

Capítulo 9. Estadística clásica de sistemas de partículas independientes. Termodinámica estadística del gas ideal.

En esta lección vamos a examinar algunas de las aplicaciones más útiles en el tratamiento de los sistemas moleculares en condiciones ordinarias. Veremos, en primer lugar, que la separación de variables simplifica el cálculo de la función de partición, que se puede expresar como producto de funciones de partición, una por cada grado de libertad independiente. El estudio de la contribución traslacional nos conducirá a la ecuación de estado de los gases ideales y al principio de equipartición de la energía, pero también a la distribución de velocidades moleculares en equilibrio, uno de los resultados más importantes por su posterior aplicación en los fenómenos de transporte y en las teorías cinéticas. La contribución vibracional domina la variación de la capacidad calorífica con la temperatura. La contribución rotacional, aparentemente muy simple, esconde sorprendentes peculiaridades debido al obligado cumplimiento del principio de Pauli. En términos generales, las ecuaciones estadísticas nos permitirán determinar las propiedades termodinámicas del gas ideal a partir de los cálculos mecano cuánticos o las mediciones espectroscópicas.

Sistemas de partículas independientes: La formulación estadística desarrollada en el anterior capítulo ha sido general e independiente de consideraciones específicas acerca de los sistemas. El uso de las expresiones estadísticas derivadas para los colectivos requiere el conocimiento del espectro cuántico de energías asequibles a un sistema de N partículas.

En este capítulo vamos a explotar la circunstancia de que el problema se hace más simple cuando las partículas son independientes, lo que quiere decir que el hamiltoniano total se puede escribir como una suma,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i \hat{h}_i, \quad (1)$$

donde \hat{h}_i depende sólo de un conjunto de grados de libertad pero es independiente de los restantes. Dicho de otro modo, los grados de libertad se pueden clasificar en grupos y no existen términos en el hamiltoniano total que acoplen (mezclen) unos grupos con otros.

En el caso de un gas muy diluido, hasta el punto de que podemos ignorar las interacciones moleculares, \hat{h}_i puede ser el hamiltoniano de una molécula, mientras que $\hat{\mathcal{H}}$ sería el del gas completo. En el caso de una molécula aislada podemos hacer una separación de los movimiento de traslación, rotación, vibración, electrónicos, etc, y escribir:

$$\hat{\mathcal{H}} \approx \hat{\mathcal{H}}_{\text{tras}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{rot}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{vib}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{elec}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{nuc}} + \dots \quad (2)$$

Un haz de luz se puede describir como un gas de fotones independientes. Las propiedades mecánicas, termodinámicas y elásticas de un cristal no metálico se pueden caracterizar en términos de sus

vibraciones, aproximadamente tratadas como cuasipartículas independientes llamadas fonones. Si el cristal es metálico, es imprescindible considerar además la contribución de los electrones que forman el mar de valencia ... En definitiva, la denominación de *partículas independientes* tiene un significado muy amplio, referido siempre a la posibilidad de descomponer el hamiltoniano como indica la ecuación 1.

Estadísticas en sistemas de partículas independientes: Hemos de distinguir varias situaciones, dependiendo de la descripción clásica o cuántica y de la naturaleza de las partículas:

Estadística de Maxwell-Boltzmann: Las partículas, o **boltzones**, se describen mediante las leyes mecánicas clásicas, aunque es necesario suponerlas indistinguibles para lograr que la entropía sea extensiva.

Estadística de Bose-Einstein: Describe los sistemas formados por partículas de espín entero (**bosones**), cuya función de onda debe ser simétrica frente al intercambio de partículas.

Estadística de Fermi-Dirac: Describe los sistemas formados por partículas de espín semientero (**fermiones**), cuya función de onda debe ser antisimétrica frente al intercambio de partículas.

Nuestra discusión se va a limitar a la estadística de Maxwell-Boltzmann, que describe el comportamiento límite de las estadísticas cuánticas cuando la temperatura es lo bastante elevada y la densidad de partículas escasa, como son las condiciones habituales de los sistemas moleculares que nos interesan.

Estadística de Maxwell-Boltzmann: Partimos de la función de partición canónica, $Q(N, V, T)$. Supongamos que el sistema está formado por N partículas idénticas y distinguibles. Cada partícula se puede encontrar en una colección de estados: $\{\epsilon_i\}_{i=1,2,\dots}$. La energía total del sistema es una suma de las energías de todas sus partículas de modo que, para un estado del sistema: $E_\kappa = \epsilon_i^a + \epsilon_j^b + \dots$, donde a, b, \dots son las partículas, e i, j, \dots indica el estado en el que se encuentra cada partícula. Recorrer todos los estados κ del sistema equivale a que cada índice i, j, \dots recorra todos los estados de una partícula. Por lo tanto:

$$\begin{aligned} Q(N, V, T) &= \sum_{\kappa} e^{-E_\kappa/k_B T} = \sum_i^{\text{estados}} \sum_j \dots \exp\left(-\frac{\epsilon_i^a + \epsilon_j^b + \dots}{k_B T}\right) \\ &= \left(\sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}\right) \left(\sum_j e^{-\epsilon_j/k_B T}\right) \dots = [q(V, T)]^N \end{aligned} \quad (3)$$

donde $q(V, T) = \sum_i e^{-\epsilon_i/k_B T}$ es la **función de partición molecular**, idéntica para todas las partículas. La expresión anterior, **3**, representa la ecuación fundamental de la estadística de Maxwell-Boltzmann para partículas distinguibles.

Desde un punto de vista clásico no hay ninguna razón que impida que las partículas se distingan, dado que la integración de su trayectoria debe permitir, en principio, conocer su posición en cada instante. Sin embargo, veremos que la ecuación **3** conduce a sutiles anomalías en las propiedades relacionadas con la entropía, que sólo se resuelven aceptando la indistinguibilidad.

La energía total del sistema seguirá siendo suma de las energías de las partículas, aunque éstas sean indistinguibles, pero no podemos establecer qué partícula ocupa cada estado. Por lo tanto, dada la expresión $E_{ijk\dots} = \epsilon_i + \epsilon_j + \epsilon_k + \dots$, si cada índice i, j, k, \dots recorre por separado todos los estados accesibles a una partícula estaremos contando repetidas veces estados del sistema que no se pueden diferenciar y son, por lo tanto, el mismo. En estas condiciones, $Q(N, V, T)$ no es separable, en general.

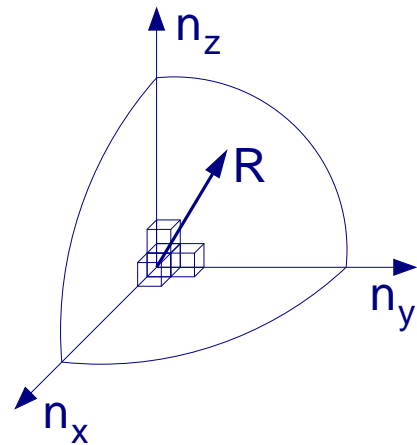
Existe una circunstancia en la que la repetición de un estado es predecible y fácil de calcular. Sea $\Phi(\epsilon)$ el número de estados posibles de una molécula de energía menor o igual que ϵ . Si el número de estados accesibles a una partícula de energía media es muy superior al número N de partículas, es decir si $\Phi(\bar{\epsilon}) \gg N$, la probabilidad de que dos de los índices i, j, k, \dots coincidieran, esto es, de que dos partículas se encontraran en el mismo estado, sería despreciable. En estas circunstancias, al recorrer independientemente cada índice i, j, k, \dots cada *estado distinto* aparecería repetido exactamente $N!$ veces, correspondiendo a las formas de permutar entre sí los N índices diferentes. Por lo tanto, la indistinguibilidad sólo introduce una pequeña corrección sobre la expresión anterior:

$$Q(N, V, T) = \frac{q(V, T)^N}{N!}. \quad (4)$$

El resultado recibe el nombre de **estadística de Maxwell-Boltzmann corregida**.

Estimación del número de estados disponibles por partícula: Podemos estimar la razón entre el número de partículas y el número de estados accesibles empleando el modelo de la partícula en una caja 3D. Recordemos que los estados se caracterizan por tres números cuánticos $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$ y su energía es

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (5)$$



si la caja es un cubo de lado a . Todos los estados se pueden representar en un **espacio de fases**, cuyas coordenadas son los números cuánticos n_x, n_y y n_z , de modo que a cada estado le corresponde un cubito de volumen unidad. El conjunto de estados de energía menor o igual a ϵ están encerrados dentro de un octante de esfera de radio $R = \sqrt{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2} = a\sqrt{8m\epsilon}/h$ en el espacio de fases. El número de estados encerrados se puede estimar igual al volumen de dicho octante, aunque esta estimación comete un pequeño error, que vamos a ignorar, al contar los estados en la frontera. Por lo tanto

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi R^3 = \frac{\pi}{6} \left(\frac{8m\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (6)$$

donde $V = a^3$ es el volumen de la caja. Veremos más adelante que la energía promedio por partícula es $\bar{\epsilon} \approx \frac{3}{2} k_B T$. También podemos utilizar la ecuación de estado del gas ideal, $pV = Nk_B T$. Con ello podemos preparar la tabla siguiente.

Razón del número de partículas al número de estados accesibles para varios sistema prototipo. Los gases se encuentran a 1 atm. La estadística de Maxwell-Boltzmann corregida tiene sentido si $N/\Phi(\bar{\epsilon}) \ll 1$. El He a bajas temperaturas no cumple esta condición y, aún más, esta estadística ha de ser desastrosa en sistemas como el gas de electrones de un metal alcalino.

	He _(l)	He _(g)	He _(g)	He _(g)	Ne _(l)	Ne _(g)	Ne _(g)	e:Na _(c)
T (K)	4	4	20	100	27	27	100	300
$N/\Phi(\bar{\epsilon})$	1.6	0.11	2.0×10^{-3}	3.5×10^{-5}	1.1×10^{-2}	8.2×10^{-5}	3.1×10^{-6}	1465

Propiedades termodinámicas en la estadística de Maxwell-Boltzmann corregida: Las propiedades termodinámicas de un colectivo canónico formado por partículas independientes se pueden determinar de la función de partición molecular

$$q(V, T) = \sum_j^{\text{estados}} e^{-\beta\epsilon_j} \equiv \sum_k^{\text{niveles}} g_k e^{-\beta\epsilon_k}, \quad (7)$$

donde $\beta = 1/k_B T$, y g_k es la degeneración, necesaria si sumamos sólo los niveles de energía diferente. Entre las propiedades sencillas que más nos interesan están la probabilidad de que un determinado estado o un nivel estén poblados:

$$\pi_j = \frac{N_j}{N} = \frac{1}{q} e^{-\beta\epsilon_j}, \quad \text{y} \quad \pi_k = \frac{N_k}{N} = \frac{1}{q} g_k e^{-\beta\epsilon_k}. \quad (8)$$

Para la energía interna promedio

$$\langle \epsilon \rangle \equiv \bar{\epsilon} = \frac{\langle E \rangle}{N} = \frac{1}{N} k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right) = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V. \quad (9)$$

Similarmente ocurre con otras funciones termodinámicas:

$$p = N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_T, \quad S = N s = N k_B \ln \frac{eq}{N} + N k_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_V, \quad (10)$$

$$\mu = -k_B T \ln \frac{q}{N}, \quad A = N a = -N k_B T \ln \frac{eq}{N}. \quad (11)$$

Estadística del gas ideal: Un gas ideal está formado por moléculas sin interacción mutua. El hamiltoniano total es una suma de los operadores de cada molécula por separado. Además, aceptaremos la separación efectiva entre los diferentes grados de libertad: traslación, rotación, vibración, electrónicos, de espín nuclear, etc. En consecuencia, la función de partición molecular será el producto de las funciones de partición correspondientes a estos grados de libertad. Como veremos:

$$q(V, T) = q_{\text{tras}}(V, T) q_{\text{rot}}(T) q_{\text{vib}}(T) q_{\text{elec}}(T) q_{\text{spin-nuc}}(T) \dots, \quad (12)$$

y sólo la función de partición traslacional depende sustancialmente del volumen del recipiente que contiene al sistema molecular. En las próximas secciones determinaremos la forma de las q_i utilizando modelos cuánticos sencillos que nos proporcionarán una descripción, aproximada pero suficiente, del espectro de niveles energéticos accesibles.

Función de partición electrónica: No existe ningún modelo sencillo que nos describa el conjunto de estados electrónicos de un átomo o una molécula. Por lo tanto, debemos depender de que nos proporcionen una tabla con sus energías y degeneraciones para poder evaluar la expresión general

$$q_{\text{elec}}(T) = \sum_k^{\text{niveles}} g_k e^{-\epsilon_k/k_B T}. \quad (13)$$

El cero de energías es, en principio, arbitrario. Sin embargo, debemos adoptar un criterio uniforme, sobre todo si queremos comparar sistemas. En el caso de átomos tomaremos como cero la energía del estado electrónico fundamental. En el caso de moléculas será el límite de disociación en sus átomos componentes.

En muchos sistemas atómicos y moleculares el estado fundamental es único y está lo bastante separado energéticamente de los estados excitados como para que la población de éstos sea despreciable y no contribuya significativamente a las propiedades termodinámicas. En estas circunstancias $q_{\text{elec}} \approx 1$, o $q_{\text{elec}} \approx g_0$ si el nivel fundamental es degenerado. Un ejemplo típico es H_2O , donde el primer estado excitado se encuentra 53800 cm^{-1} por encima del fundamental ($k_B T$ equivale a 208.5 cm^{-1} a 300 K).

En otros sistemas el estado fundamental es orbital y espinoialmente degenerado, de manera que el acoplamiento espín-órbita produce el desdoblamiento en varios niveles muy próximos en energía. El O es un átomo que exhibe este comportamiento y sus primeros niveles energéticos son: $1s^2 2s^2 p^4 - {}^3P_2$ ($\epsilon_0 = 0$, $g_0 = 5$), 3P_1 ($\epsilon_1 = 158.5 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = 3$), 3P_0 ($\epsilon_2 = 226.5 \text{ cm}^{-1}$,

$g_2 = 1$), 1D_2 ($\epsilon_3 = 15867.7 \text{ cm}^{-1}$, $g_3 = 5$), ... Un ejemplo molecular típico es el NO, cuyos primeros estados son: $X - {}^2\Pi_{1/2}$ ($\epsilon_0 = 0$, $g_0 = 2$), ${}^2\Pi_{3/2}$ ($\epsilon_1 = 119.82 \text{ cm}^{-1}$, $g_1 = 4$), $A - {}^2\Sigma^+$ ($\epsilon_2 = 43965.7 \text{ cm}^{-1}$, $g_2 = 2$), ... En este tipo de sistemas no podemos ignorar la población de los estados excitados que provienen del desdoblamiento espín-órbita, ni su contribución a las propiedades termodinámicas.

Como ejemplo, la tabla siguiente proporciona la población en equilibrio de los primeros estados excitados del O a distintas temperaturas:

T (K)	100	200	300	500	1000
f_1	0.055	0.154	0.207	0.255	0.294
f_2	0.006	0.029	0.047	0.067	0.087
f_3	$< 10^{-99}$	2×10^{-50}	6×10^{-34}	9×10^{-21}	7×10^{-11}

$$f_k = \frac{1}{q_{\text{elec}}} g_k e^{-\epsilon_k/k_B T}$$

El tratamiento de la función de partición nuclear es equivalente. Los estados nucleares están normalmente separados por energías muy elevadas, de manera que los estados excitados de los núcleos no contribuyen a las propiedades termodinámicas en condiciones ambiente. Por lo tanto, sólo hemos de preocuparnos por la degeneración del estado fundamental nuclear y, como veremos al tratar las diatómicas homonucleares, del acoplamiento de espines entre núcleos idénticos de una molécula.

Función de partición traslacional: Discutiremos el problema de la traslación utilizando el modelo de la partícula en la caja. Si la partícula, átomo o molécula, tiene una masa m y se encuentra confinado en una caja cúbica de lado a , los niveles de energía están cuantizados según la expresión

$$\epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad \text{con } n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (14)$$

La función de partición traslacional será entonces

$$\begin{aligned} q_{\text{tras}} &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta\epsilon(n_x, n_y, n_z)} \\ &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2 n_x^2}{8ma^2 k_B T}\right\} \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2 n_y^2}{8ma^2 k_B T}\right\} \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2 n_z^2}{8ma^2 k_B T}\right\} \\ &= q_x q_y q_z = \left[\sum_{n=1}^{\infty} \exp\left\{-\frac{h^2 n^2}{8ma^2 k_B T}\right\} \right]^3 \end{aligned} \quad (15)$$

A temperaturas ordinarias, la energía térmica $k_B T$ es mucho mayor que el intervalo de energía entre dos estados sucesivos. En estas circunstancias cometemos un error despreciable al considerar que la suma sobre un conjunto discreto aunque infinito de niveles equivale a la integración sobre un

continuo. Por lo tanto

$$\sum_{n=1}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2 n^2}{8ma^2 k_B T} \right\} \approx \sum_{n=0}^{\infty} (\dots) \approx \int_0^{\infty} \exp \left\{ -\frac{h^2 n^2}{8ma^2 k_B T} \right\} dn = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} a, \quad (16)$$

donde hemos usado $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\pi/4b}$. Finalmente

$$q_{\text{tras}}(V, T) = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V, \quad (17)$$

donde hemos tenido en cuenta que $a^3 = V$ es el volumen del recipiente. La función de partición traslacional, por lo tanto, depende linealmente del volumen y depende de la temperatura como una potencia $T^{3/2}$. Esta dependencia es el origen de las propiedades más características del gas ideal, como vamos a ver de inmediato.

Ecuación de estado del gas ideal: De todas las componentes de la función de partición molecular la traslacional es la única que depende del volumen, y su dependencia es lineal. Por lo tanto, la presión promedio del gas ideal será

$$p = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N, T} = \dots = N k_B T \left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial V} \right)_{N, T} = \frac{N k_B T}{V}, \quad (18)$$

y el resultado es la ecuación de estado del gas ideal. Si n representa el número de moles y $N = nN_A$,

donde N_A es el número de Avogadro, la ecuación anterior conduce a

$$pV = nN_A k_B T = nRT \quad (19)$$

que es la expresión más habitual de la ley. Vemos así de manera explícita la relación entre la constante de Boltzmann y la constante R de los gases: $R = N_A k_B$.

Energía interna traslacional: En este caso, la traslacional no es la única contribución a la energía interna, pero sí es la única que podría depender del volumen. Sin embargo:

$$\langle E \rangle_{\text{tras}} = N \langle \epsilon \rangle_{\text{tras}} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = \dots = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (20)$$

y, por lo tanto, la energía interna del gas ideal es una función que depende exclusivamente de la temperatura. Este es un comportamiento bien conocido en la termodinámica clásica, que nuestra formulación estadística nos permite recuperar.

Principio de equipartición de la energía: Los tres grados de libertad traslacionales contribuyen con $\frac{3}{2} k_B T$ a la energía interna por partícula. Este resultado se puede generalizar a otros grados de libertad. Concretamente: *Sea un sistema formado por un gran número de partículas independientes clásicas cuya energía molecular se expresa como suma de f términos cuadráticos. Cuando este sistema alcanza el equilibrio, la energía media por partícula es f veces $\frac{1}{2} k_B T$.*

La demostración es sencilla. Si la energía es

$$\epsilon = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + \dots + b_f p_f^2, \quad (21)$$

donde p_i representa una coordenada de posición o de momento, la función de partición molecular será

$$\begin{aligned}
 q &= \int_0^\infty e^{-\beta b_1 p_1^2} dp_1 \int_0^\infty e^{-\beta b_2 p_2^2} dp_2 \dots = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\beta b_1} \right)^{1/2} \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\beta b_2} \right)^{1/2} \dots \\
 &= (k_B T)^{f/2} \left(\frac{\pi^f}{b_1 b_2 \dots} \right)^{1/2} \frac{1}{2^f} = T^{f/2} C
 \end{aligned} \tag{22}$$

donde C es una constante. De aquí

$$\langle \epsilon \rangle = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{f}{2} k_B T, \tag{23}$$

y la capacidad calorífica molar debería ser $c_v = (\partial E / \partial T)_{N,V} = \frac{f}{2} R$.

En general, la descripción clásica puede considerarse un límite de la genuina descripción cuántica en condiciones de temperatura suficientemente elevada. La consecuencia es que la contribución clásica a la energía interna sólo se alcanza como caso límite y, dependiendo del tipo de grado de libertad, la contribución real en condiciones ordinarias puede ser mucho menor.

Las energías cinéticas de traslación y de rotación toman la forma $\frac{1}{2} m v_i^2$ y $\frac{1}{2} I_i \omega_i^2$, respectivamente y, por lo tanto aportan $\frac{1}{2} k_B T$ por cada grado de libertad. Cada vibración, por su parte, aporta el doble, ya que tanto la energía cinética como la potencial proporcionan el correspondiente término cuadrático: $\frac{1}{2} m \dot{\xi}^2 + \frac{1}{2} k \xi^2$. En una molécula poliatómica formada por M átomos deberíamos

esperar: (a) 3 grados de libertad traslacionales, que aportarían $\frac{3}{2}k_B T$; (b) 3 grados de libertad rotacionales (2 si la molécula es lineal) que aportarán $\frac{3}{2}k_B T$ (ó $k_B T$ en las moléculas lineales); (c) los restantes $3M - 6$ (ó $3M - 5$) grados de libertad corresponden a otras tantas vibraciones y cada una aportará $k_B T$ en el límite clásico.

De acuerdo con esto, la capacidad calorífica molar de un gas monoatómico debería ser $c_v = \frac{3}{2}R$, lo que concuerda bien con los experimentos. Para un gas diatómico deberíamos esperar $c_v = \frac{7}{2}R$, aunque los valores experimentales en condiciones ambiente se aproximan más a $\frac{5}{2}R$, y la discrepancia entre teoría y experimento crece aún más a medida que aumenta el número de átomos. La razón es, como veremos después, que se requiere una temperatura muy alta para poblar los estados vibracionales excitados, de modo que los grados de libertad vibracionales no llegan a contribuir plenamente a la capacidad calorífica sino a estas elevadas temperaturas.

Para el gas monoatómico, por otra parte,

$$H = E + pV = \frac{3}{2}Nk_B T + Nk_B T = \frac{5}{2}Nk_B T \quad \Longrightarrow \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{N,p} = \frac{5}{2}Nk_B. \quad (24)$$

De aquí

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}. \quad (25)$$

Esta relación se puede determinar con precisión en el laboratorio a partir de la medida de la velocidad del sonido en el gas: $v_s = \sqrt{\gamma RT/M}$, donde M es la masa molar.

Entropía traslacional. Ecuación de Sackur-Tetrode: La ecuación de la entropía nos permitirá observar uno de los hechos más notorios de la estadística clásica. Las estadísticas de Maxwell-Boltzmann y MB corregida conducen a diferentes expresiones. Si las partículas son distinguibles la entropía traslacional será

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk_B \ln q + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (26)$$

$$\Rightarrow S_{\text{tras}} = Nk_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi emk_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right\} \quad (27)$$

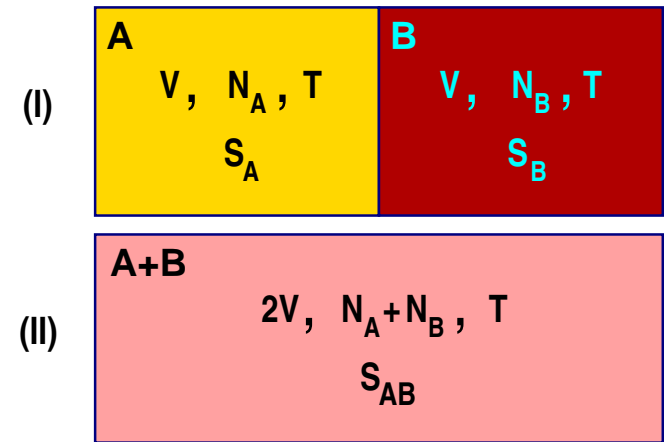
y si son indistinguibles

$$S = Nk_B \ln \frac{qe}{N} + Nk_B T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} \quad (28)$$

$$\Rightarrow S_{\text{tras}} = Nk_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi emk_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right\} \quad (29)$$

La diferencia entre ambas expresiones es notable. Sobre todo el hecho de que una dependa de $\ln V$ y la otra de $\ln(V/N)$. La corrección debida a la indistinguibilidad es crucial para asegurar que la entropía sea una magnitud extensiva. Para comprobar esta notable propiedad vamos a examinar un ingenioso experimento mental propuesto por Gibbs mucho antes de que la mera existencia de los átomos fuese un hecho experimental probado.

La Paradoja de Gibbs: Imaginemos dos gases ideales monoatómicos A y B situados, cada uno en su recipiente, en idénticas condiciones de volumen y temperatura (I en el diagrama adjunto). Rompemos la pared de separación para mezclar ambos gases en un recipiente de volumen doble, pero sin modificar la temperatura (parte II del diagrama). Podemos calcular el cambio de entropía entre ambas situaciones. Hagamoslo primero de acuerdo con la estadística de Maxwell-Boltzmann original:



$$S_I = S_A + S_B = N_A k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right\} + N_B k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \right\}, \quad (30)$$

$$S_{II} = S_{AB} = N_A k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} 2V \right\} + N_B k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} 2V \right\}, \quad (31)$$

$$\Delta S = S_{AB} - S_A - S_B = (N_A + N_B) k_B \ln 2. \quad (32)$$

Si A y B son dos gases diferentes es correcto que el proceso de mezcla produzca un aumento en la entropía del sistema y que este sea, además proporcional al número de partículas involucradas en la mezcla. De hecho, la ecuación estadístico de la **entropía de mezcla** compara bien con los experimentos en gases a baja presión. El problema, sin embargo, es que $\Delta S > 0$ incluso cuando A y B son el mismo gas y, por lo tanto, *la entropía no es una magnitud extensiva según la estadística*

de Maxwell-Boltzmann de partículas distinguibles. Este resultado está en clara contradicción con la termodinámica clásica y supuso un claro problema del que Gibbs era consciente.

Veamos ahora qué ocurre al repetir el análisis empleando las fórmulas de la estadística de partículas indistinguibles. Si A y B son gases diferentes tendremos:

$$S_A + S_B = N_A k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N_A} \right\} + N_B k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N_B} \right\}, \quad (33)$$

$$S_{AB} = N_A k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_A k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2V e}{N_A} \right\} + N_B k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m_B k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2V e}{N_B} \right\}, \quad (34)$$

$$\Delta S = S_{AB} - S_A - S_B = (N_A + N_B) k_B \ln 2, \quad (35)$$

de manera que se repite el pronóstico de la entropía de mezcla. Sin embargo, si A y B son el mismo gas y $N_A = N_B = N$ para que no haya diferencia de presión entre los recipientes iniciales:

$$2S_A = 2N k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V e}{N} \right\} = 2N k_B \ln \left\{ \left(\frac{2\pi e m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2V e}{2N} \right\} = S_{AB} \quad (36)$$

de donde $\Delta S = S_{AB} - 2S_A = 0$: la entropía de mezcla es nula cuando ambos gases son el mismo. **La estadística de Maxwell-Boltzmann corregida para tener en cuenta la indistinguibilidad de las partículas preserva el carácter extensivo de la entropía.**

Contribución traslacional al potencial químico: El potencial químico es una de las magnitudes fundamentales de la termodinámica química. Siguiendo las ideas de Lewis y Randall, para el gas ideal se adopta la expresión

$$\mu(p, T) = \mu^\circ(T) + RT \ln(p/p^\circ), \quad (37)$$

donde $p^\circ = 1 \text{ bar} = 101325 \text{ Pa}$ es una presión de referencia. La termodinámica clásica no ofrece ninguna expresión para $\mu^\circ(T)$, que debe determinarse experimentalmente. La termodinámica estadística, en cambio, sí que permite estimar su valor. De la ecuaciones de los apartados anteriores

$$\mu_{\text{tras}} = -k_B T \ln \frac{q_{\text{tras}}}{N} = -k_B T \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} \right\} \quad (38)$$

pero $V/N = k_B T/p$ para el gas ideal. Tenemos que tener cuidado al comparar las dos expresiones anteriores. Mientras la ecuación de la termodinámica clásica está expresada en moles, la ecuación estadística se refiere a moléculas. Teniendo en cuenta esta diferencia:

$$\mu_{\text{tras}}^\circ(T) = -RT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{k_B T}{p^\circ} \right\}. \quad (39)$$

En el caso del gas monoatómico, la contribución traslacional es, normalmente, la única contribución relevante. En el caso de los gases diatómicos y poliatómicos también hemos de considerar las contribuciones rotacional y vibracional.

Distribución de Maxwell de las velocidades moleculares: Vamos a examinar cómo se reparten las velocidades moleculares en un gas de partículas clásicas en equilibrio. Este resultado tiene gran importancia en el desarrollo de las teorías cinéticas y de transporte.

En ausencia de un potencial externo, la energía de un sistema de partículas independientes es exclusivamente energía cinética. Si utilizamos la descripción que proporciona la mecánica clásica $\epsilon = T = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$, donde m es la masa de la partícula y (v_x, v_y, v_z) son las componentes cartesianas del vector velocidad, \vec{v} . La fracción de población correspondiente a una energía dada será proporcional a la exponencial de Boltzmann, sólo que ahora estamos hablando de una variable continua. Por lo tanto:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = C \exp \left\{ -\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right\} dv_x dv_y dv_z, \quad (40)$$

describe la fracción de partículas cuya velocidad está comprendida entre v_x y $v_x + dv_x$, v_y y $v_y + dv_y$, y v_z y $v_z + dv_z$.

Integrando a todo el rango de velocidades podemos determinar la constante de normalización C :

$$1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = C \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T} dv_x dv_y dv_z = C \left\{ \frac{2\pi k_B T}{m} \right\}^{3/2}, \quad (41)$$

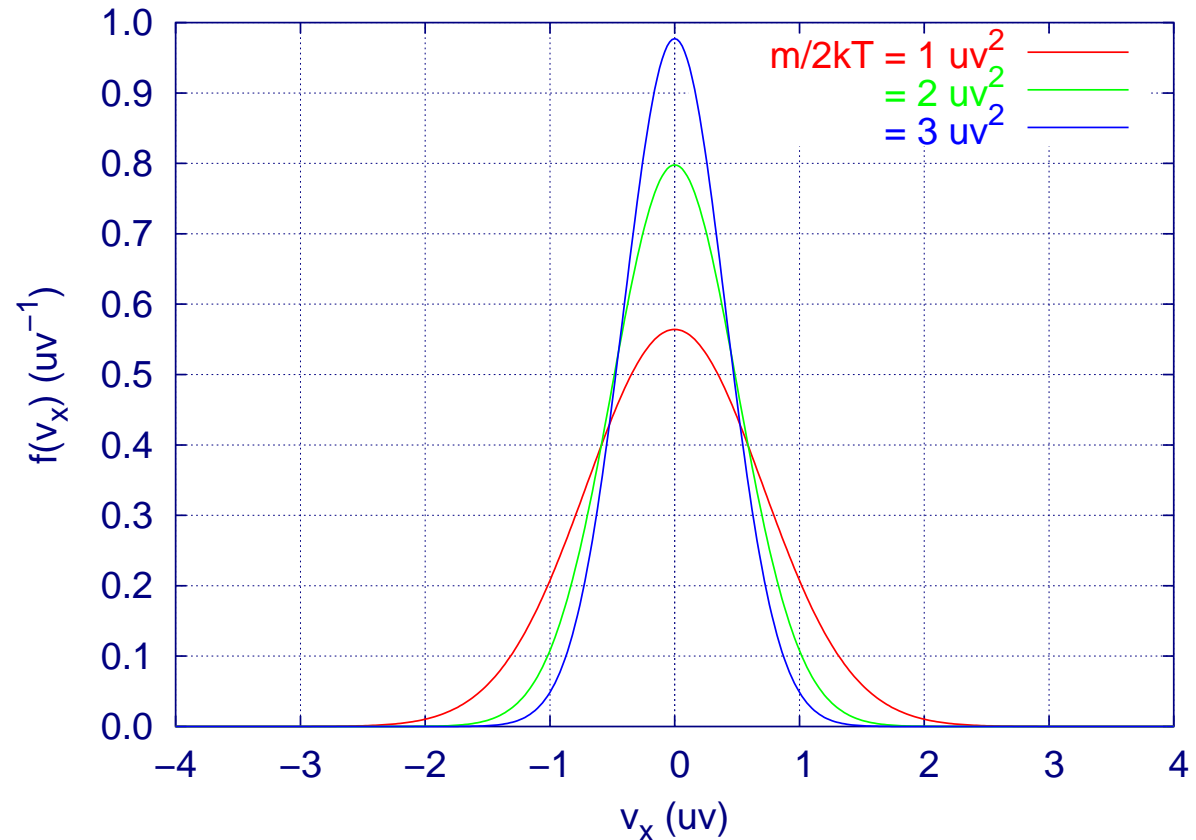
donde hemos usado $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\pi/b}$ ($b > 0$).

El resultado es la distribución de Maxwell de velocidades moleculares:

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z, \quad f(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} e^{-mv_x^2/2k_B T}, \dots \quad (42)$$

que describe la probabilidad de que una partícula tenga una velocidad comprendida en un entorno diferencial del valor $\vec{v} = v_x\vec{i} + v_y\vec{j} + v_z\vec{k}$.

En cada dimensión $f(v_\xi)$ ($\xi : x, y, z$) describe una campana de Gauss, centrada en torno al valor medio $\langle v_\xi \rangle = 0$ y con una varianza $\sigma_\xi^2 = k_B T/m$. En consecuencia, el valor medio del vector velocidad es nulo $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$, lo que puede dar la engañosa impresión de inmovilidad. Nada más lejos de la realidad, como veremos enseguida.



La distribución de velocidades moleculares puede expresarse en coordenadas cartesianas, como en la ecuación 42, pero también en coordenadas esféricas polares:

$$\begin{aligned} \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} &= \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{3/2} e^{-m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)/2k_B T} dv_x dv_y dv_z \\ &= \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi = \frac{dN(v, \theta, \phi)}{N}. \end{aligned} \quad (43)$$

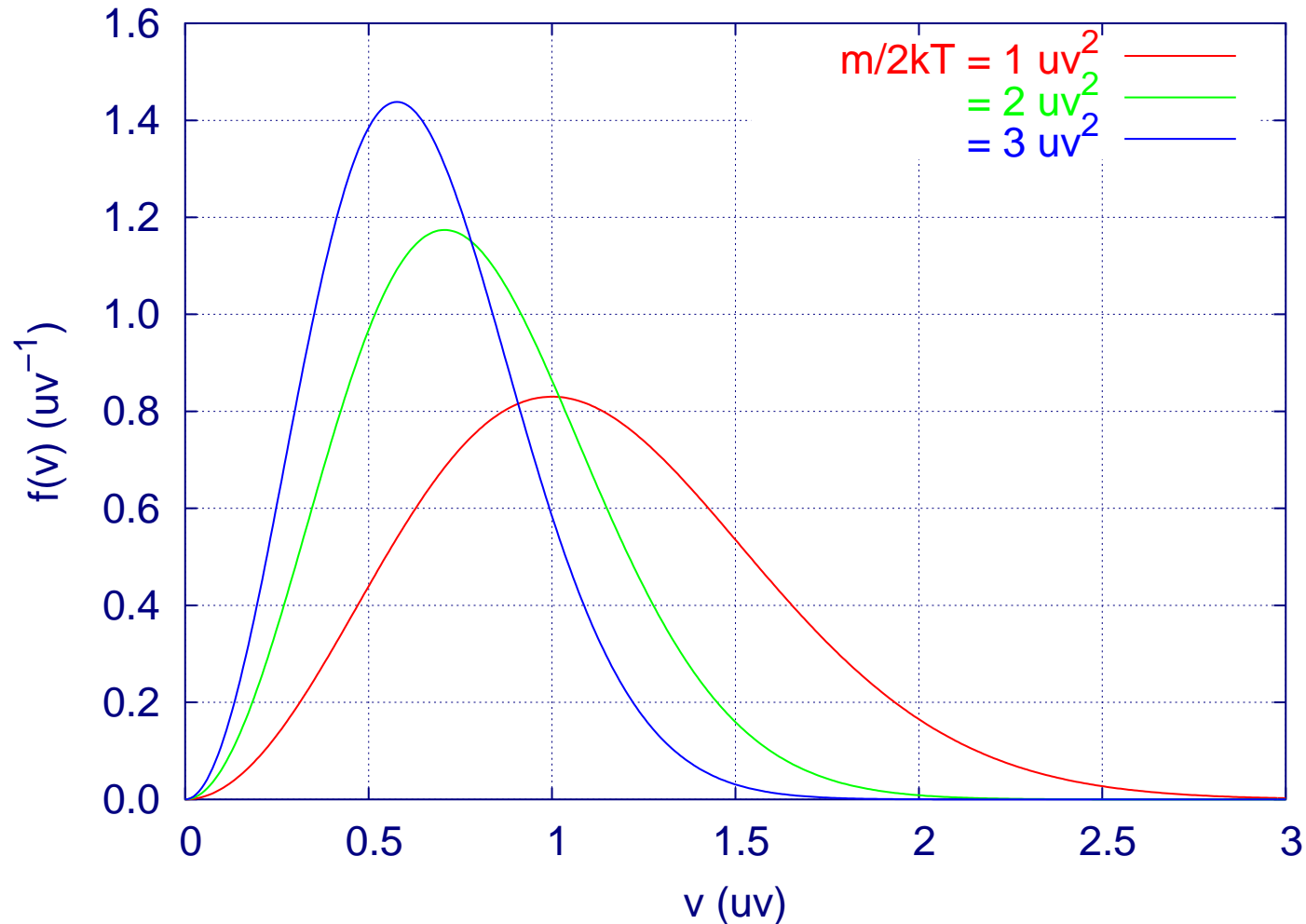
El resultado es una función de distribución que muestra claramente la simetría esférica del problema. Dicho de otro modo, las partículas se mueven al azar sin que exista ninguna dirección privilegiada de movimiento. Si integramos con respecto a las coordenadas esféricas,

$$\begin{aligned} &\left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \\ &= \boxed{4\pi \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{3/2} e^{-mv^2/2k_B T} v^2 dv = f(v)dv = \frac{dN(v)}{N}}, \end{aligned} \quad (44)$$

obtenemos la probabilidad de que el módulo de la velocidad de una partícula esté comprendido entre v y $v+dv$.

El resultado es que la función de distribución del módulo de la velocidad es completamente diferente de la distribución de las componentes cartesianas de la velocidad. El término v^2 domina el comportamiento a bajas velocidades, dando por resultado un incremento

cuadrático en el número de moléculas a medida que la velocidad crece. El término gaussiano, por el contrario, domina la región de velocidades altas, de manera que el número de moléculas en este régimen decae exponencialmente con v . Entre medias la función de distribución $f(v)$ pasa por un máximo cuya posición y altura depende de $k_B T/m$.



Podemos obtener más información acerca de esta distribución determinando el valor de tres importantes medidas centrales: la moda, la media y la media cuadrática. La moda o **velocidad más probable** corresponde al máximo de la función densidad $f(v)$. De la condición necesaria de máximo:

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 = 4\pi \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{3/2} v \left\{ 2 - \frac{2mv}{k_B T} v^2 \right\} e^{-mv^2/2k_B T}. \quad (45)$$

Es claro que las soluciones $v = 0$ y $v \rightarrow \infty$ no corresponden al máximo. Por lo tanto:

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}. \quad (46)$$

Por otra parte, las integrales

$$\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{n!}{2\alpha^{n+1}} \quad \text{y} \quad \int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2n+1}}} \quad (47)$$

permiten integrar fácilmente

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v f(v) dv = 4\pi \left\{ \frac{m}{2\pi k_B T} \right\}^{3/2} \int_0^\infty v^3 e^{-mv^2/2k_B T} dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (48)$$

y

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad v_{\text{cm}} = v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}. \quad (49)$$

La comparación entre estas tres medidas centrales muestra que $v_{\text{mp}} < \langle v \rangle < v_{\text{rms}}$ y que, de hecho,

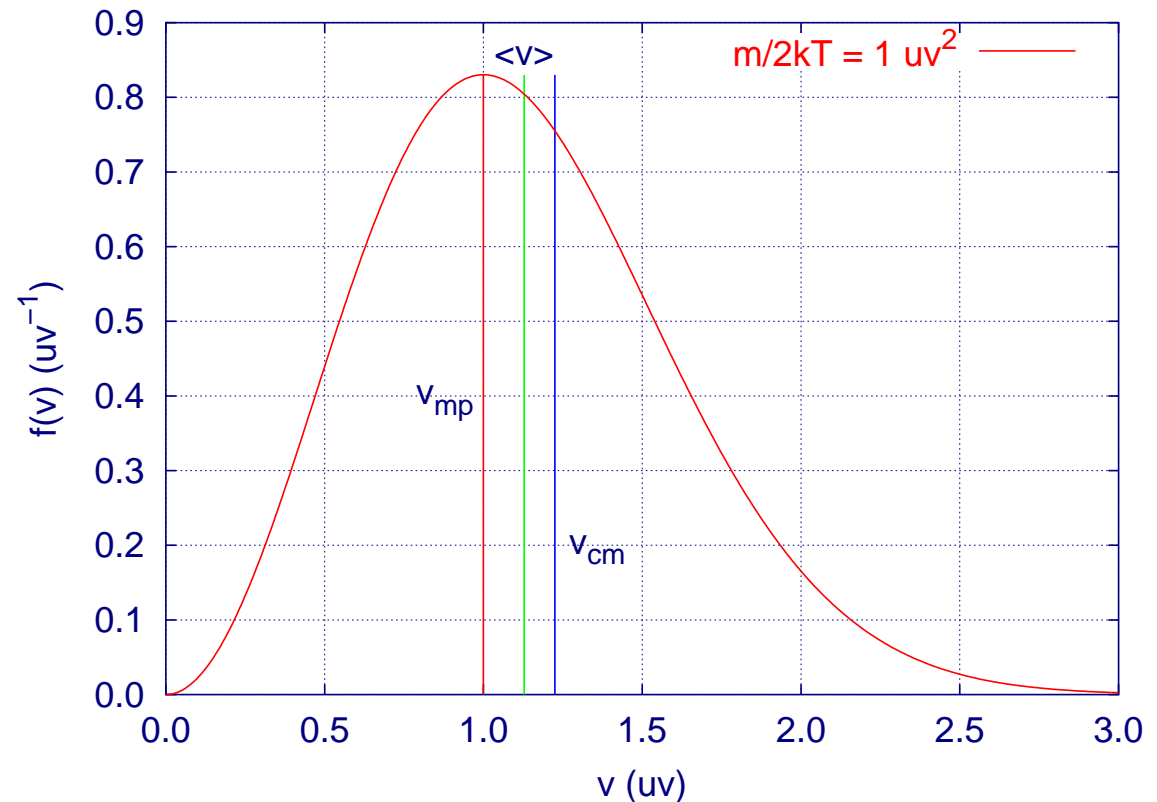
las tres se hallan en una proporción fija: $\sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$. Las tres se representan en la figura adjunta superpuestas a la función densidad $f(v)$.

Cuanto más ligeras sean las partículas o mayor la temperatura, tanto mayor será la media del módulo de velocidad. Si examinamos un gas típico veremos que, en condiciones ambiente, $\langle v \rangle$ vale miles de km/h. Por lo tanto, el hecho de que $\langle \vec{v} \rangle = \vec{0}$, como vimos antes, no se debe a la inmovilidad sino a que el movimiento molecular se produce al azar y los movimientos en una dirección compensan con los de la dirección opuesta.

Velocidad molecular media a 298 K y 1 atm.

gas	m (g/mol)	$\langle v \rangle$ (m/s)	$\langle v \rangle$ (km/h)
O ₂	32	444	1598
H ₂	2	1770	6372

Velocidad de escape terrestre: 11.2 km/s.



Función de partición vibracional: El tratamiento estadístico no requiere, usualmente, una expresión exquisitamente precisa de los niveles energéticos. De hecho, resulta suficiente utilizar el modelo de oscilador armónico más rotor rígido, el más básico de los que desarrollamos al estudiar la rotovibración de las moléculas diatómicas.

En el modelo de oscilador armónico, los estados vibracionales de una molécula diatómica AB tienen por energía

$$\epsilon_v = (v+1/2)h\nu_e \quad \text{con } v = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (50)$$

donde $\nu_e = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_e}{\mu}}$ es la **frecuencia de vibración fundamental**, k_e es la constante de fuerza y $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ la masa reducida de la molécula. Los niveles vibracionales de la molécula diatómica carecen de degeneración.

La función de partición vibracional será

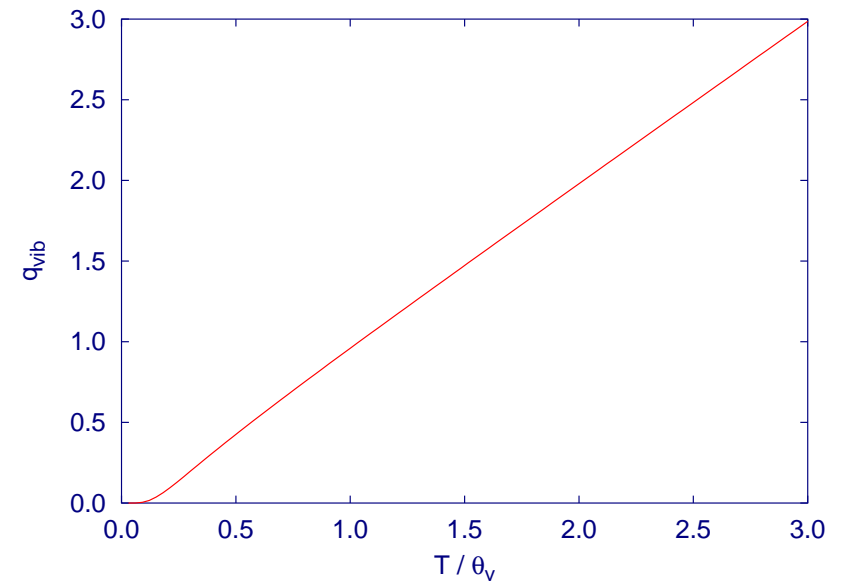
$$q_{\text{vib}}(T) = \sum_{v=0}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{(v+1/2)h\nu_e}{k_B T} \right\} = e^{-h\nu_e/2k_B T} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-vh\nu_e/k_B T}. \quad (51)$$

Dado que $r = e^{-h\nu_e/k_B T} < 1$, la suma de la ecuación anterior equivale a la suma de los términos de una progresión geométrica convergente, $\sum_{v=0}^{\infty} r^v = 1/(1-r)$, y

$$q_{\text{vib}}(T) = \frac{e^{-h\nu_e/2k_B T}}{1 - e^{-h\nu_e/k_B T}} = \frac{e^{-\theta_v/2T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}, \quad \theta_v = \frac{h\nu_e}{k_B} [=] \text{K}. \quad (52)$$

Es interesante observar que el numerador de $q_{\text{vib}}(T)$ proviene de la energía de punto cero, mientras que el denominador corresponde a la suma sobre todos los estados. También es importante comprobar que, como habíamos anticipado, la función de partición vibracional es independiente del volumen.

La figura adyacente representa q_{vib} frente a la temperatura reducida $T_r = T/\theta_v$. Podemos comprobar que, a temperatura suficientemente alta, q_{vib} crece linealmente con T_r . Y sólo se observa un crecimiento supralineal en la región $T_r < 0.1$.



La tabla siguiente muestra las temperaturas características de vibración, $\theta_v \approx 10^2\text{--}10^3$ K, de algunas moléculas diatómicas. La masa reducida tiene un efecto dominante: cuanto más ligera la molécula mayor es θ_v . El átomo más ligero domina μ en las heterodiatómicas, lo que explica que los hidruros de un mismo período tengan temperaturas reducidas muy similares. Si la masa reducida es semejante, la molécula de enlace más fuerte (mayor k_e) es la que posee mayor θ_v .

	H ₂	D ₂	OH	NH	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
θ_v (K)	6332	4483	5378	4722	2274	3393	1319	805	468	309

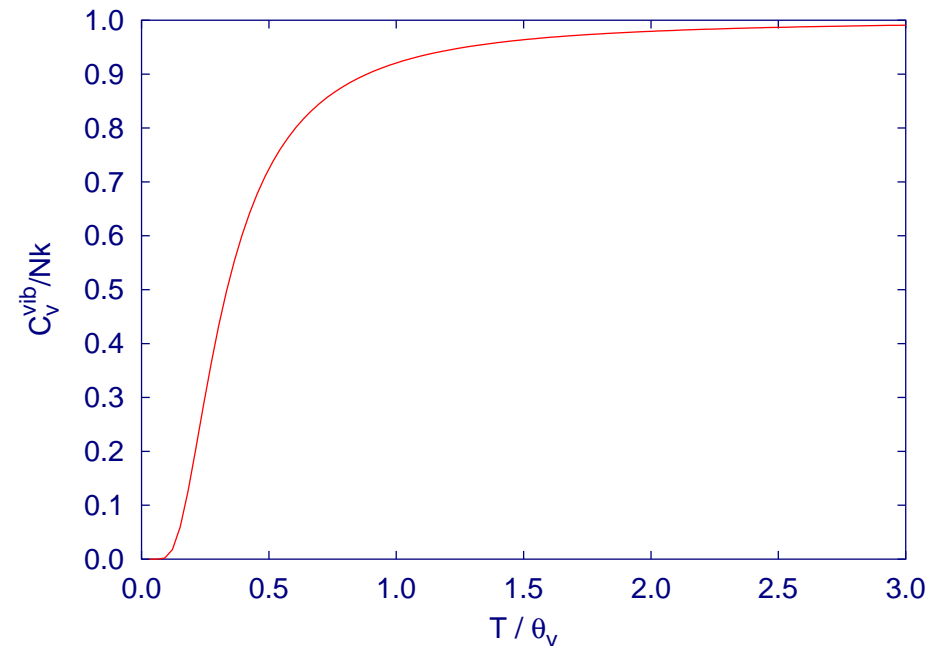
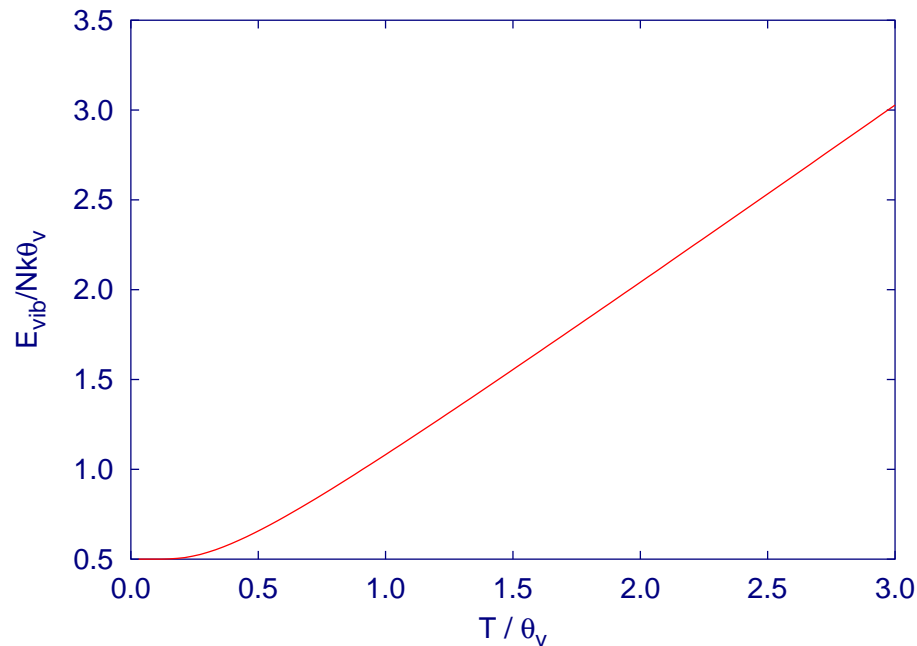
Datos procedentes del "NIST WebBook".

Entre las propiedades termodinámicas que se derivan de q_{vib} destacan la energía interna y la capacidad calorífica:

$$E_{\text{vib}} = Nk_B T^2 \left(\frac{\partial q_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V = Nk_B \theta_v \left\{ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right\}, \quad (53)$$

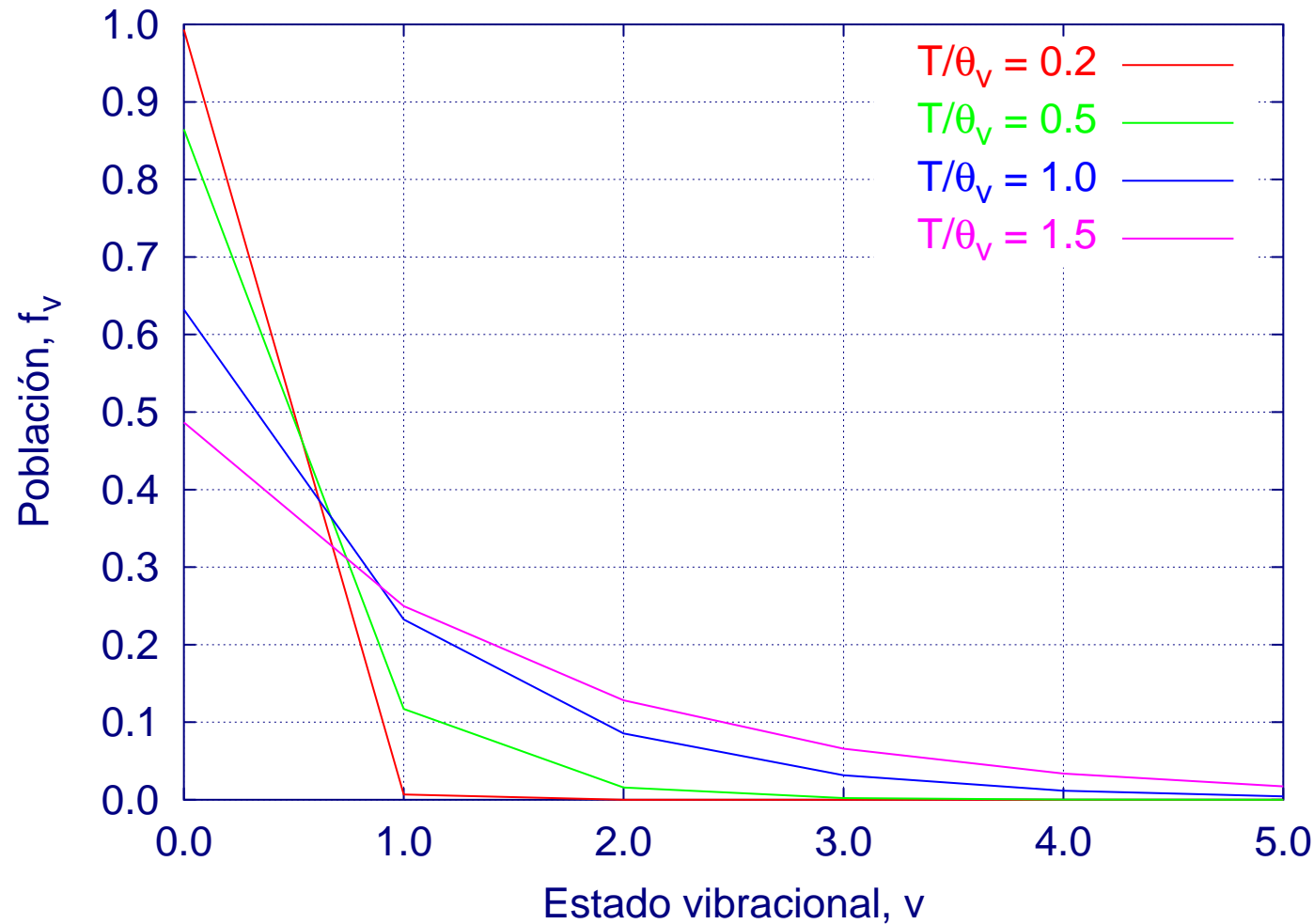
$$C_v^{\text{vib}} = \left(\frac{\partial E_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_V = Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}. \quad (54)$$

A elevadas temperaturas C_v^{vib} tiende al límite clásico del principio de equipartición, pero se necesita que $T > \theta_v$ para estar cerca de ese límite.

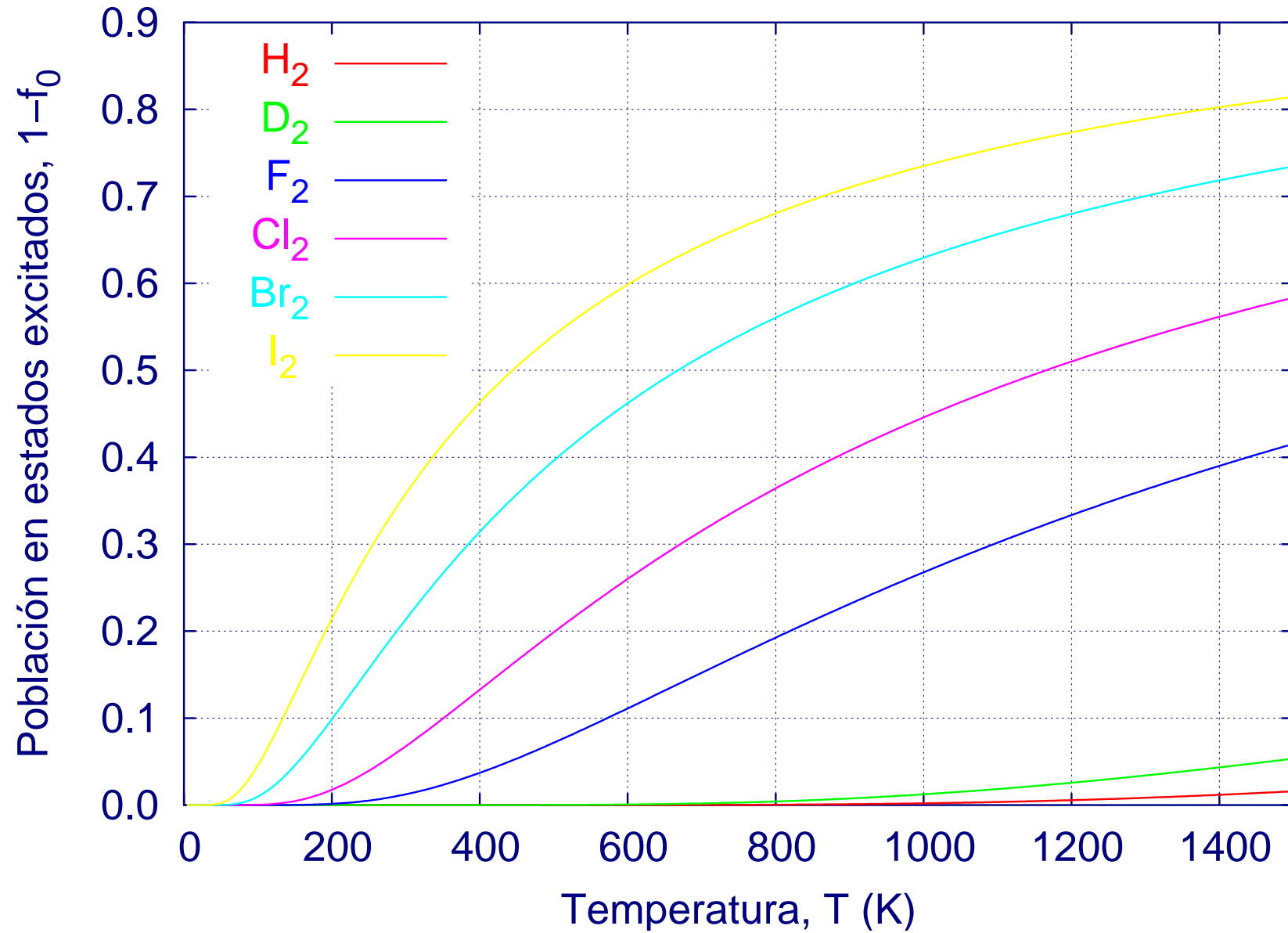


La población en equilibrio de los estados vibracionales es:

$$f_v = \frac{1}{q_{\text{vib}}(T)} e^{-(v+1/2)\theta_v/T}. \quad (55)$$



La máxima población corresponde siempre al estado fundamental $v = 0$ y decae exponencialmente con v . El aumento de la temperatura aumenta la población de los estados excitados. En condiciones ambiente, muchas moléculas diatómicas tienen una población despreciable en los estados excitados, como la figura de la página siguiente muestra claramente.



Moléculas poliatómicas: En la aproximación armónica, una molécula de N átomos dispone de $3N - 6$ modos normales independientes de vibración ($3N - 5$ si es lineal), que se pueden describir como osciladores armónicos. Cada modo normal da lugar a un número cuántico vibracional y tiene una frecuencia característica, aunque puede haber dos o más modos de igual frecuencia. La energía vibracional total es

$$\epsilon_{\text{vib}} \approx \sum_{i=1}^{3N-6} \epsilon_i = \sum_{i=1}^{3N-6} (v_i - 1/2) h\nu_i, \quad (56)$$

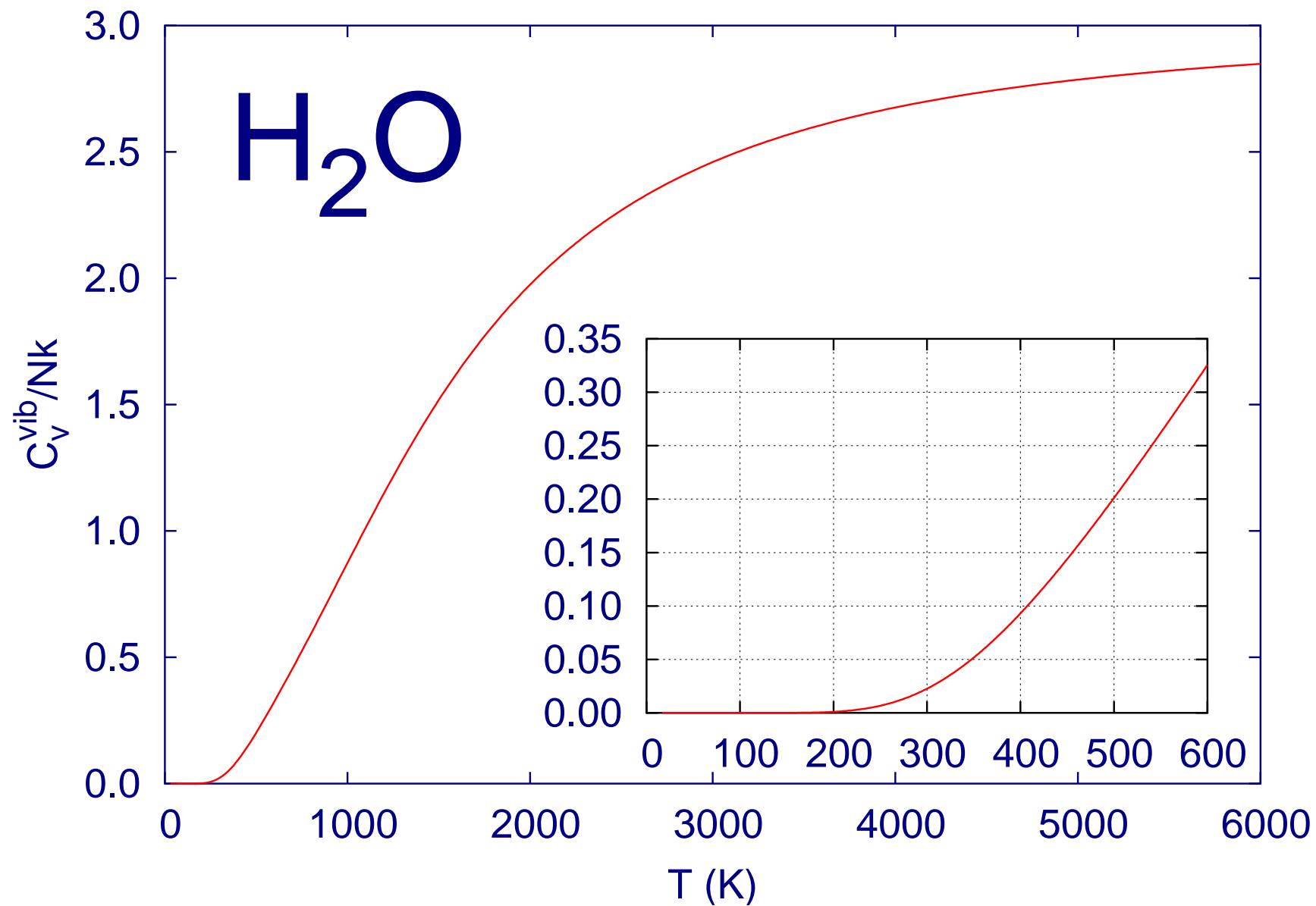
de modo que la función de partición vibracional y la capacidad calorífica vibracional son

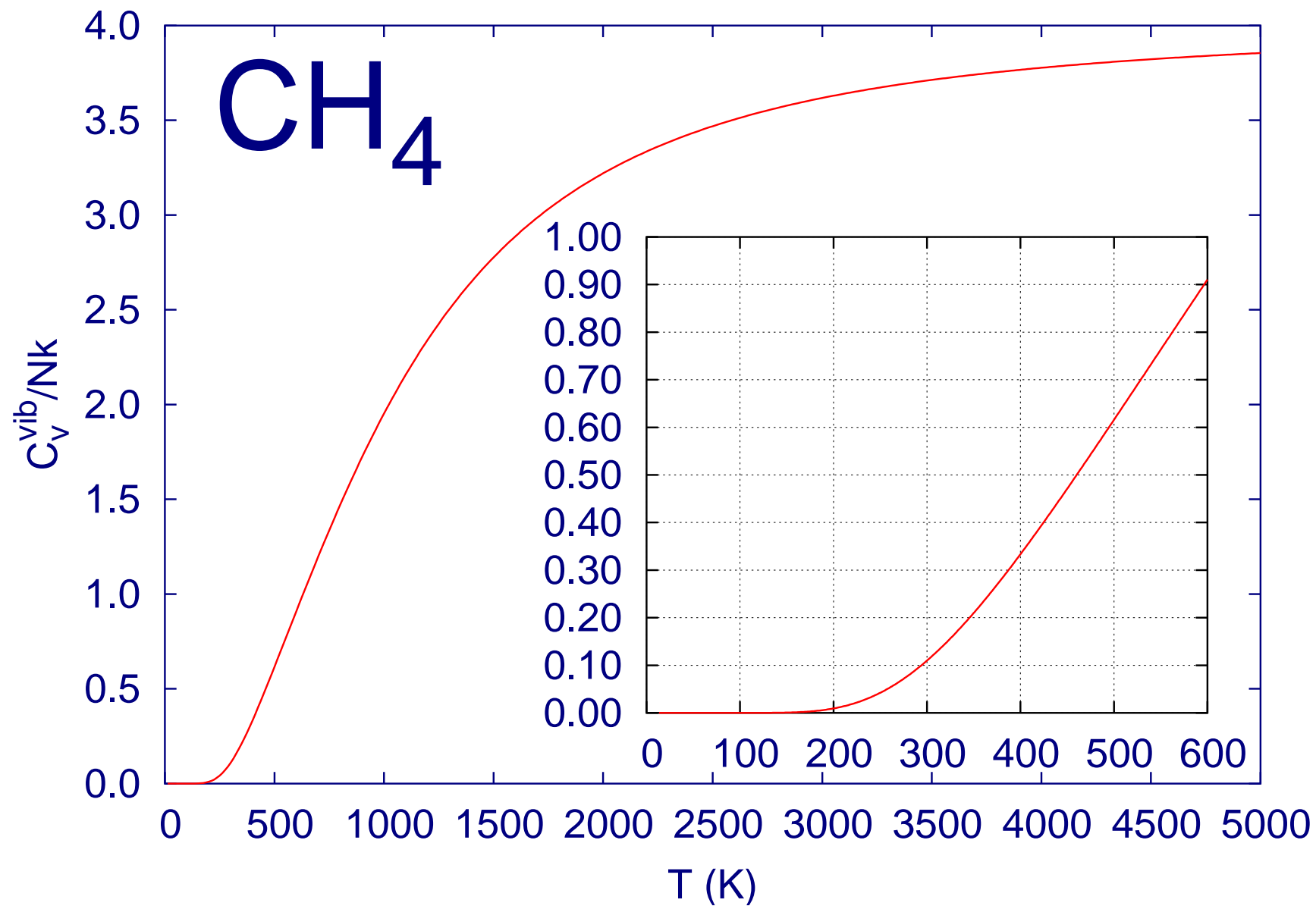
$$q_{\text{vib}}(T) \approx \prod_{i=1}^{3N-6} q_i = \prod_{i=1}^{3N-6} \frac{e^{-\theta_i/2T}}{1 - e^{-\theta_i/T}}, \quad C_v^{\text{vib}} \approx Nk_B \sum_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_i/T}}{(e^{\theta_i/T} - 1)^2}. \quad (57)$$

H ₂ O			ν_i (cm ⁻¹)	θ_i (K)
1	a_1	sym. str.	3825.32	5504
2	a_1	sym. bend.	1653.91	2380
3	b_1	asym. str.	3935.59	5662

CH ₄			ν_i (cm ⁻¹)	θ_i (K)
1	a_1	sym. str.	2917.0	4197
2	e	sym. bend.	1533.6	2206
3	t_2	asym. str.	3019.5	4344
4	t_2	asym. bend.	1306.2	1879

Datos procedentes del "NIST WebBook":





Función de partición rotacional de una molécula diatómica heteronuclear:

Usaremos un modelo de rotor rígido para determinar las energías de los estados rotacionales. Por lo tanto:

- estados rotacionales : $|JM\rangle$, $J = 0, 1, 2, \dots$, $M = 0, \pm 1, \dots, \pm J$,
- energía : $\epsilon_J = hB_e J(J+1)$, $B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu R_e^2} [=] \text{s}^{-1}$, (58)
- degeneración : $g_J = 2J + 1$.

La función de partición rotacional vendrá dada por

$$q_{\text{rot}}(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T}, \quad \theta_r = \frac{hB_e}{k_B} [=] \text{K}. \quad (59)$$

No hay una expresión analítica para la suma sobre J , como ocurre en el caso vibracional, pero la suma directa converge rápidamente y es simple de evaluar con un sencillo programa informático. Además, si la temperatura es $T > \theta_r$ resulta apropiado sustituir el sumatorio por una integración:

$$q_{\text{rot}}(T) \approx \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1)\theta_r/T} dJ = \frac{T}{\theta_r}. \quad (60)$$

La integral anterior forma parte de la llamada **fórmula de Euler-MacLaurin** para la suma de los términos de una serie. Si $f(n)$ es una función definida para una variable entera n , pero que se

comporta como una función continua en todo el intervalo real $[a, b]$:

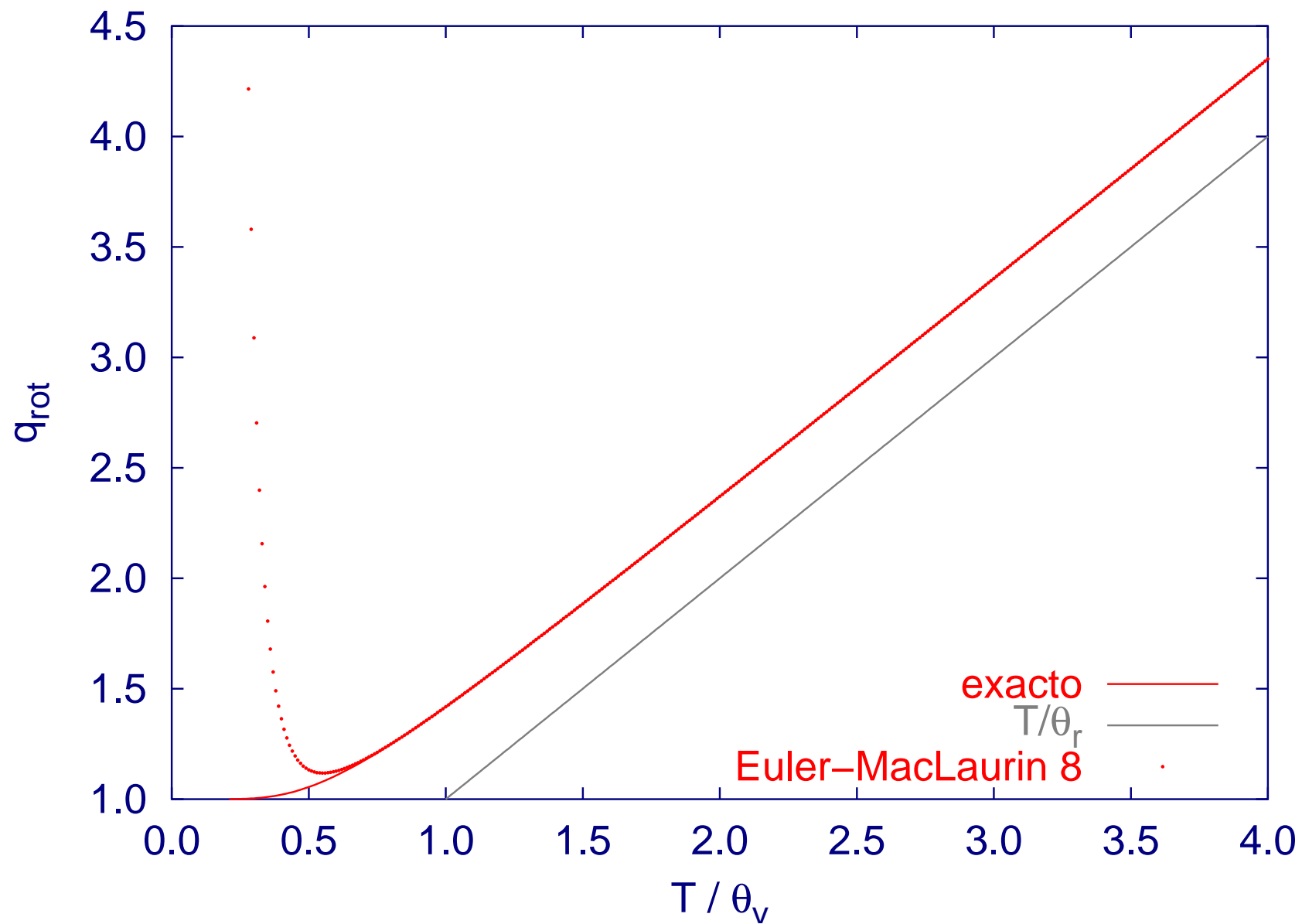
$$\sum_{n=a}^b f(n) = \int_a^b f(x)dx + \frac{1}{2} \{f(a) + f(b)\} + \sum_{j=1}^{\infty} (-1)^j \frac{B_j^*}{(2j)!} \left\{ f^{(2j-1)}(a) - f^{(2j-1)}(b) \right\}, \quad (61)$$

donde $f^{(k)}(a)$ es la derivada k -ésima en $x = a$, y los B_j^* son los **números de Bernoulli**: $B_1^* = 1/6$, $B_2^* = 1/30$, $B_3^* = 1/42$, $B_4^* = 1/30$, $B_5^* = 5/66$, $B_6^* = 691/2730$, $B_7^* = 7/6$, $B_8^* = 3617/510$, ...

Aplicada al caso de la función de partición rotacional, la fórmula de Euler-MacLaurin conduce a:

$$q_{\text{rot}}(T) = \frac{T}{\theta_r} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_r}{T} \right) + \frac{1}{15} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^3 + \frac{1}{315} \left(\frac{\theta_r}{T} \right)^4 + \dots \right\}. \quad (62)$$

Bajo cualquiera de las expresiones **59**, **60** y **62**, podemos ver en la figura siguiente que q_{rot} es una función universal de la temperatura reducida $T_r = T/\theta_r$. Para temperaturas suficientemente altas ($T > \theta_r$), la función de partición rotacional crece linealmente con T_r . En este régimen la integral simple, ec. **60**, es apropiada ya que, aunque difiere en una constante de la verdadera q_{rot} , esta diferencia desaparece al derivar para obtener las propiedades termodinámicas del gas. En el régimen $T < \theta_r$ la función de partición crece como una potencia elevada de T_r . En estas circunstancias la aproximación lineal no es válida, la aproximación de Euler-MacLaurin necesita cada vez más términos a medida que la temperatura desciende, y la única forma válida de obtener q_{rot} es realizar directamente la suma sobre niveles, ec. **59**.

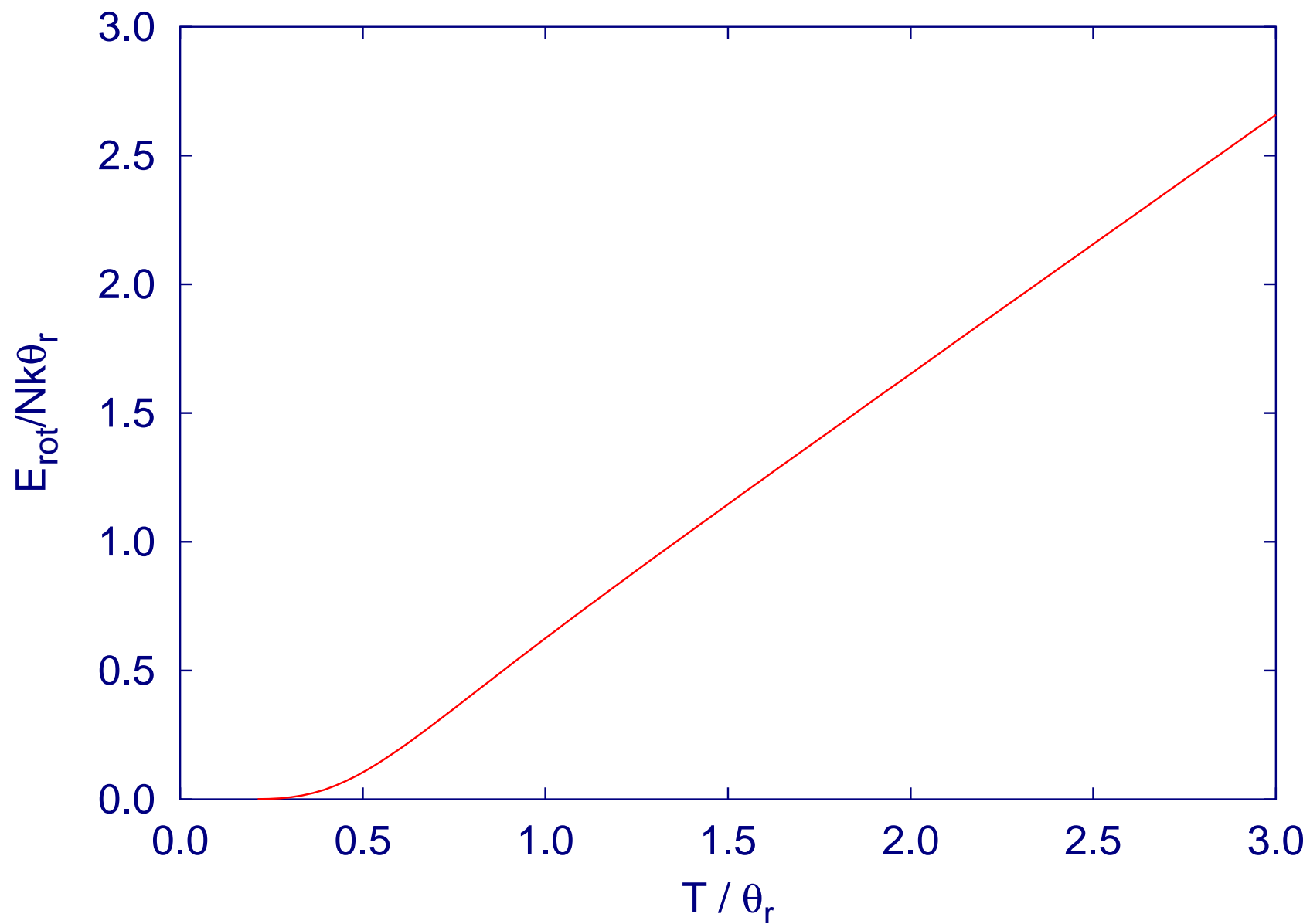


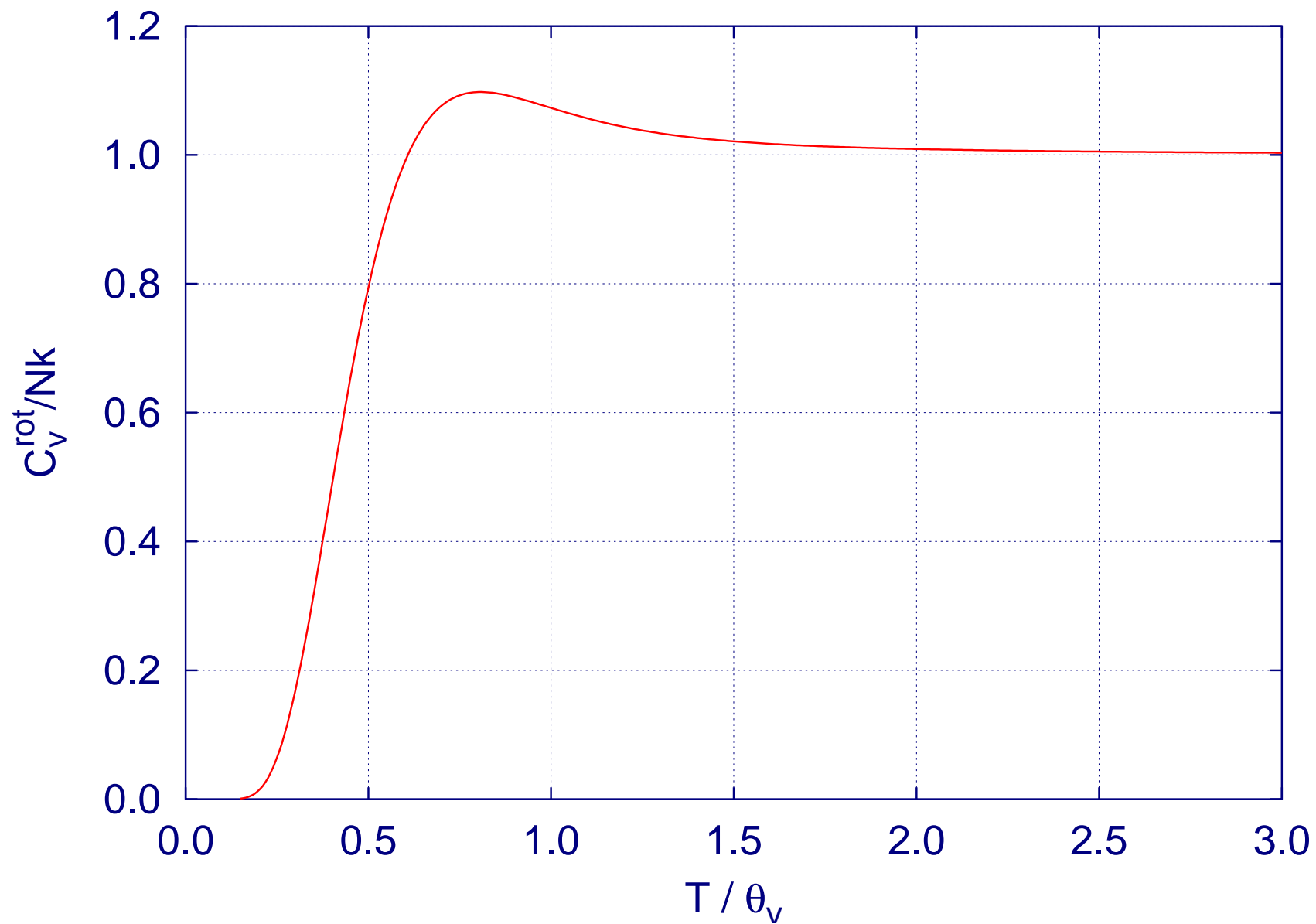
La temperatura característica de rotación, θ_r , se encuentra en el rango 10^{-2} – 10^1 K para la mayoría de moléculas pequeñas. Por lo tanto, la temperatura ambiente es *elevada* en términos rotacionales, no como ocurre con la vibración. La masa reducida y el tamaño molecular determinan la temperatura de rotación: $\theta_r \propto \mu^{-1}$, $\theta_r \propto R_e^{-2}$. Moléculas pequeñas y con, al menos, un átomo ligero presentan los valores más elevados, al contrario que las moléculas grandes y formadas por átomos pesados.

	OH	NH	CO	NO	ICI			
θ_r (K)	27.21	24.03	2.779	2.406	0.1642			
	H ₂	D ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
θ_r (K)	87.55	43.80	2.068	2.875	1.281	0.3510	0.1181	0.05377

Datos procedentes del "NIST WebBook":

En las dos figuras siguientes vemos la contribución rotacional a la energía interna y capacidad calorífica. Sus expresiones son simples de obtener a partir de la ecuación 59, aunque prolijas. Ambas son funciones universales de $T_r = T/\theta_r$. El comportamiento de C_v^{rot} es particularmente interesante. Partiendo de un valor nulo a 0 K, la capacidad calorífica crece como una sigmoide con T , acercándose al límite clásico del principio de equipartición $C_v^{\text{rot}} \rightarrow Nk_B$, que se alcanza hacia $T \approx 2\theta_r$. Lo más llamativo es que C_v^{rot} llega a superar este valor y tiende al límite *desde arriba*. Este comportamiento de la rotación es diferente al de otros grados de libertad. Desde un punto de vista práctico, $C_v^{\text{rot}} \approx Nk_B$ para la mayoría de moléculas diatómicas heteronucleares en condiciones ambiente.





El extraño comportamiento de C_v^{rot} se puede explicar como consecuencia del modo en el que se pueblan los estados rotacionales. La población en equilibrio de cada estado viene dada por

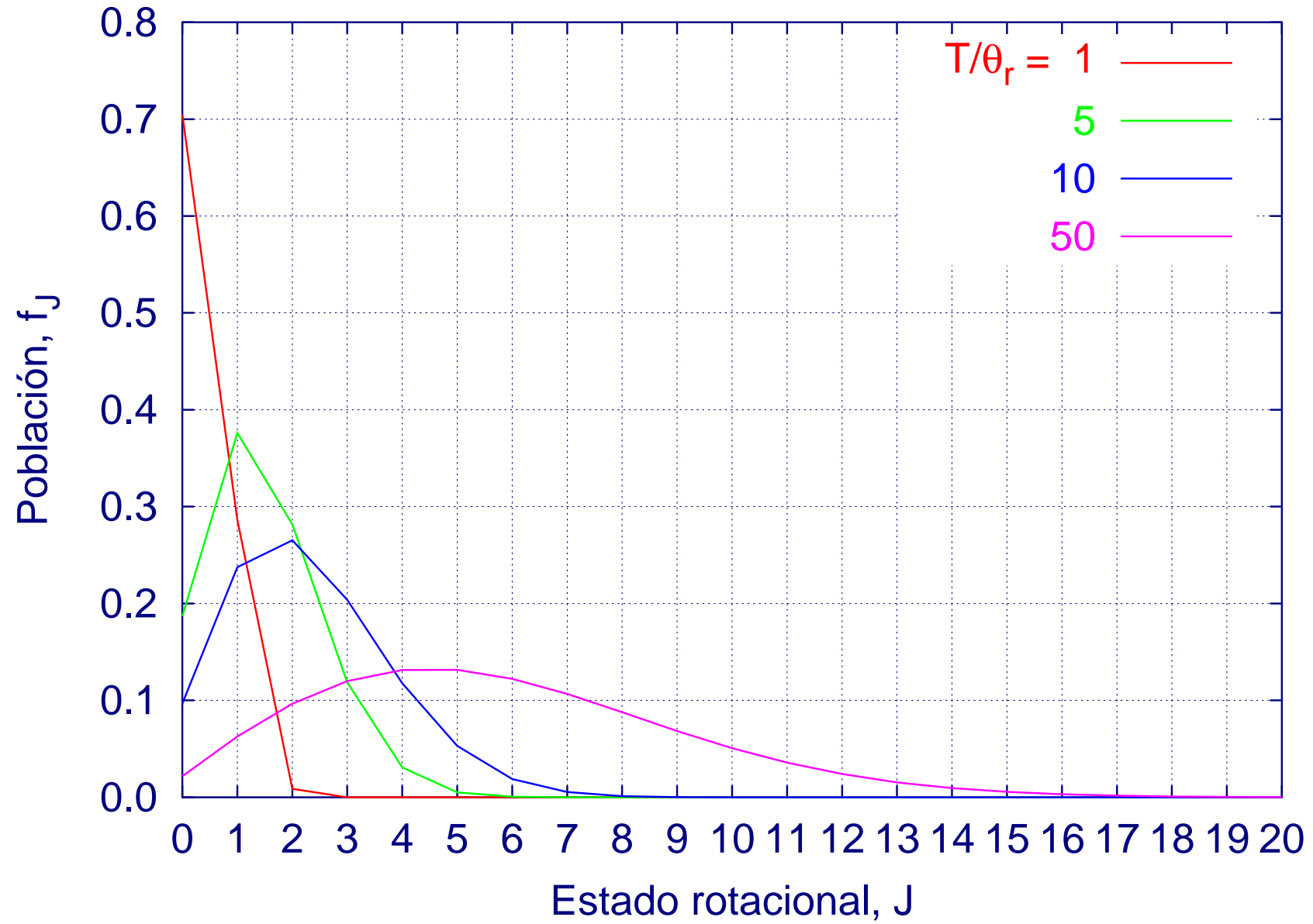
$$f_J = \frac{1}{q_{\text{rot}}(T)} (2J + 1) e^{-J(J+1)\theta_r/T}. \quad (63)$$

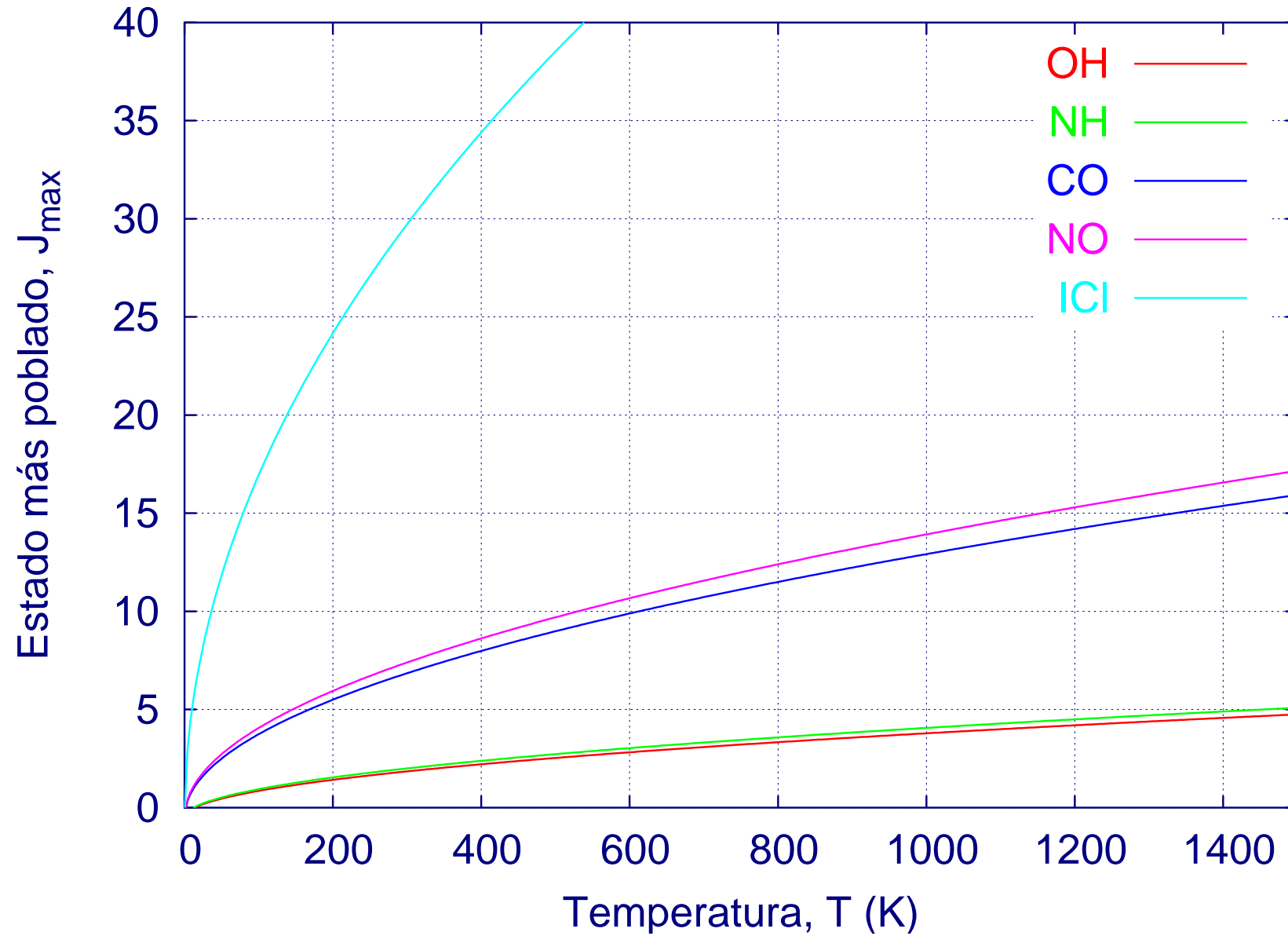
El término lineal que describe la degeneración domina el comportamiento a pequeños valores de J , mientras que el término exponencial decreciente se encarga de asegurar que $f_J \rightarrow 0$ al aumentar J . A medida que aumenta el número cuántico rotacional la población f_J aumenta, pasa por un máximo y tiende, finalmente, a decrecer exponencialmente hasta cero. A diferencia de lo que sucede para otros grados de libertad (p. ej. la vibración) el estado más poblado no es el fundamental, salvo a temperaturas muy bajas ($T \ll \theta_r$). Este comportamiento se observa claramente en la figura de la página siguiente.

Las poblaciones rotacionales dependen únicamente de la temperatura relativa $T_r = T/\theta_r$. Cuanto mayor T_r , mayor es la población de los estados excitados y mayor el valor de J del estado más poblado. Suponiendo que la función $f_J(J)$ está definida en un continuo podemos determinar fácilmente el estado rotacional más poblado:

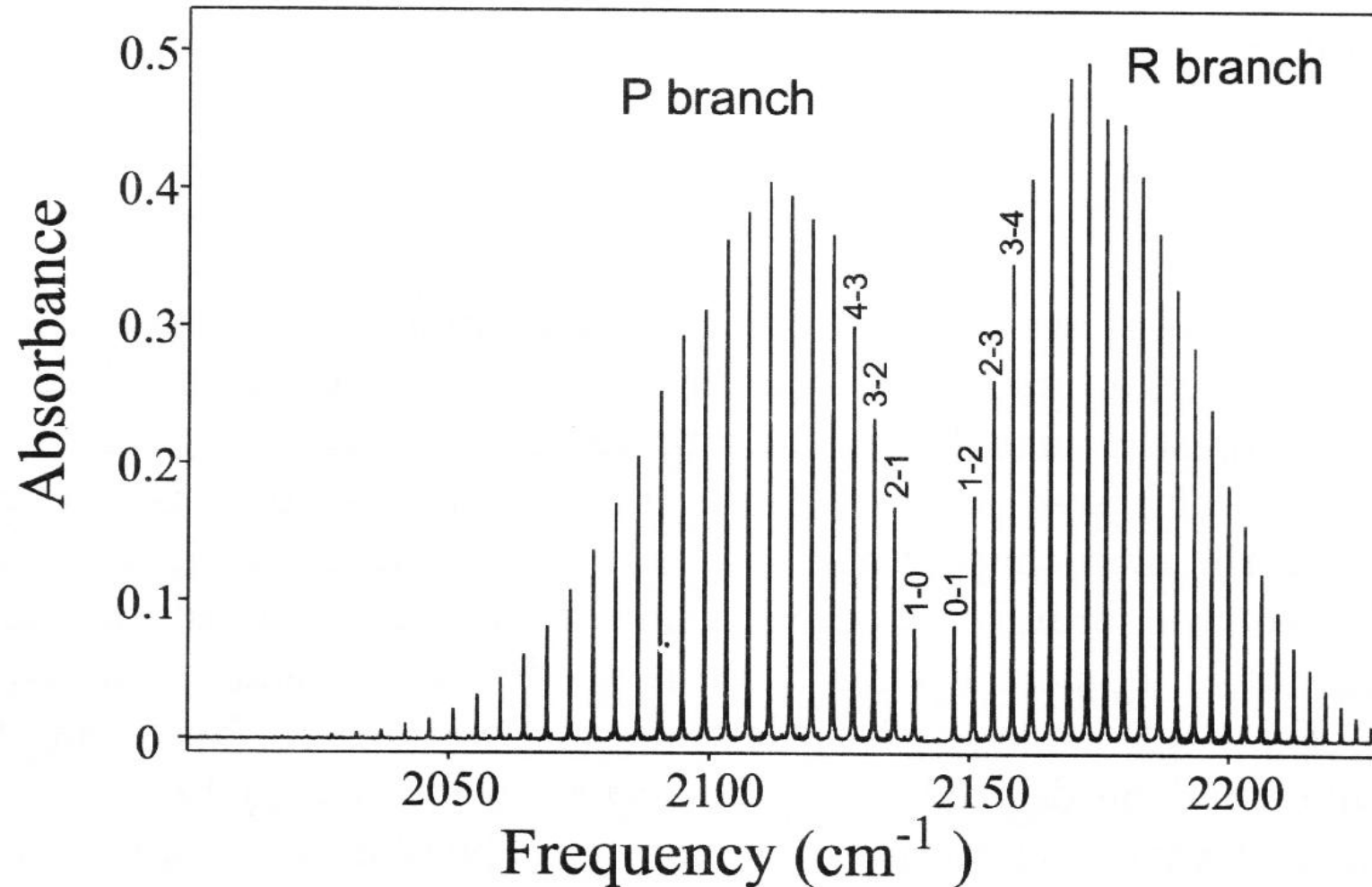
$$\text{(condición necesaria de máximo)} \quad \frac{df_J}{dJ} = 0 \quad \implies \quad 2J_{\text{max}} + 1 = \sqrt{\frac{2T}{\theta_r}}. \quad (64)$$

Como vemos, J_{max} es proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura reducida. Para T fija $J_{\text{max}} \propto \sqrt{\mu}$.





La población de los estados rotacionales domina el aspecto de los espectros de rotación y rotovibración. En este caso se trata de la transición $v : 0 \rightarrow 1$ de la molécula de CO. Las ramas P y R están formadas por las transiciones $J \rightarrow J + 1$ y $J + 1 \rightarrow J$, respectivamente. La identificación del estado más poblado, J_{\max} permite determinar la temperatura a que estaba el gas CO durante la medida.



Función de partición rotacional de una molécula diatómica homonuclear:

Hacia 1925 se observó que la capacidad calorífica del H_2 se comporta anómalamente a muy bajas temperaturas. F. Hund [*Z. Physik*, **42** (1927) 93] buscó una explicación basada en los requisitos de simetría de la función de onda total. Los dos núcleos H_a y H_b son protones y tienen espín nuclear $I = 1/2$. Por lo tanto, la función de onda completa

$$\Psi = \psi_{\text{tras}} \psi_{\text{vib}} \psi_{\text{rot}} \psi_{\text{elec}} \psi_{\text{nucl}}, \quad (65)$$

debe ser antisimétrica frente al intercambio de un núcleo por otro, dejando inalterados los electrones del sistema. Sólo las componentes *rotacional* y *nuclear* de Ψ se ven afectadas por el cambio de núcleos:

- ψ_{rot} es (a) simétrica en los estados de J par ($J = 0, 2, 4, \dots$), y (b) antisimétrica en los de J impar ($J = 1, 3, 5, \dots$);
- ψ_{nucl} , por su parte, puede ser
 - simétrica si los espines de ambos núcleos se acoplan para producir un triplete, $\{\alpha\alpha, \beta\beta, (\alpha\beta + \beta\alpha)/\sqrt{2}\}$;
 - antisimétrica si los espines nucleares se acoplan dando un singlete, $\{(\alpha\beta - \beta\alpha)/\sqrt{2}\}$.

Por lo tanto, las funciones rotacional y nuclear pueden existir en dos formas compatibles:

- **para-hidrógeno** (p- H_2), formada por moléculas con J par y espines nucleares acoplados en un singlete,
- **orto-hidrógeno** (o- H_2), cuyas moléculas tiene J impar y espines nucleares acoplados en triplete.

En el equilibrio, la función de partición roto-nuclear del H_2 será

$$q_{\text{rot-nucl}} = \underbrace{g_{\text{para}}}_{=1} \sum_{\substack{J=0 \\ \text{par}}}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T} + \underbrace{g_{\text{orto}}}_{=3} \sum_{\substack{J=1 \\ \text{impar}}}^{\infty} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}, \quad (66)$$

donde g_{para} y g_{orto} son las degeneraciones asociadas al estado de acoplamiento de los núcleos. A partir de esta función de partición se obtiene fácilmente la capacidad calorífica, *que difiere marcadamente de las medidas experimentales*.

En 1927, esta discrepancia sirvió como una fuerte evidencia en contra de la incipiente mecánica cuántica hasta que P. M. Denison [*Proc. Royal Soc. (London)* **A115** (1927) 483] logró explicar satisfactoriamente la anomalía. En condiciones de equilibrio, la proporción de moléculas de orto- y parahidrógeno será

$$\frac{N_{\text{orto}}}{N_{\text{para}}} = \frac{3 \sum_{J=1}^{\text{impar}} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}}{1 \sum_{J=0}^{\text{par}} (2J+1)e^{-J(J+1)\theta_r/T}}. \quad (67)$$

En el límite de $T \rightarrow 0$, todas las moléculas estarán en el estado $J = 0$ y, por tanto, tendremos p- H_2 . A $T > 200$ K, la degeneración nuclear será dominante y tendremos una proporción 3:1 de orto:para. Pero esto sólo es cierto si hay equilibrio termodinámico entre ambas formas. Denison conjeturó que la conversión entre las formas orto y para es lenta, lo bastante para que la mezcla con la que se comience el experimento mantenga su composición a todas las temperaturas. Por lo tanto, si comenzamos con el gas ambiente ordinario, su capacidad calorífica rotonuclear debería ser $0.25C_V^{\text{para}} + 0.75C_V^{\text{orto}}$, y esta ecuación explica perfectamente los experimentos ordinarios.

Posteriormente se comprobó que la mezcla ambiente puede ser mantenida a temperaturas muy bajas durante períodos de años sin que se produzca un cambio apreciable en su composición. La razón de que la conversión orto-para sea difícil proviene de la obligada conservación del momento angular. Básicamente, un tercer cuerpo debe recibir el momento angular del que se desprende la molécula de H_2 . Impurezas paramagnéticas, sin embargo, actúan como catalizadores en el intercambio orto-para, y esto permite en la práctica obtener p- H_2 puro y medir sus propiedades.

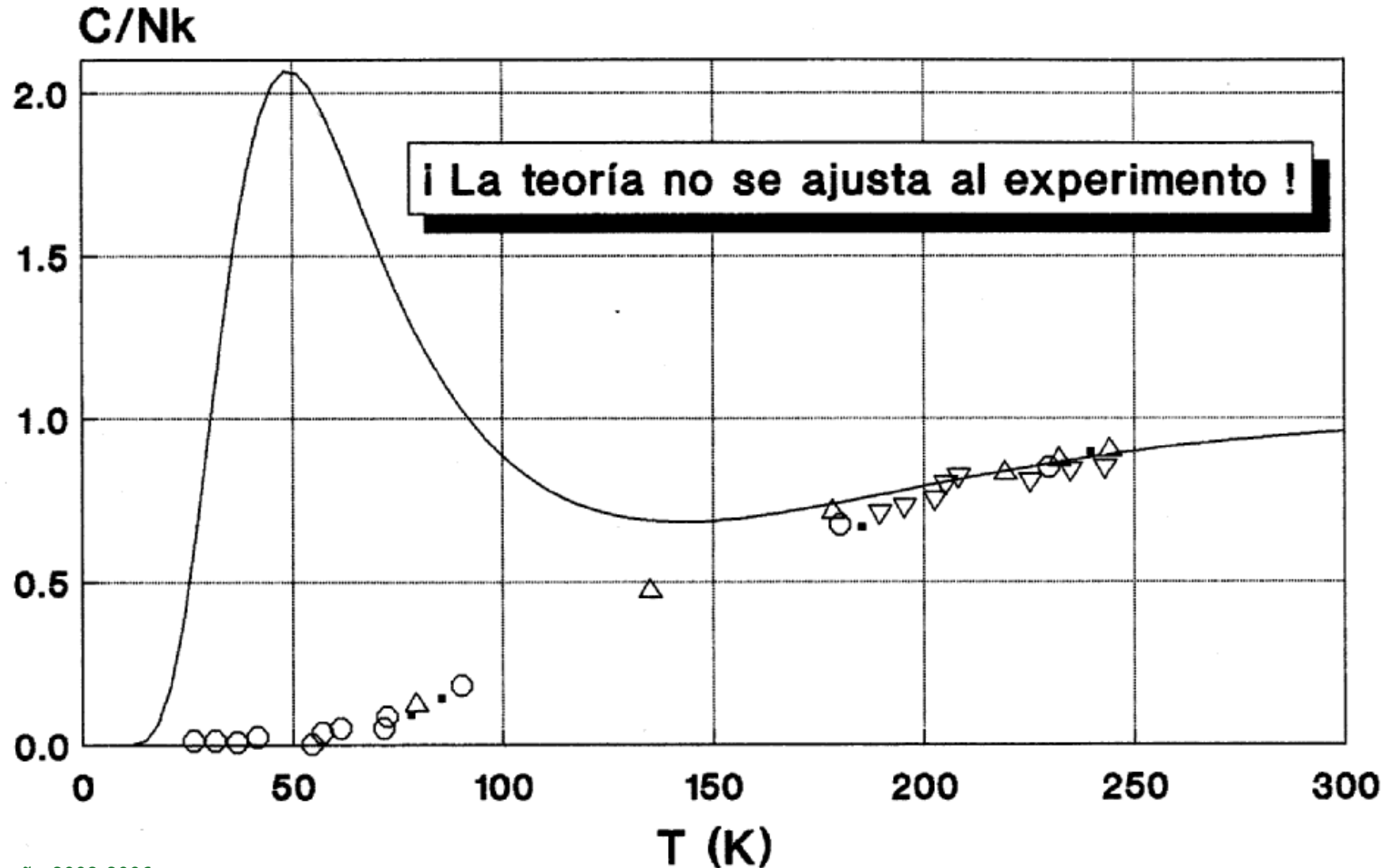
La conversión de la mezcla ambiente en parahidrógeno a muy bajas temperaturas desprende una gran cantidad de calor (670 J/g), sobre todo en comparación con el calor latente de evaporación (440 J/g). Por ello, la transformación a parahidrógeno es responsable de graves pérdidas en el almacenamiento de hidrógeno líquido: hasta un 30% en 48h, 56% en 170h, 68% en 3500h. Para evitarlo, se introducen catalizadores paramagnéticos que favorecen la conversión en parahidrógeno mientras se produce la liquefacción. Por ejemplo, en presencia de CrO_3 el tiempo de vida media del ortohidrógeno a 30 K pasa desde años a ≈ 5 min.

Otras moléculas diatómicas homonucleares pueden tener comportamientos de similar complejidad, pero se necesita una θ_r suficientemente alta y que el sistema se mantenga como gas en las cercanías de $T \approx \theta_r$. El D_2 cumple también las condiciones y está bien estudiado.

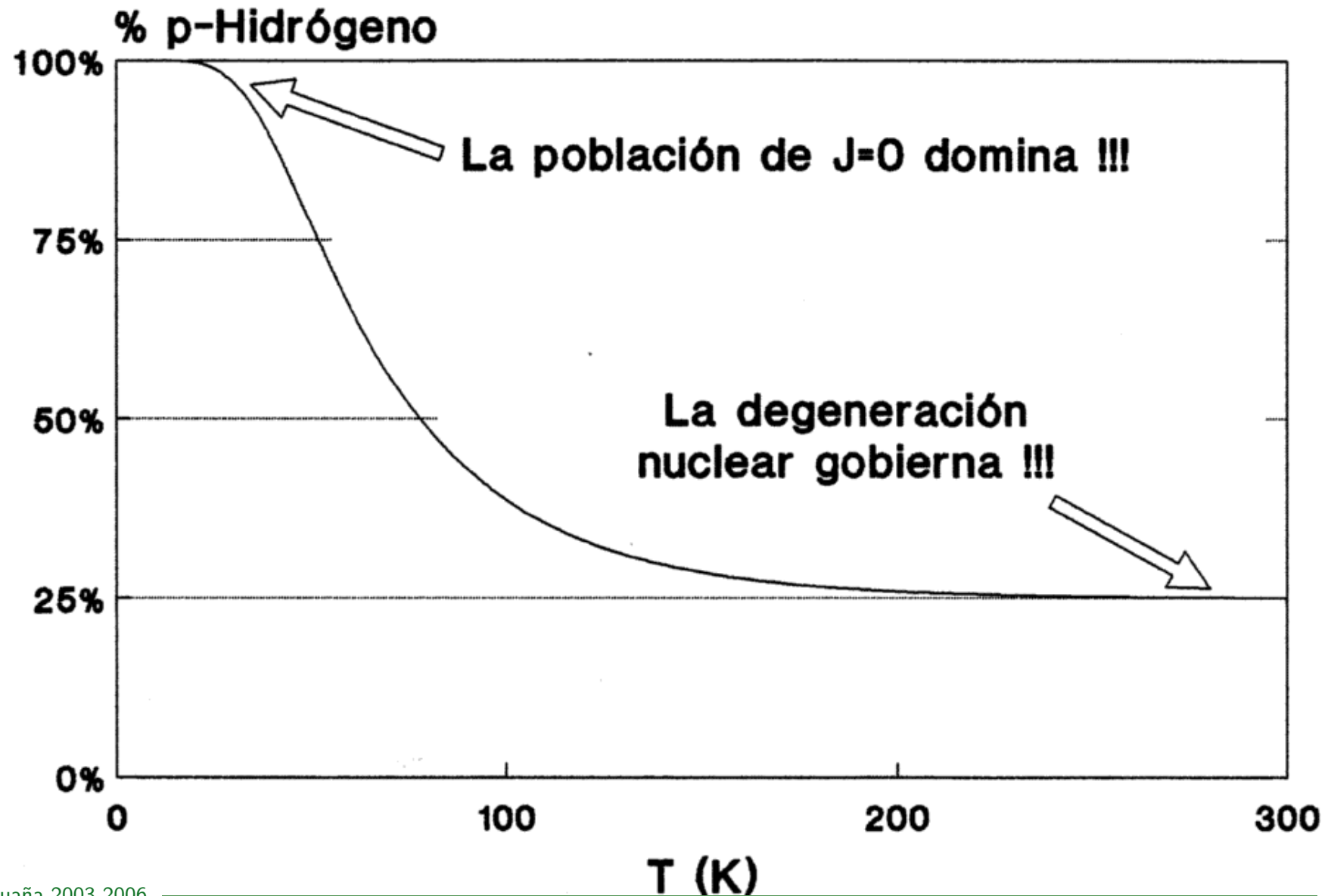
núclido	1H	2H	3H	^{12}C	^{13}C	^{14}N	^{15}N	^{16}O	^{17}O	^{18}O
I	$1/2$	1	$1/2$	0	$1/2$	1	$1/2$	0	$5/2$	2
abundancia (%)	99.985	0.015	—	98.89	1.11	99.634	0.366	99.762	0.038	0.200

Capacidad calorífica rotacional del H₂

Sistema en equilibrio perfecto

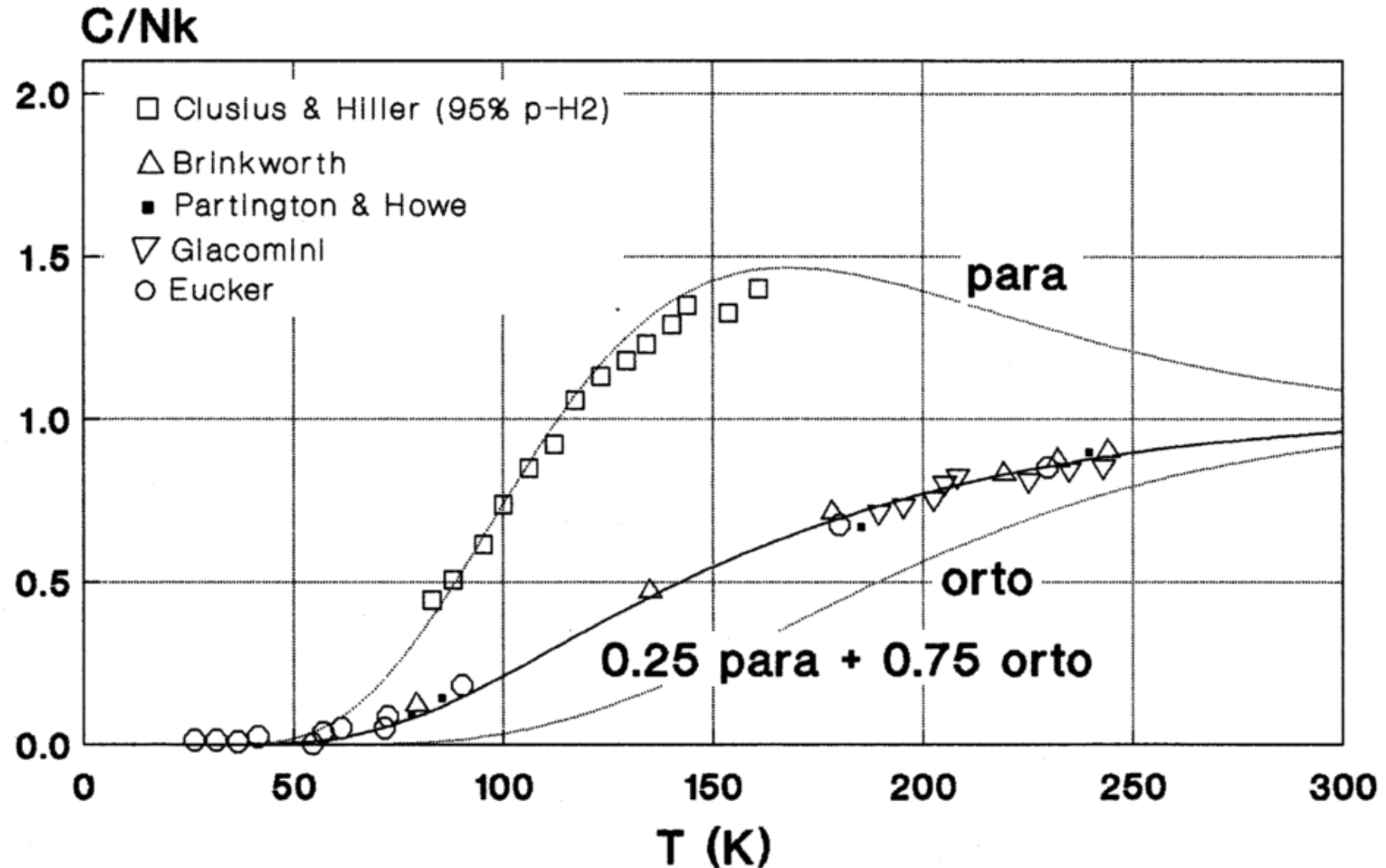


Proporción de p-H₂ en el equilibrio



Capacidad calorífica rotacional del H₂

Especies orto y para no se intercambian



Para temperaturas superiores a $\approx 1.5\theta_r$ la función de partición rotacional se puede simplificar sustituyendo la suma por una integración sobre J . El resultado es que para una molécula diatómica homonuclear:

$$q_{\text{rot}} \approx \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_r}, \quad (68)$$

donde el factor $1/2$ proviene de que sólo la mitad de los estados rotacionales contribuye en cualquiera que sea el estado nuclear.

Esta expresión se puede generalizar a moléculas poliatómicas:

$$q_{\text{rot}} \approx \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\theta_r} \quad \text{para una molécula lineal,} \quad (69)$$

$$q_{\text{rot}} \approx \frac{1}{\sigma} \left(\frac{\pi T^3}{\theta_a \theta_b \theta_c} \right)^{1/2} \quad \text{para una molécula no lineal,} \quad (70)$$

donde σ es el **número de simetría**, y equivale al número de diferentes configuraciones nucleares que se pueden alcanzar empleando exclusivamente rotaciones. De modo alternativo, σ equivale al número de operaciones que son rotaciones puras (no rotaciones impropias) en el grupo puntual molecular. Las temperaturas características de rotación provienen de los tres momentos de inercia independientes que tiene, como máximo, una molécula poliatómica:

$$A_e = \frac{h}{8\pi^2 I_a}, \quad B_e = \frac{h}{8\pi^2 I_b}, \quad C_e = \frac{h}{8\pi^2 I_c}, \quad \theta_a = \frac{hA_e}{k_B}, \quad \theta_b = \frac{hB_e}{k_B}, \quad \theta_c = \frac{hC_e}{k_B}. \quad (71)$$

	CO ₂	H ₂ O	NH ₃	ClO ₂	SO ₂	N ₂ O	NO ₂	CH ₄	CH ₃ Cl	CCl ₄
Sim.	$D_{\infty h}$	C_{2v}	C_{3v}	C_{2v}	C_{2v}	$C_{\infty v}$	C_{2v}	T_d	C_{3v}	T_d
σ	2	2	3	2	2	1	2	12	3	12
θ_a (K)	0.561	40.1	13.6	2.50	2.92	0.603	11.5	7.54	7.32	0.0823
θ_b (K)	—	20.9	13.6	0.478	0.495	—	0.624	7.54	0.637	0.0823
θ_c (K)	—	13.4	8.92	0.400	0.422	—	0.590	7.54	0.637	0.0823

En función de sus propiedades rotacionales las moléculas se denominan:

- **trompoesféricas** si $\theta_a = \theta_b = \theta_c$. La presencia de dos o más ejes de simetría $C_{n>2}$ obliga a este comportamiento.
- **tromposimétricas** si dos de las temperaturas de rotación coinciden. Este fenómeno suele ser consecuencia de la existencia de un único eje de simetría $C_{n>2}$. Si $\theta_a = \theta_b > \theta_c$ se trata de un trompo **achatado**, y se denomina trompo **alargado** si $\theta_a > \theta_b = \theta_c$.
- **trompoasimétricas** si $\theta_a > \theta_b > \theta_c$. Este es el comportamiento de las moléculas que poseen, como máximo, ejes de rotación binarios.

Equilibrio químico entre gases ideales: Sea una reacción en equilibrio:



donde ν_i es el coeficiente estequiométrico del reactante i -ésimo, con el convenio de que $\nu_i < 0$ para los reactivos y $\nu_i > 0$ para los productos.

De acuerdo con la termodinámica clásica, la condición general de equilibrio es que la actividad química sea nula y, por tanto:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0, \quad (73)$$

donde μ_i es el potencial químico del reactante.

Si todos los componentes se pueden describir como gases ideales, la función de partición canónica de la mezcla reactante será:

$$Q(N_A, N_B, \dots, T, V) = \frac{q_A(V, T)^{N_A}}{N_A!} \frac{q_B(V, T)^{N_B}}{N_B!} \dots \quad (74)$$

de manera que el potencial químico del gas A en la mezcla será

$$\mu_A = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{T, V, N_{j \neq A}} = -k_B T \ln \frac{q_A(T, V)}{N_A}. \quad (75)$$

Sustituyendo la forma del potencial químico en la ecuación general del equilibrio:

$$0 = \sum_i \nu_i \mu_i = -k_B T \sum_i \nu_i \ln \frac{q_i}{N_i} = -k_B T \sum_i \ln \left(\frac{q_i}{N_i} \right)^{\nu_i} = -k_B T \ln \prod_i \left(\frac{q_i}{N_i} \right)^{\nu_i}, \quad (76)$$

de donde

$$\prod_i \left(\frac{q_i}{N_i} \right)^{\nu_i} = 1 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\prod_i \left(\frac{q_i}{V} \right)^{\nu_i} = \prod_i \left(\frac{N_i}{V} \right)^{\nu_i} = K_c}, \quad (77)$$

siendo K_c la constante de equilibrio expresada en términos de concentraciones $c_i = N_i/V$.

La función de partición molecular de un gas ideal es lineal en V , de modo que $q_i(V, T)/V$ y, por lo tanto K_c , es sólo función de la temperatura.

En gases es frecuente expresar la constante de equilibrio en términos de presiones parciales de los componentes, pero $p_i V = N_i k_B T$, y

$$K_p = \prod_i p_i^{\nu_i} = (k_B T)^{\sum_i \nu_i} \prod_i \left(\frac{N_i}{V} \right)^{\nu_i} = (k_B T)^{\sum_i \nu_i} K_c(T). \quad (78)$$

Ej: Equilibrio en el vapor de sodio:

$$\text{CONSTANTE DE EQUILIBRIO: } K_c(T) = \frac{q_{\text{Na}_2}/V}{(q_{\text{Na}}/V)^2}, \quad K_p = \frac{p_{\text{Na}_2}}{p_{\text{Na}}^2} = \frac{1}{k_B T} K_c(T). \quad (80)$$

$$\text{FUNCIONES DE PARTICIÓN: } q_{\text{Na}} = \left(\frac{2\pi m_{\text{Na}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V q_{el}, \quad (81)$$

$$q_{\text{Na}_2} = \left(\frac{2\pi 2m_{\text{Na}} k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{2\theta_r} \frac{g_{el} e^{D_0/k_B T}}{1 - e^{-\theta_v/T}}, \quad (82)$$

DATOS DEL NA: $m_{\text{Na}} = 22.989768 \text{ g/mol} = 3.81754 \times 10^{-22} \text{ g}$. Estado fundamental $^2S_{1/2}$ ($g_{el} = 2$) y primer excitado a 16000 cm^{-1} , que podemos ignorar.

DATOS DEL NA₂: $\theta_r = 0.221 \text{ K}$, $\theta_v = 229 \text{ K}$, $D_0 = 17.3 \text{ kcal/mol}$, $D_0/k_B = 8706 \text{ K}$. Estado fundamental $^1\Sigma_g^+$ ($g_{el} = 1$) y estados electrónicos a energías muy elevadas, que podemos ignorar.

Ejercicios

1. Sea un gas formado por N_A partículas de A , N_B partículas de B , etc. Supongamos que las interacciones entre partículas son nulas o despreciables. Determina la función de partición canónica del gas en términos de las funciones de partición moleculares $q_A(V, T)$, $q_B(V, T)$, ...
2. Haciendo uso de la ecuación de estado del gas ideal y del principio de equipartición de la energía, calcula la razón entre el número de partículas y el de estados accesibles, $N/\Phi(\bar{\epsilon})$, para los gases nobles: He, Ne, Ar, Kr, Xe. Varía la temperatura en el rango 10–300 K, y la presión en el rango 0.1–10 atm. Dibuja en gráficos tus resultados más interesantes.
3. Calcula la población, relativa a la del nivel fundamental, de un nivel excitado situado 10, 100, 1000, 10000 cm^{-1} por encima de aquél. Supón que no hay degeneración y que la temperatura es 300 K.
4. Considera un átomo de He moviéndose en una sola dimensión y encerrado en una caja de 1 cm de lado. De acuerdo con el principio de equipartición de la energía en el equilibrio térmico $\epsilon_{\text{tras}} = \frac{1}{2}k_B T$. Determina el valor de número cuántico n para $T = 300$ K. Determina también el valor del cociente $\Delta\epsilon/k_B T$ si $\Delta\epsilon$ es la diferencia de energía entre los estados n y $n + 1$. Repite el cálculo para los átomos de Ne, Ar y Kr, y para las temperaturas 10 K, 100 K y 1000 K.
5. Examina las dimensiones de $\Lambda = \sqrt{h^2/2\pi m k_B T}$. ¿Encuentras una razón para que esta magnitud se denomine en ocasiones “longitud de de Broglie del cuanto térmico”? Determina el valor de Λ a 300 K para: un electrón, un átomo de He, una molécula de benceno, un virus.
6. Considera la molécula de O_2 . El nivel electrónico fundamental es ${}^3\Sigma_g^-$, y su energía mínima

se toma como cero para este ejercicio. 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 $\nu_e = 1580 \text{ cm}^{-1}$. 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 \AA . Calcula las poblaciones de los cinco primeros niveles rotacionales excitados relativas a la del estado fundamental a 300 K.

7. 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 ϵ_2 que en el ϵ_1 ?
8. Determina la temperatura a la que fué realizado el espectro de rotovibración representado en la pág. 303.