida por $H = U + pV$. Por lo tanto, a partir de la (1 - 90) y la (1 - 94)

$$H = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V + k_B T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T$$

O sea

$$H = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \right] \quad (1 - 95)$$

La función de estado energía libre está definida por $G = H - TS$. Por lo tanto, a partir de la (1 - 95) y la (1 - 91)

$$\begin{aligned} G &= k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \right] - \\ &\quad - k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + \ln Q \right] \\ G &= k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T - \ln Q \right] \end{aligned} \quad (1 - 96)$$

Las ecuaciones (1 - 90) a (1 - 96) vinculan las propiedades termodinámicas con la función de partición Q . Esta última está relacionada con los niveles energéticos del sistema. A su vez, los niveles energéticos del sistema están relacionados con los niveles de energía de las partículas (átomos, iones o moléculas) que forman el sistema. En consecuencia, si encontramos las expresiones que den la función de partición en función de las energías de las moléculas habremos encontrado el nexo entre las propiedades macroscópicas del sistema y sus propiedades moleculares.

Problema 1.3

Utilizando la función de partición, establecer expresiones para S , A y G para un gas monoatómico en función de M , V y T . Calcúlense estas funciones para un mol de argón a 1 atm y 298,15 K y a 1 atm y 1000 K.

Solución:

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V + \ln Q \right]$$

Como para el gas ideal monoatómico

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N$$

que se puede reordenar

$$\begin{aligned} \ln Q &= N \frac{3}{2} \ln T + N \ln V + \frac{3}{2} N \ln m + \\ &\quad + \frac{3}{2} N \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - N \ln N + N \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \frac{N}{T} \quad \text{y} \quad T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_V = \frac{3N}{2}$$

y

$$S = k_B N \left(\frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln m + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - \ln N + 1 \right) + \frac{3}{2} k_B N$$

Como se trata de 1 mol de argón $N = N_A$; $k_B N_A = R$ y $V = RT/p$ y $m = M/N_A$

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \frac{3}{2} \ln T + \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} - \ln N_A + 1 + \frac{3}{2} \\ &= \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{M}{N_A} + \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} + \frac{5}{2} \end{aligned}$$

Como la masa de una molécula de argón será el cociente entre la su masa molar (M) y el número de Avogadro

$$\frac{S}{R} = \frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{N_A h^2} + \frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

$$\frac{3}{2} \ln \frac{2\pi k_B}{h^2} = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2 \times 3,1416 \times 1,3806 \times 10^{-23}}{6,022 \times 10^{23} \times [6,62 \times 10^{-34}]^2} \right) = 70,86$$

$$70,86 + 2,5 = 73,36$$

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln M + \frac{3}{2} \ln T + \ln V$$

La función de trabajo A es

$$A = -k_B T \ln Q$$

Como

$$S = k_B \left[T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V + \ln Q \right]$$

es

$$\ln Q = \frac{S}{k_B} - T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{S}{k_B} - \frac{3N}{2}$$

$$A = -k_B T \left[\frac{S}{k_B} - \frac{3N}{2} \right] = \frac{3}{2} k_B N T - S T$$

$$\frac{A}{N k_B T} = \frac{3}{2} - \frac{S}{N k_B T}$$

Siendo

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T = \frac{N}{V}$$

es

$$G = k_B N T - k_B N \ln Q = A + k_B N T$$

Para 1 mol de argón ($M = 39,948$) a $298,15$ K y 101325 Pa y siendo $V = RT/p$

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= 73,36 + \frac{3}{2} \ln 39,948 + \frac{3}{2} \ln 298,15 + \\ &+ \ln \frac{8,314 \times 298,15}{101325} \end{aligned}$$

$$S = 83,738 \times 8,314 \text{ J/K mol} = 696,2 \text{ J/K mol}$$

Para 1 mol de argón a $298,15$ y 1 atm, la función de trabajo A

$$\begin{aligned} \frac{A}{R} &= T \left(\frac{3}{2} - \frac{S}{R} \right) = 298,15 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{83,738}{8,314} \right) \\ &= -2555 \end{aligned}$$

$$A = -2555 \times 8,314 \text{ J/K mol} = -21,242 \text{ kJ/K mol}$$

$$G = A + RT = -21242 \frac{J}{mol} + 8,314 \frac{J}{mol K} \times 298,15 K$$

$$= -18,76 \frac{kJ}{mol}$$

Para un mol de argón a 1000 K y 1 atm

$$\frac{S}{R} = 73,36 + \frac{3}{2} \ln 39,948 + \frac{3}{2} \ln 1000 + \ln \frac{8,314 \times 1000}{101325}$$

$$= 86,753$$

$$S = 86,753 \times 8,314 J/K mol = 721,26 J/K mol$$

$$\frac{A}{R} = T \left(\frac{3}{2} - \frac{S}{R} \right) = 1000 \times \left(\frac{3}{2} - \frac{86,753}{8,314} \right) = -8935$$

$$A = -8935 \times 8,314 J/K mol = -74,285 kJ/K mol$$

$$G = A + RT = -74285 \frac{J}{mol} + 8,314 \frac{J}{mol K} \times 1000 K$$

$$= -65,972 \frac{kJ}{mol}$$

1 -9. Función de partición molecular

Supongamos que nuestro sistema en estudio está formado por un número N de partículas y que en un instante dado su energía sea E_i . Esta energía será la resultante de sumar las energías individuales de todas las partículas $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_N$ más la energía debida a la interacción entre ellas, que podemos denotar con W . De este modo podemos escribir

$$E_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N + W \quad (1 - 97)$$

Las interacciones entre las partículas podrán ser de cualquier intensidad e inclusive, como en el caso del gas ideal, nulas. Se puede demostrar que para un sistema de N partículas indistinguibles

que no interaccionen entre sí, la relación entre la función de partición del sistema y la función de partición de las partículas es

$$Q = \frac{1}{N!} q^N \quad (1 - 98)$$

en la que la función de partición de las partículas q es

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (1 - 99)$$

En esta última sumatoria están incluidos todos los estados cuánticos de las partículas. Se la denomina, en general, *función de partición molecular*. Para explicitar que puede haber g_i estados cuánticos degenerados, la (1 -99) se suele escribir

$$q = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i / k_B T} \quad (1 - 100)$$

Tomando logaritmos en la (1 - 98)

$$\ln Q = - \ln N! + N \ln q$$

Aplicando la aproximación de Stirling

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

$$\ln Q = N \ln q - N \ln N + N \quad (1 - 101)$$

Esta es la relación que vincula a Q con q . Reemplazando $\ln Q$ por su equivalente (1 - 101) en las ecuaciones (1 - 90) a (1 - 96) se obtienen todas las propiedades termodinámicas macroscópicas de un sistema en función de la distribución de las energías de las partículas que lo forman.

1 - 10. Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal

Un caso sencillo de vinculación de una propiedad macroscópica de un sistema con la función

de partición molecular lo constituye el potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal

El potencial químico de un componente i en cualquier mezcla se define como

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,N}$$

Expresión en la que n_i es el número de moles del componente i en la mezcla. Se puede demostrar que para gases ideales $dG_{p,T} = dA_{V,T}$. En consecuencia, para una mezcla gaseosa ideal podemos escribir

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,N}$$

El número de moles n_i está dado por la relación entre el número de moléculas del componente N_i y el número de Avogadro N_0 , $n_i = N_i/N_0$. Luego

$$\mu_i = N_0 \left(\frac{\partial A}{\partial N_i} \right)_{V,T,N}$$

Consideremos una mezcla gaseosa ideal formada por N_A moléculas del componente A y N_B moléculas del componente B . En este caso, la función de partición Q del sistema de la (1 -98) deberá escribirse

$$Q = \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B}}{N_A! N_B!}$$

y

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - \ln N_A! - \ln N_B!$$

Aplicando la aproximación de Stirling, $\ln N! \approx N \ln N - N$

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B - N_A \ln N_A + N_A - N_B \ln N_B + N_B$$

Derivando respecto a N_A a V , T y N constantes

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = \ln q_A - \ln N_A - 1 + 1 = \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right)$$

$$\begin{aligned} \mu_A &= N_0 \left(\frac{\partial A}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = -N_0 k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{V,T,N} = \\ &= -N_0 k_B T \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right) \end{aligned}$$

y como $N_0 k_B = R$, la constante universal de los gases

$$\mu_A = -RT \ln \left(\frac{q_A}{N_A} \right) \quad (1 - 102)$$

Esta ecuación vincula el potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa ideal con la función de partición por molécula.

1 -11. La función de partición de un gas monoatómico

En esta sección trataremos de explicitar la función de partición para un gas monoatómico. Este es el caso más sencillo debido a que, si despreciamos los efectos del campo gravitatorio, y de la interacción entre las partículas⁹, las moléculas monoatómicas poseen únicamente energía traslacional, electrónica y nuclear. Siendo los núcleos altamente estables, la energía nuclear es despreciable frente a la electrónica. La contribución de esta última a las propiedades del sistema es solo importante en las condiciones próximas a la ionización. De modo que si el gas se encuentra lejos de estas condiciones podemos considerar que los átomos del mismo solo poseen energía de traslación. Si llamamos ϵ_t a la energía de traslación de un átomo podemos escribirla en función de las energías de cada componente del movimiento

⁹ Es decir, si el gas se comporta idealmente.

$$\varepsilon_t = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$$

Dado que estas energías son aditivas, la función de partición traslacional q_t puede expresarse como un producto de tres factores:

$$q_t = q_x q_y q_z \quad (1 - 103)$$

Podemos considerar que cada átomo gaseoso en el recinto que lo contiene se comporta como una partícula en una caja. Para simplificar el razonamiento supondremos que el átomo se mueve únicamente en una dirección x pudiendo recorrer, en esa dirección, todo el ancho de la caja, que identificaremos con L_x . Tal como se demuestra al tratar el problema de la partícula en una caja, los distintos valores de energía que puede tener el átomo en esas condiciones están dados por

$$\varepsilon_x = \frac{n^2 h^2}{8mL_x^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (1 - 104)$$

También hemos visto que a medida que aumenta el tamaño de la caja el espaciamiento entre los niveles de energía se va achicando hasta que se hace imposible distinguirlos mediante los métodos de observación usuales. Por ello escogemos un nuevo conjunto de niveles de energía, los separaremos en bandas de ancho $d\varepsilon$ y consideraremos que todos los g_i niveles de energía comprendidos entre ε_i y $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ tienen todos la misma energía ε_i . Esto es, ese nivel de energía tiene una degeneración g_i . Sobre esta base, y de acuerdo con la ecuación (1 - 100), podemos escribir

$$q_x = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \quad (1 - 105)$$

Para calcular g_i debemos calcular el espaciamiento entre dos niveles consecutivos mediante la (1 - 104)

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] \frac{h^2}{8mL_x^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL_x^2}$$

Si n es muy grande, entonces $2n+1 \approx 2n$. De la (1 - 104) tenemos

$$n^2 = \frac{4L_x^2}{h^2} \times 2m\varepsilon$$

y

$$2n = \frac{8L_x}{h} \left(\frac{m\varepsilon}{2} \right)^{1/2}$$

Por lo tanto

$$\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n \approx \frac{8L_x}{h} \left(\frac{m\varepsilon}{2} \right)^{1/2} \frac{h^2}{8mL_x^2} = \frac{h}{L_x} \left(\frac{\varepsilon}{2m} \right)^{1/2}$$

El número de estados de energía degenerados g_i que se encuentran en un intervalo de energía $d\varepsilon$ se obtiene dividiendo el intervalo $d\varepsilon$ por el espaciamiento entre los niveles $\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n$

$$g = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon_{n+1} - \varepsilon_n} = \frac{L_x}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} d\varepsilon$$

Reemplazando el valor de g en la función de partición y cambiando la sumatoria por la integral por los valores de ε entre 0 e ∞ en la ecuación (1 - 105)

$$q_x = \int_0^\infty \frac{L_x}{h} \left(\frac{2m}{\varepsilon} \right)^{1/2} e^{-\varepsilon/k_B T} d\varepsilon \quad (1 - 106)$$

Haciendo $y^2 = \varepsilon/k_B T$ resulta $d\varepsilon = 2k_B T y dy$. Reemplazando este valor en la (1 - 106)

$$q_x = \frac{2L_x}{h} (2mk_B T)^{1/2} \int_0^\infty e^{-y^2} dy$$

De la tabla de integrales se obtiene que

$$\int_0^\infty e^{-y^2} dy = \frac{1}{2} \pi^{1/2}$$

De aquí encontramos que

$$q_x = \frac{L_x}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2}$$

De manera análoga, si las dimensiones de la caja en las direcciones y y z son L_y y L_z

$$q_y = \frac{L_y}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad q_z = \frac{L_z}{h} (2\pi m k_B T)^{1/2} \quad y$$

De acuerdo con la (1 - 103) la función de partición traslacional q_t será el producto de las funciones en las tres direcciones y como $L_x L_y L_z = V$, el volumen de la caja

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1 - 107)$$

Hemos visto que la (1 - 101) es la relación que vincula a Q con q . Podemos ahora explicitarla reemplazando en ella q_t por su equivalente de la (1 - 107)

$$\ln Q = N \ln q_t - N \ln N + N$$

$$\ln Q = N \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V - N \ln N + N \quad (1 - 108)$$

Las ecuaciones (1 - 90) a (1 - 96) vinculan las propiedades termodinámicas con la función de partición Q . De modo que combinando cualquiera de ellas con la (1 - 108) obtenemos los valores de las propiedades termodinámicas macroscópicas de un gas ideal monoatómico en función de las propiedades moleculares del mismo. A modo de ejemplo, calculemos la energía interna de N moléculas de gas ideal monoatómico.

La energía interna vendrá dada por

$$U = \frac{k_B T^2}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V \quad (1 - 90)$$

$$= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

Derivando la (1 - 108) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V = \frac{3N}{2T} \quad (1 - 109)$$

$$U = \frac{3}{2} k_B N T$$

Si en particular, la cantidad de gas ideal es un mol, el número de moléculas es el número de Avogadro, cuyo producto por k_B es la constante R y la energía interna molar es

$$U^M = \frac{3}{2} R T \quad (1 - 110)$$

Valor que coincide con el encontrado, mediante la teoría cinética del gas ideal monoatómico, para la energía cinética media de dicho gas.

$$\bar{E} = \frac{3}{2} R T \quad (1 - 19)$$

La capacidad calorífica a volumen constante del gas ideal monoatómico es

$$C_V = k_B T \left[T \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V + 2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V \right] \quad (1 - 92)$$

A partir del resultado de la (1 - 109)

$$\left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_V = -\frac{3}{2} \frac{N}{T^2}$$

Por lo tanto

$$C_V = \frac{3}{2} k_B N$$

Si en particular, la cantidad de gas ideal es un mol, el número de moléculas es el número de Avogadro, cuyo producto por k_B es la constante R y la capacidad calorífica molar es

$$C_V^M = \frac{3}{2}R \quad (1 - 111)$$

Valor que coincide con el calculado a partir de la teoría cinética y con los experimentos.

Derivando la (1 - 108) respecto del volumen a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T = \frac{N}{V} \quad (1 - 112)$$

Hemos visto que la presión viene dada por

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_T \quad (1 - 94)$$

por lo tanto

$$p = \frac{k_B N T}{V}$$

Para un mol de gas ideal, el número de moléculas es el número de Avogadro y el volumen es el volumen molar V^M . De aquí se tiene

$$pV^M = RT \quad (1 - 113)$$

Que es la ecuación de estado del gas ideal.

1-12. Función de partición de vibración

Si las partículas que componen el sistema sólo presentan movimiento vibracional, las energías permitidas están dadas por

$$\epsilon_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad v = 0, 1, 2, \dots,$$

donde ν_0 es la frecuencia natural del oscilador. Usando este valor de la energía la función de partición molecular de vibración toma la forma

$$q_v = \sum e^{-\epsilon_v / k_B T} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+1/2)h\nu_0 / k_B T}$$

En esta sumatoria se incluyen todos los valores de v desde cero hasta infinito. Haciendo

$$e^{-h\nu_0 / k_B T} = y$$

$$q_v = y^{1/2} \sum_{v=0}^{\infty} y^v = y^{1/2} (1 + y + y^2 + \dots)$$

Como $(1 + y + y^2 + y^3 + \dots) = 1 / (1 - y)$

$$q_v = \frac{y^{1/2}}{1 - y}$$

o

$$q_v = \frac{e^{-h\nu_0 / 2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_0 / k_B T}} \quad (1 - 114)$$

La relación $h\nu_0 / k_B$ tiene las dimensiones de una temperatura y, como se trata de valores constantes para cada oscilador se la llama *temperatura característica* del oscilador, θ ,

$$\theta = \frac{h\nu_0}{k_B}$$

La temperatura característica de una sustancia es del orden de los 300 K y la frecuencia de vibración suele ser del orden de 10^{12} s^{-1}

Expresada en términos de la temperatura característica la (1 - 114) presenta la forma

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}} \quad (1 - 115)$$

Cuando la temperatura del oscilador es muy alta respecto de θ , es decir cuando $T \gg \theta$

$$q_v \rightarrow \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - [1 - \theta/T + \dots]} \rightarrow \frac{T}{\theta} e^{-\theta/2T} \rightarrow \frac{T}{\theta} = \frac{k_B T}{h\nu_0} \quad (1 - 116)$$

A una temperatura lo suficientemente baja respecto de T , $T \ll \theta$, cada oscilador se encuentra en su estado fundamental y

$$q_v = e^{-\theta/2T} \quad (1 - 117)$$

1 -13. Función de partición y capacidad calorífica de un sólido monoatómico.

En un sólido monoatómico los átomos sólo pueden vibrar alrededor de su posición de equilibrio. En estos sólidos, la función de partición puede expresarse como el producto de las funciones de partición de sus átomos constituyentes y un factor exponencial que incluye la energía de interacción W entre los átomos.

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_1 q_2 q_3 \dots q_N \quad (1 - 118)$$

Cada uno de los átomos del sólido tiene tres grados de libertad vibracionales. De modo que la función de partición de cada átomo podrá expresarse como el producto de tres funciones de partición vibracionales. Siendo N el número de átomos, Q contendrá un producto de $3N$ funciones de partición

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_{v1} q_{v2} q_{v3} \dots q_{v3N} \quad (1 - 119)$$

Como para cada función de partición habrá una frecuencia natural ν_0 para el sólido habrá $3N$ frecuencias naturales. Analizaremos primero qué ocurre con la función de partición total a temperaturas lo suficientemente altas respecto de la temperatura característica. Tomando logaritmos en la (1 -119)

$$\ln Q = -\frac{W}{Nk_B T} + \ln q_{v1} + \ln q_{v2} + \ln q_{v3} + \dots + \ln q_{v3N} \quad (1 - 120)$$

Como en este caso $T \gg \theta$, de acuerdo con la (1 - 116)

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln \theta + \ln T \quad (1 - 121)$$

Derivando la (1 - 121) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{1}{T} \quad (1 - 122)$$

La ecuación (1 - 90) nos da la relación entre la energía interna y la función de partición. Como cada átomo sólo tiene energía de vibración, u_v , podemos identificar esta energía con su energía interna. De modo que podemos expresar la relación entre la energía interna y la función de partición de cada átomo del cristal mediante la ecuación

$$u_v = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V \quad (1 - 123)$$

Combinando esta ecuación con la (1 - 122)

$$u_v = \frac{1}{2} k_B \theta + k_B T = \frac{1}{2} h\nu_0 + k_B T \quad (1 - 124)$$

En la ecuación (1 - 120) Q es la función de partición de la energía total del sólido, el primer término del segundo miembro se debe a la contribución que hacen las interacciones entre los átomos a la energía total del sólido y cada uno de los siguientes términos involucran las funciones de partición de cada uno de los átomos. En consecuencia podemos escribir para la energía total del sólido

$$U = W + \sum_{v=1}^{3N} u_v$$

que, de acuerdo con la (1 - 124) toma la forma

$$U = W + \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} h\nu_{0i} + \sum_{i=1}^{3N} k_B T$$

Para un sólido dado W es constante. Lo mismo ocurre con las sumatorias de todas las energías del punto cero de todos los átomos. Luego, podemos englobar a los dos primeros términos del segundo miembro bajo una constante U_0 . El tercer término del segundo miembro es $3k_B NT$ y

$$U = U_0 + 3 k_B NT \quad (1 - 125)$$

Derivando la (1 - 125) respecto de la temperatura a volumen constante

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V = 3k_B N$$

Para el caso en que el número de átomos sea el número de Avogadro, tendremos la capacidad calorífica molar a volumen constante

$$C_V^M = 3R \quad (1 - 126)$$

que concuerda perfectamente con la regla establecida en 1819 por Pierre Louis Dulong (1781 - 1838) y Alexis Thérèse Petit (1791 - 1820)

La (1 - 126) es adecuada cuando la temperatura es lo suficientemente alta respecto de la temperatura característica. Sin embargo, a medida que la temperatura se acerca a la característica, el valor de la capacidad calorífica molar es cada vez menor que $3R$. Para poder explicar el los valores de la capacidad calorífica a temperaturas moderadas o bajas, Einstein propuso que las $3N$ frecuencias naturales tienen el mismo valor ν_E . En este caso, la función de partición (1 - 98) toma la forma

$$Q = e^{-W/Nk_B T} q_0^{3N} \quad (1 - 127)$$

donde q_0 tiene la forma dada por la ecuación (1 - 114) para la cual la frecuencia natural es ν_E . El modelo de Einstein concuerda bastante bien con los valores experimentales de capacidades caloríficas a temperaturas intermedias y altas pero predice valores demasiados pequeños para temperaturas bajas.

Petrus Debye propuso la existencia de una distribución continua de frecuencias que van desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \nu_m$, la frecuencia vibracional máxima. A partir de esta suposición se encuentra

$$U = \frac{N\varphi(0)}{2} + \frac{9Nk_B T}{u^3} \int_0^u \left(\frac{x}{2} + \frac{x}{e^x - 1} \right) x^2 dx$$

En esta ecuación $\varphi(0)$ es el potencial que genera cada átomo en el estado fundamental. $x = h\nu/k_B T$ y $u = h\nu_m/k_B T$. Sobre esta base, cuando la temperatura tiende a cero

$$C_V \rightarrow \frac{12Nk_B \pi^4}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad \text{cuando} \quad (1 - 128)$$

$T \rightarrow 0$

$$\text{y} \quad \Theta_D = \frac{h\nu_m}{k_B}$$

Θ_D se llama *temperatura de Debye*. Para altas temperaturas la ecuación de Debye

$$C_V \rightarrow 3Nk_B \left(4 - \frac{3u}{1+u+\dots-1} \right) \rightarrow 3Nk_B \quad \text{cuando}$$

$T \rightarrow \infty$

1 - 14. La función de partición rotacional

La energía rotacional para una molécula lineal rígida viene dada por

$$E_j = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I}$$

con $J = 0, 1, 2, 3, \dots$ En la que J es el número cuántico rotacional e I es el momento de inercia.

Como la componente del momento angular en una dirección puede tomar valores $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$. Por consiguiente habrá $2J + 1$ orientaciones del vector momento angular, esto es, habrá una degeneración $g_i = 2J + 1$. La función de partición rotacional

$$q_r = \sum_i g_i e^{-E_j/k_B T} \quad (1 - 129)$$

$$= \sum_i (2J + 1) e^{-J(J+1)\hbar^2/2Ik_B T}$$

Se define *temperatura rotacional característica* θ_r por

$$\theta_r = \frac{\hbar^2}{2Ik_B} \quad (1 - 130)$$

entonces

$$q_r = \sum_i (2J + 1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (1 - 131)$$

A partir de esta ecuación y de la (1 - 92) se encuentra

$$C_{V(rot)} = Nk_B T \left(2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V + T \left(\frac{\partial^2 \ln q_r}{\partial T^2} \right)_V \right) \quad (1 - 132)$$

Se ha podido resolver la (1 -132) para diversos casos. Cuando $T \gg \theta_r$ las moléculas lineales no simétricas, por ejemplo, las moléculas diatómicas heteronucleares:

$$q_r = \frac{T}{\theta_r} \quad (1 - 133)$$

Para moléculas diatómicas homonucleares en las mismas condiciones

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r} \quad (1 - 134)$$

1 - 15. La función de partición electrónica

Para la función de partición electrónica podemos escribir

$$q_e = \sum_i g_{ei} e^{-\epsilon_{ei}/k_B T} \quad (1 - 135)$$

$$= g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} + g_{e2} e^{-\epsilon_{e2}/k_B T} + \dots,$$

Sacando factor común el primer término de esta sumatoria

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} \left[1 + \frac{g_{e2}}{g_{e1}} e^{-(\epsilon_{e2}-\epsilon_{e1})/k_B T} + \dots \right]$$

Para la mayoría de los átomos y moléculas el salto cuántico de energía entre el primer y el segundo estado electrónico es considerable. Por ejemplo, para el átomo de hidrógeno a 300 K es de $1,08936 \times 10^{-18} J$ con lo que el exponente de e es tan bajo que hace que el segundo término del paréntesis y los siguientes sean despreciables frente a 1. De esta manera

$$q_e = g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} \quad (1 - 136)$$

Para átomos, la degeneración está vinculada al momento angular total. El momento angular total viene dado por el número cuántico total $J = L + S$. Los niveles degenerados debido al momento angular total son

$$g_e = 2J + 1 \quad (1 - 137)$$

Para moléculas la degeneración es

$$g_e = 2\Omega + 1 \quad (1 - 138)$$

donde Ω es el número cuántico para el momento angular total de la molécula. Por ejemplo, para el

átomo de flúor el símbolo del término para el estado fundamental es $^2P_{3/2}$. El subíndice representa el valor de J , esto es $J = 3/2$, de manera que $g_e = 2 \times 3/2 + 1 = 4$. Para moléculas, el número cuántico magnético total resulta de sumar el número cuántico magnético orbital de la molécula (λ) y el número cuántico total de espín (Σ): $\Omega = \lambda + \Sigma$. Para la inmensa mayoría de las moléculas que cumplen con la regla del octeto, $\Omega = 0$, por lo que $g_e = 1$. El oxígeno es una excepción, para estas moléculas $\Omega = 1$ y $g_e = 3$. Las moléculas con número impar de electrones, como las de NO y NO₂ tienen valores de $\Omega \neq 0$.

Cuando se requiere usar la expresión (1 - 136) para el cálculo de las funciones de partición de las sustancias actuantes en una reacción química que alcanza el equilibrio químico, se escoge una energía de referencia para todas las especies involucradas en la reacción a la que se le asigna valor cero. Convencionalmente se le asigna valor cero a la energía de una molécula aislada (es decir, en el estado gaseoso) a 0 K.

En el diagrama de la Figura 1 - 8 se ilustran los niveles de energía para una molécula diatómica en función de la distancia internuclear.

El mínimo de la curva, indicada con $-D_e$ en el diagrama, corresponde a los dos átomos en unidos a la distancia de equilibrio R_0 en sus estados de menor energía supuesto que la distancia entre ellos permanece fija.

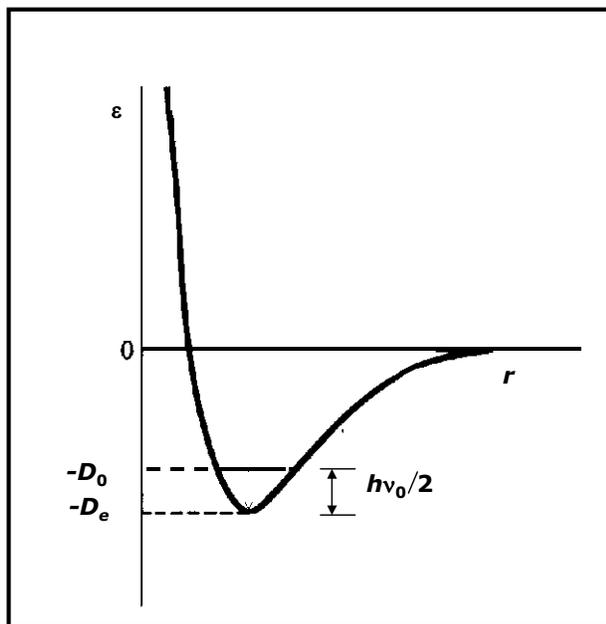


Figura 1 - 8. Energías electrónicas de una molécula diatómica

Si bien, microscópicamente, la distancia internuclear se considera constante, los átomos vibran alrededor de la posición de equilibrio y al vibrar alrededor de esa posición se comportan como un oscilador armónico de modo que aún en su estado fundamental, su energía no es nula. La energía del oscilador armónico en el estado de menor energía es $\frac{1}{2} h\nu_0$. Por consiguiente el origen de la energía vibracional de la molécula está $\frac{1}{2} h\nu_0$ por encima del valor mínimo. Para disociar esa molécula se requerirá el suministro externo de una energía igual a $-D_e + \frac{1}{2} h\nu_0$. Llamando D_0 a esa energía de disociación tendremos

$$-D_0 = -D_e + \frac{1}{2} h\nu_0 \quad (1 - 139)$$

En general, una molécula puede tener más de un grado de libertad vibracional, por lo que conviene escribir la (1 - 139) como

$$-D_0 = -D_e + \sum_i \frac{1}{2} h\nu_i \quad (1 - 140)$$

En esta expresión $\varepsilon_{e1} = -D_e$ es la energía del primer estado electrónico de la molécula y D_0 es la

energía requerida para que en una molécula A_xB_y se verifique



a 0 K. Se han tabulado los valores de D_0 para una gran variedad de sustancias. Calculando la frecuencia natural de las mismas puede obtenerse el valor de D_e recurriendo al a (1 - 102). Si la molécula es poliatómica y tiene varios movimientos vibracionales independientes, conviene combinar el producto de las funciones de partición electrónica y vibracional. Para $q_v q_e$ se tiene, a partir de las ecuaciones (1 - 115) y (1 - 136)

$$q_v q_e = \left(\prod_i \frac{e^{-\theta_i/2T}}{1 - e^{-\theta_i/T}} \right) g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T}$$

En esta expresión, $\theta_i = hv_{0i}/k_B$.
Siendo

$$\prod_i e^{-\theta_i/2T} = e^{-\sum_i \theta_i/2T}$$

resulta

$$\begin{aligned} q_v q_e &= \left(\frac{e^{-\sum_i \theta_i/2T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \right) g_{e1} e^{-\epsilon_{e1}/k_B T} \\ &= \frac{g_{e1} e^{-\left(\epsilon_{e1} + \sum_i \frac{1}{2} hv_{0i}\right)/k_B T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \\ &= \frac{g_{e1} e^{D_0/k_B T}}{\prod_i (1 - e^{-\theta_i/T})} \quad (1 - 141) \end{aligned}$$

Problema 1.4.

Calcular las contribuciones a las funciones termodinámicas U , H , S , A y G de la traslación, rotación y vibración a 1 atm y 298,15 K para el N_2 . Datos: $\theta_v = 3340$ K; $\theta_r = 2,86$ K $r_e = 109,5$

pm $D_0 = 15,637 \times 10^{-19}$ J. Comparar con los valores a 1000 K.

Solución:

$$U = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_V$$

La función de partición vibracional es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

La contribución de la vibración a la energía interna de cada molécula será

$$\begin{aligned} u_v &= k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = k_B \left(\frac{\theta}{2} + \theta \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) \\ &= 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/298,15}}{1 - e^{-3340/298,15}} \right) \\ &= 2,30567 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

Para 1 mol de gas a 298,15 K

$$\begin{aligned} U_v &= u_v N_A = 2,30567 \times 10^{-20} \times 6,022 \times 10^{23} \\ &= 13884,7 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

Si la temperatura es de 1000 K

$$\begin{aligned} u_v &= 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/1000}}{1 - e^{-3340/1000}} \right) \\ &= 2,47501 \times 10^{-20} \text{ J} \end{aligned}$$

$$U_v = u_v N_A = 2,47501 \times 6,022 \times 10^{23}$$

$$= 14904,5 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la traslación a la energía interna de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

$$u_v = 1,3806 \times 10^{-23} \left(\frac{3340}{2} + 3340 \times \frac{e^{-3340/1000}}{1 - e^{-3340/1000}} \right)$$

$$= 2,47501 \times 10^{-20} J$$

$$u_T = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_T}{\partial T} \right)_V$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} \frac{1}{T}$$

y

$$u_t = \frac{3}{2} k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$U_t = u_t N_A = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8,314 \times 298,15$$

$$= 3718,2 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$U_t = u_t N_A = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} \times 8,314 \times 1000 = 12471 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la rotación a la energía interna de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía rotacional

La función de partición rotacional de la molécula es

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r}$$

tomando logaritmos

$$\ln q_r = \ln T - \ln 2\theta_r$$

de donde

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$u_r = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_V = k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$U_r = u_r N_A = RT = 8,314 \times 298,15 = 2481,7 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$U_r = u_r N_A = RT = 8,314 \times 1000 = 8314 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la vibración a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía vibracional. Más arriba hemos visto que

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V = \frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

La contribución a la entalpía de la energía de vibración de una molécula será

$$h_v = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T \right]$$

En el movimiento vibratorio armónico, el valor medio del volumen permanece constante. Luego

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T &= 0 \\ h_v &= k_B T \left[T \left(\frac{\theta}{2T^2} + \frac{\theta}{T^2} \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) \right] \\ &= k_B \left(\frac{\theta}{2} + \theta \frac{e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} \right) = u_v \end{aligned}$$

Para un mol a 298,15 K

$$H_v = u_v N_A = U_v = 13884,7 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_v = u_v N_A = U_v = 14904,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

La contribución de la traslación a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

$$h_t = k_B T \left[T \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V + V \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T \right]$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) + \ln V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

$$h_t = k_B T \left[\frac{3}{2} + 1 \right] = \frac{5}{2} k_B T$$

Para un mol a 298,15 K

$$\begin{aligned} H_t &= h_t N_A = \frac{5}{2} \times 1,3806 \times 10^{-23} \times 6,022 \times 10^{23} \times 298,15 \\ &= 6197,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

Para un mol a 1000 K

$$\begin{aligned} H_t &= h_t N_A \\ &= \frac{5}{2} \times 1,3806 \times 10^{-23} \times 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1000 \\ &= 20785,0 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

La contribución de la rotación a la entalpía de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía rotacional

La función de partición rotacional de la molécula

$$q_r = \frac{T}{2\theta_r}$$

tomando logaritmos

$$\ln q_r = \ln T - \ln 2\theta_r$$

de donde

$$\left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V}\right)_T = 0$$

Luego, encontramos que $H_r = U_r$. Por lo tanto:

Para un mol a 298,15 K

$$H_r = 2481,7 \frac{J}{mol}$$

Para un mol a 1000 K

$$H_r = 8314 \frac{J}{mol}$$

La energía libre se expresa por

$$G = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T - \ln Q \right]$$

Si suponemos que la molécula tiene únicamente energía de vibración, su energía libre será

$$g_v = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln q_v}{\partial V} \right)_T - \ln q_v \right]$$

La función de partición vibracional es

$$q_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Tomando logaritmos

$$\ln q_v = -\frac{\theta}{2T} - \ln(1 - e^{-\theta/T})$$

Por lo tanto

La contribución de la vibración a la energía libre de cada molécula será

$$g_v = k_B T \left[\frac{\theta}{2T} + \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right]$$

De modo que para una molécula a 298,15 K

$$g_v = 1,3806 \times 10^{-23} \times 298,15 \left[\frac{3340}{2 \times 298,15} + \ln(1 - e^{-3340/298,15}) \right] \\ = 2,30559 \times 10^{-20} J$$

y para un mol

$$G_v = g_v N_A = 2,30559 J \times 6,022 \times 10^{23} mol^{-1} \\ = 13884,3 \frac{J}{mol}$$

Para una molécula a 1000 K

$$g_v = 1,3806 \times 10^{-23} \times 1000 \left[\frac{3340}{2 \times 1000} + \ln(1 - e^{-3340/1000}) \right] \\ = 2,30559 \times 10^{-20} J$$

y para un mol

$$G_v = g_v N_A = 2,2558 \times 6,022 \times 10^{23} = \\ = 13584,4 \frac{J}{mol}$$

La contribución de la traslación a la energía libre de cada molécula se obtiene suponiendo que la molécula sólo tiene energía traslacional

Si suponemos que la molécula tiene únicamente energía de traslación, su energía libre será

$$g_t = k_B T \left[V \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T - \ln q_t \right]$$

La función de partición traslacional de una molécula es

$$q_t = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V$$

tomando logaritmos

$$\ln q_t = \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) V$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V}$$

Reemplazando

$$g_t = k_B T \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) V \right]$$

Para 1 mol a 298,15 K y 1 atm, $V = RT/p$ y siendo $M = 28,0134$ es $m = M/N_A = 4,652 \times 10^{-23}$ gramos

$$\begin{aligned} G_t &= g_t N_A = RT \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \frac{RT}{p} \right] \\ &= -192949,8 J \end{aligned}$$

Para 1 mol a 1000 K y 1 atm

$$\begin{aligned} G_t &= g_t N_A = RT \left[1 - \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right) \frac{RT}{p} \right] \\ &= -677344,4 J \end{aligned}$$

1-16. Orto y para - hidrógeno

La función de onda total, Ψ , de la molécula de hidrógeno es el producto de las funciones de onda para todas las formas de movimiento de la molécula. Por lo que

$$\Psi = \Psi_{el} \Psi_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{nucl} \quad (1 - 142)$$

En esta expresión, Ψ_{el} es la función de onda electrónica, Ψ_{rot} es la función de onda rotacional, Ψ_{vib} es la función de onda vibracional y Ψ_{nucl} es la función de onda del espín nuclear. El Principio de exclusión de Pauli requiere que la función de onda sea antisimétrica para el intercambio de dos partículas idénticas cualesquiera. Esto es, si se intercambian los protones entre los dos átomos la función total debe cambiar de signo. Las funciones Ψ_{el} y Ψ_{vib} son simétricas respecto del intercambio de los núcleos. En consecuencia, el producto de las funciones $\Psi_{rot} \Psi_{nucl}$ debe ser antisimétrico. Esta condición la cumplen dos tipos diferentes de hidrógeno: el *orto-hidrógeno* (*o*-H₂) — para el cual la función de onda rotacional es simétrica¹⁰ y la función de espín nuclear es antisimétrica — y el *para-hidrógeno* (*p*-H₂) — para el cual la función de onda rotacional es antisimétrica¹¹ y la función de espín nuclear es simétrica.

El número cuántico de espín nuclear para el protón es 1/2. Como en la molécula hay dos protones, según la combinación de las funciones de espín nuclear, la función resultante puede surgir de la suma o de la resta de esos números de espín. En el caso de la suma, el valor 1 de la misma da lugar a 3 valores distintos del número cuántico para el momento angular nuclear (-1, 0 y 1). En el caso de la resta ese valor es uno solo. De aquí se deduce que, en ausencia de cualquier otra influencia, cuando los átomos de hidrógeno se combinan dan *o*-H₂ y *p*-H₂ en una relación de 3 a 1, ya que hay 3 funciones de onda para el momento magnético nuclear simétricas y una asimétrica. Efectivamente, esta relación de 3 a 1 se observa experimentalmente a altas temperaturas.

La función de partición rotacional para el *p*-H₂ es

$$q_r(\text{para}) = \sum_{J=\text{par}} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (1 - 143)$$

$$q_r(\text{orto}) = 3 \sum_{J=\text{impar}} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} \quad (1 - 144)$$

¹⁰ Esto se da cuando el número cuántico rotacional J es par

¹¹ Esto se da cuando el número cuántico rotacional J es impar

Para el $o\text{-H}_2$ a 0 K , $J = 1$ de modo que $2J + 1 = 3$, habrá pues tres estados rotacionales para cada estado nuclear. Como hay tres valores para el momento magnético nuclear total son posibles 9 combinaciones diferentes, esto es hay 9 estados cuánticos diferentes. De no mediar influencias exteriores $\frac{3}{4}$ de la cantidad total de moléculas de H_2 tienen la configuración de $o\text{-H}_2$ y sus 9 estados cuánticos tienen una distribución uniforme. En cambio, para el $p\text{-H}_2$, a 0 K , $J = 0$ y $2J + 1 = 1$. Hay un solo estado rotacional y un solo estado de espín nuclear, de manera que solo hay un único estado cuántico disponible para la molécula de $p\text{-H}_2$. Por lo tanto, en el 0 K , aún teniendo H_2 normal, formando un cristal perfecto, el mismo no se puede considerar una "sustancia pura" sino una mezcla de $\frac{3}{4}$ partes de $o\text{-H}_2$ distribuido uniformemente en sus 9 estados cuánticos diferentes y $\frac{1}{4}$ de $p\text{-H}_2$. Entonces la entropía de ese cristal de hidrógeno no será cero, ya que debe considerarse que hay una entropía residual, la entropía de mezcla. La termodinámica suministra una relación para el cálculo de la entropía de mezcla. Esa expresión es

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -R \sum n_i \ln \chi_i \quad (1 - 145)$$

En la que R es la constante universal de los gases, n_i el número de moles del componente i en la mezcla y χ_i su fracción molar.

Si consideramos un mol de H_2 normal en el 0 K , la fracción molar de cada estado cuántico de $o\text{-H}_2$ será

$$\frac{3}{4} \times \frac{1}{9} = \frac{1}{12} \text{ mol}$$

La fracción molar del $p\text{-H}_2$ será

$$\frac{1}{4} \text{ mol}$$

Luego, la entropía de mezcla será

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{mezcla}} &= -R \left(\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{1}{12} \right) = 2,21 R \\ &= 18,38 \frac{J}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Como el espín nuclear de cada átomo puede orientarse de 2 maneras diferentes esto provee una entropía de mezcla de $R \ln 2$ por cada mol de núcleo, es decir, $2 R \ln 2$ por mol de moléculas. Como esta contribución a la entropía persiste cualesquiera sean los cambios, no se toma como parte de la entropía residual sino que se la debe restar a la entropía de mezcla calculada anteriormente. Con lo que la entropía residual del hidrógeno normal en el cero absoluto es $18,38 - 2 R \ln 2 = 6,8\text{ J/mol K}$. El valor experimental es $6,2\text{ J/mol K}$ lo que muestra buena concordancia con los valores calculados.

Problemas propuestos:

1. 1. Calcular la proporción de moléculas en sus estados vibracionales fundamental, primer excitado y segundo excitado a 25°C. El número de onda vibracional es $214,5 \text{ cm}^{-1}$.
R: $p_0=0,645$ $p_1=0,229$ $p_2=0,081$

1. 2. Calcular la diferencia de energías entre el estado basal y el primer estado excitado de un electrón que interactúa con dos átomos situados a una distancia promedio de $1,43 \times 10^{-3} \text{ m}$. Suponga que la trayectoria del electrón es rectilínea. $m_e = 0,9109 \times 10^{-31} \text{ kg}$.

1. 3. Calcular la función de partición traslacional a 25 °C de una molécula de H_2 encerrada en un recipiente de 100 cm^3 . $m_{\text{H}_2} = 3.346 \times 10^{-27} \text{ kg}$. R: $q = 2,77 \times 10^{26}$

1. 4. La entropía molar de un gas monoatómico ideal puede obtenerse mediante la ecuación de Sackur – Tetrode

$$S^M = R \ln \left(\frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{N_A h^3} V \right) + \frac{5}{2} R$$

Siendo m la masa de un átomo. Calcular la entropía molar del argón a 25 °C y 1 bar ($m = 39,95 \text{ uma}$)

1. 5. La separación internuclear en la molécula de hidrógeno es $0,074 \text{ nm}$. Calcular la función de partición rotacional molecular a 300 K. R: $q_r = 1,707$

1. 6. Obtenga una expresión para la presión p en términos de la función de partición molecular q para a) moléculas diferenciables y b) para moléculas no diferenciables. Exprese los resultados en términos del número de moles de sustancia.

1. 7. La distancia internuclear en el N_2 es $0,1095$ Determine la función de partición rotacional molecular q_r para el N_2 a 300 K.

1. 8. La molécula de CO tiene un momento de inercia de $1,45 \times 10^{-46} \text{ kg m}^2$ y su frecuencia vibracional es $6,50 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Calcular las contribuciones traslacional, rotacional y vibracional a la entropía molar del CO a 25 °C y presión de 1 atm.