

## QUÍMICA FÍSICA II. CURSO 2003-2004. SERIE 08-09.

### Termodinámica Estadística.

NOTA: La función de partición canónica se puede representar como  $Q$  o como  $Z$ , y la molecular como  $q$  o  $z$ .

- La función distribución o densidad de probabilidad,  $f(v_x)$ , de la componente  $v_x$  de la velocidad molecular de un gas en equilibrio térmico viene dada, en la teoría cinética de los gases, por la expresión  $f(v_x)dv_x = (m/2\pi k_B T)^{1/2} \exp(-mv_x^2/2k_B T) dv_x$ , donde  $m$  es la masa molecular,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta.
  - ¿Qué dimensiones tienen  $f(v_x)$  y  $f(v_x) dv_x$ ?
  - Calcula el valor más probable de  $v_x$ ,  $v_x^{\text{mp}}$ , o valor de  $v_x$  para el que la función distribución es máxima, y obtén  $f(v_x^{\text{mp}})$ .
  - Discute los efectos de la masa molecular y la temperatura en  $f(v_x^{\text{mp}})$  comparando los valores para el He y el Xe a 300 y a 1000 K.
  - Calcula la velocidad cuadrática media,  $\langle v_x^2 \rangle$ , y observa que el producto  $f(v_x^{\text{mp}}) \cdot \langle v_x^2 \rangle^{1/2}$  es una magnitud independiente de la masa del gas y de la temperatura.
  - Calcula el promedio estadístico, o promedio sobre la distribución, de  $v_x$ ,  $\langle v_x \rangle$ , y comprueba que la desviación típica,  $\sigma(v_x)$ , coincide con la raíz de la velocidad cuadrática media,  $v_x^{\text{rcm}}$ .
  - Obtén la función distribución para el módulo de la velocidad integrando sobre los ángulos el producto de las distribuciones  $f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z$ . Compara el significado de  $f(v_x)dv_x$  con el de este producto y con el de  $f(v)dv$ .
  - Calcula la velocidad más probable  $v^{\text{mp}}$ , la velocidad media,  $\langle v \rangle$  y la raíz de la velocidad cuadrática media,  $v^{\text{rcm}}$ , y comprueba que estas tres magnitudes están en la relación  $v^{\text{mp}} : \langle v \rangle : v^{\text{rcm}} = 1.4142 : 1.5958 : 1.7321$ .
  - Deduces la función distribución de la energía traslacional  $f(\epsilon)d\epsilon$  a partir de la distribución modular del apartado (f). Observa que esta distribución no es gaussiana sino exponencial y que es función exclusiva de la temperatura, es decir, no depende de la masa del gas.
  - La función de distribución de energía anterior (distribución de Maxwell) es el equivalente continuo de la distribución de energías discretas dentro del colectivo canónico, o de la distribución de energía molecular de Boltzmann (o de Maxwell-Boltzmann). ¿Cómo interpretarías los tres factores que aparecen en la distribución del apartado anterior (constante, exponencial y término  $4\pi v^2$ )?
- Considera un colectivo canónico modelo formado por cuatro réplicas  $\{V, N, T\}$ , que rodeamos con una pared adiabática, impermeable y rígida, de modo que el colectivo completo es una réplica microcanónica  $\{V, N, E\}$ , de volumen  $4V$ , población  $4N$  y energía  $E = \sum_{i=1}^4 M_i E_i$ , donde el índice  $i$  recorre los niveles accesibles al colectivo y  $M_i$  es el número de réplicas con energía  $E_i$ . Supón que este modelo tiene cuatro niveles de energía accesibles:  $\{E_1 = \epsilon, E_2 = 2\epsilon, E_3 = 3\epsilon, E_4 = 4\epsilon\}$ .
  - Escribe las 35 distribuciones posibles  $\{M_1, M_2, M_3, M_4\}$  que cumplen la ligadura  $\sum_{i=1}^4 M_i = M = 4$ .
  - Calcula, para cada una de estas distribuciones, la energía total del colectivo, la energía media por réplica,  $E = \sum_{i=1}^4 p_i E_i$ , donde  $p_i = M_i/M$  es la probabilidad de que la réplica  $i$  tenga energía  $E_i$ , y la probabilidad termodinámica de la distribución,  $W = M!/\Pi_i M_i!$ . Obtén la energía media del colectivo sobre las 35 distribuciones.

- (c) Clasifica las distribuciones de acuerdo con su probabilidad termodinámica. Observa que se organizan en cinco bloques: 4 distribuciones con  $W = 1$ , 12 con  $W = 4$ , 6 con  $W = 6$ , 12 con  $W = 12$  y una con  $W = 24$ . A cada distribución podemos asignarle una entropía  $S = -\sum_i p_i \log(p_i)$ . El cálculo de los valores de  $S$  demuestra que todas las distribuciones de un bloque tienen igual entropía. Esta relación entre  $S$  y  $W$  puede expresarse como  $S = a \log(W) + b$ . Calcula los valores óptimos de las constantes  $a$  y  $b$  para este ejemplo y comprueba que la distribución más probable es la de entropía máxima.
- (d) Haz una gráfica representando la energía total del colectivo frente al número de distribuciones con dicha energía. Debes obtener una curva simétrica respecto de su valor máximo.
- (e) Supón que la energía característica  $\epsilon = 1000 k_B$ . Calcula la función de partición canónica de este modelo,  $Z(N, V, T)$ , a 300, 1000 y 3000K. Calcula, para cada temperatura, las probabilidades de los cuatro niveles de energía utilizando la expresión canónica  $p_i = Z^{-1} \exp(-E_i/k_B T)$ . Discute el efecto de  $T$  en  $Z$  y en estas probabilidades y compara los resultados con los del apartado (b).
3. La función de Helmholtz  $A(N, V, T) = -k_B T \ln Z(N, V, T)$  es el potencial termodinámico fundamental del colectivo canónico, del que podemos deducir todas las relaciones termodinámicas. Utilizando su definición  $A = E - TS$  y su forma diferencial  $dA = -SdT - PdV + \mu dN$ , encuentra expresiones termodinámico-estadísticas (en términos de la función de partición canónica) para  $S$ ,  $P$ ,  $\mu$  y  $E$ , y comprueba que coinciden con las obtenidas explícitamente a partir de  $Z$ .
4. El cero de energía potencial es arbitrario. Muestra cómo se modifican las magnitudes  $Z$ ,  $p(E)$ ,  $U$ ,  $P$ ,  $S$  y  $A$  en un colectivo canónico si desplazamos el cero de energía al nivel fundamental  $E_0$ , es decir, si realizamos la transformación:  $E_i \rightarrow E_i - E_0$ . Interpreta físicamente estas modificaciones.
5. Considera un sistema termodinámico formado por  $N$  partículas independientes, en un cubo de volumen  $V$  y a la temperatura  $T$ . Se puede demostrar que, para este sistema, la degeneración de un nivel de energía es  $\Omega(N, V, E) = C(\bar{V} \bar{E}^{3/2})^N$ , siendo  $\bar{X} = X/N$  la media de la propiedad extensiva  $X$  en el sistema, y  $C$  una constante.
- (a) Notando que  $Z(N, V, T)$  es independiente de  $E$ , calcula la energía más probable para el colectivo canónico correspondiente.
- (b) Usando como variable  $x = E/Nk_B T$  y dividiendo las probabilidades por su valor en el máximo, representa las distribuciones de energía que se obtienen para los valores de  $N = 1, 10, 100, 1000, \dots$
- (c) Usando como variable  $x = \epsilon/k_B T$ , representa la función de distribución de energía del problema 1-(h) dividida por su valor máximo.
- (d) ¿En qué se diferencian las distribuciones obtenidas en los dos últimos apartados?
6. Se puede demostrar que la expresión para la función de partición de un gas de partículas independientes  $Z(N, V, T) = [z(V, T)]^N / N!$ , implica que la función de partición molecular tiene la forma  $z(V, T) = V f(T)$ .
- (a) Demuestra que, para este sistema, se cumple la ecuación de estado del gas ideal.
- (b) Asimismo, comprueba que su energía interna cumple  $U = U(T)$ .
- (c) Muestra que en una mezcla de dos gases ideales diferentes, con  $N_a$  partículas de tipo  $a$  y  $N_b$  partículas de tipo  $b$ ,  $Z(N_a, N_b, V, T) = [z_a(V, T)]^{N_a} / N_a! [z_b(V, T)]^{N_b} / N_b!$ .
- (d) Prueba que en esta mezcla se sigue cumpliendo la ecuación de estado ideal con  $N = N_a + N_b$ , y que se cumple la ley de Dalton de las presiones parciales  $P_i = x_i P$  donde  $x_i = N_i / N$ .
- (e) Calcula el potencial químico de los dos componentes de la mezcla, y muestra que coincide con la expresión termodinámica  $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln P_i$ .

7. Considera la molécula de  $O_2$ .
- El nivel electrónico fundamental es  $^3\Sigma_g^-$ , y su energía mínima se toma como cero. Los tres primeros niveles excitados son de simetría  $^1\Delta_g$ ,  $^1\Sigma_g^+$  y  $^3\Sigma_u^+$ , y sus energías mínimas se encuentran 0.035915, 0.059783 y 0.162720  $E_h$ , respectivamente, por encima del nivel fundamental. Calcula las temperaturas a las que deberíamos calentar un gas de  $O_2$  para conseguir que la población relativa de cada uno de estos niveles alcance un 1% respecto de la población del nivel fundamental.
  - La frecuencia de vibración del estado electrónico fundamental es  $\omega_e = 1580 \text{ cm}^{-1}$ . Calcula la fracción de moléculas en el estado vibracional fundamental y en el primer excitado a 300 K.
  - La distancia de equilibrio en este estado es de 1.2074 Å. Calcula las poblaciones de los cinco primeros niveles rotacionales excitados relativas a la del estado fundamental a 300 K.
  - Repite el cálculo del apartado anterior para la temperatura de 1 K.
8. Considera un sistema de  $N$  partículas independientes e indistinguibles que sólo tienen dos niveles cuánticos internos accesibles:  $\epsilon_1 = 0$  y  $\epsilon_2 = \varepsilon$ , con degeneraciones 1 y 4, respectivamente.
- Obtén expresiones para  $z_i$ ,  $Z_i$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $U_i$ ,  $C_{V,i}$  y  $S_i$ , donde el subíndice  $i$  indica la contribución interna (una vez separada la contribución traslacional).
  - Si  $\varepsilon = 0.375E_h$  (la separación entre los dos niveles de energía más bajos del átomo de hidrógeno), calcula las siguientes magnitudes para un mol de partículas a 300 K:  $z_i$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $S_i$ ,  $U_i$ ,  $\bar{N}_1$ .
  - Calcula los límites cuando  $T \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow \infty$  de  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $U_i$ ,  $C_{V,i}$  y  $S_i$ .
9. Considera los niveles (no estados) de energía  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  en orden creciente de energías. ¿En qué circunstancias es posible que en un sistema en equilibrio haya más moléculas en el nivel  $\epsilon_2$  que en el  $\epsilon_1$ ?