

## QF3: Termodinàmica Estadística II

### 1 Relació entre $\beta$ i la temperatura absoluta. Interpretació del treball. Fórmula de l'entropia

La forma de transferir energia a un sistema pot ser en forma de treball, cosa que suposa la variació de paràmetres externs del sistema, i de calor, on aquest paràmetres romanen constants. Per a tenir una visió microscòpica del processos d'intercanvi d'energia, considerem un conjunt de partícules confinades en una caixa 1D. Les energies d'aquestes partícules estan quantificades i depenen del volum (de la longitud en una caixa 1D). Si variem el volum mantenint la població dels diferents nivells  $\varepsilon_i(L)$  canviem l'energia perquè canviem l'energia dels nivells:

$$dE = \sum_i n_i d\varepsilon_i \quad (1)$$

Si fixem el volum (L en el cas 1D) però permetem que un mecanisme d'interacció amb la radiació, pot haver-hi transicions entre estats quàntics i, per tant, intercanvi d'energia, sense que canviem les energies dels nivells quàntics (i per tant, els paràmetre extern del sistema). A aquesta forma d'intercanvi d'energia és allò que la termodinàmica macroscòpica anomena calor:

$$dE = \sum_i \varepsilon_i dn_i \quad (2)$$

Si el sistema està adiabàticament aïllat no pot haver emissió absorcions de fotons. Fixem-nos que tenim sensació de calor quan ens apleguen fotons de freqüència en el rang del IR. Altres freqüències, com ara les microones o la radiació visible, també són però una font de calor, en el sentit que permeten transicions entre estats estacionaris. Aleshores, si el sistema està adiabàticament aïllat, l'única forma de transmetre energia (treball termodinàmic) implica la variació del paràmetre extern, i per tant de l'energia dels estats estacionaris sense variar les poblacions. Identifiquem doncs el primer principi de la termodinàmica,  $dU = d'Q - d'W$ , amb la variació d'energia  $dE = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$ , i per tant,

$$d'Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i \quad d'W = - \sum_i n_i d\varepsilon_i \quad (3)$$

Cercarem ara la interpretació microscòpica de l'entropia. Recordem l'expressió del nombre de complexions d'una distribució:

$$\Omega = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!} \quad (4)$$

Escrivim el seu logaritme i especifiquem el cas de la distribució més probable

$$\ln \Omega_0 = \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln(g_i e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i}) + n_i) = \alpha \sum_i n_i + \beta \sum_i n_i \varepsilon_i + \sum_i n_i = \alpha N + \beta E + N \quad (5)$$

Si recordem que  $e^{-\alpha} = f/N$  trobem que  $\ln \Omega_0 = N \ln f - N \ln N + \beta E + N$ .

Considerem ara un canvi energètic infinitesimal. La temperatura i energies finals i, per tant, la  $\beta$  i la funció de partició  $f$  hauran canviat fins uns valors  $\beta'$  i  $f'$ , de manera que per l'estat final podem escriure  $\ln \Omega'_0 = N \ln f' - N \ln N + \beta' E' + N$  i per a la variació

$$d \ln \Omega_0 = \ln \Omega'_0 - \ln \Omega_0 = N d \ln f + \beta dE + E d\beta \quad (6)$$

La funció de partició és funció de  $\beta$  i les energies  $\varepsilon_i$ , per tant, ho és de la temperatura empírica  $\beta$  i del volum. Escrivim doncs

$$N d \ln f = N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V d\beta + N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_\beta dV \quad (7)$$

El primer terme:  $N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \beta} \right)_V = \frac{N}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_V = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} (-\varepsilon_i) = - \sum_i n_i \varepsilon_i = -E$

El segon:  $N \left( \frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_\beta = \frac{N}{f} \left( \frac{\partial f}{\partial V} \right)_\beta = e^{-\alpha} \sum_i g_i e^{-\beta \varepsilon_i} \left( -\beta \frac{d\varepsilon_i}{dV} \right) = -\beta \sum_i n_i \frac{d\varepsilon_i}{dV}$

que substituïm en l'expressió de  $d \ln \Omega_0$  dóna lloc a:

$$d \ln \Omega_0 = -E d\beta + \beta d'W + \beta dE + E d\beta = \beta d'Q = \beta T dS \quad (8)$$

Com  $d \ln \Omega_0$  és una diferencial exacta, cal que també  $\beta T dS$  ho siga. Vol dir que cal que hi hagi una funció  $\phi(S)$ , de manera que  $d\phi = \beta T dS$ , cosa que implica que el producte  $\beta T$  ha de ser una funció de  $S$ .

Considerem ara un sistema compost:  $AB = A + B$ . Tenim que mentre  $\Omega_{AB} = \Omega_A \cdot \Omega_B$  resulta que  $S_{AB} = S_A + S_B$ . Amb la qual cosa  $\phi(S_A + S_B) = \phi(S_A) + \phi(S_B)$ . Per tant  $\phi(S)$  ha de ser una funció lineal de l'entropia:

$$\phi(S) = \ln \Omega_0 = aS + b \quad \rightarrow \quad S = k \ln \Omega_0 + c \quad (9)$$

on definim  $k = 1/a$  i  $c = -b/a$ . Si tenim en compte que el tercer principi de la termodinàmica macroscòpica afirma que l'entropia d'un cristall a  $T = 0K$  (on el nombre de complexions és la unitat) val zero, podem finalment concloure que  $S = k \ln \Omega_0$ . I si recordem que el nostre tractament identifica valors totals i valors més probables  $\Omega_0 \approx \Omega$ , trobem una justificació intuïtiva al *postulat de Boltzman*:

$$S = k \ln \Omega \quad (10)$$

Finalment, des de les expressions  $d \ln \Omega_0 = \beta T dS$  i  $S = k \ln \Omega_0$  inferim que  $k = \frac{1}{\beta T}$ , és a dir,  $\beta = \frac{1}{kT}$ . A la constant  $k$  l'anomenarem *constant de Boltzman*.

### 2 Magnituds termodinàmiques en termes de la funció de partició

- A partir de la identificació entre energia interna i suma d'energia de partícules constituents:  $U = \sum_i n_i \varepsilon_i$ , la fórmula de  $n_i$  per a la distribució més probable,  $n_i = \frac{N}{f} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ , i la de la funció de partició (i les seues derivades) trobem que:

$$U = N k T^2 \left( \frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (11)$$

- A partir de  $S = k \ln \Omega_0$ ,  $\Omega = \prod_i \frac{(g_i)^{n_i}}{n_i!}$  i la fórmula de  $n_i$  per a la distribució més probable  $n_i = \frac{N}{f} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$  trobem que:

$$S = k N \ln \left( \frac{f e}{N} \right) + \frac{U}{T} \quad (12)$$

- A partir de  $F = U - TS$  trobem:

$$F = -k T N \ln \left( \frac{f e}{N} \right) \quad (13)$$

- A partir de la definició de potencial químic en termes de la funció  $F$ ,  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial n} \right)_{TV}$ , tenint en compte que  $N = n N_A$  ( $N_A$  és el número d'Avogadre i  $n$  el nombre de mols) i que  $e^\alpha = f/N$  trobem que:

$$\mu = -k T N_A \alpha \quad (14)$$

- De la relació entre la funció de Gibbs i el potencial químic,  $G = n \mu$ , la relació entre  $G$  i  $F$ ,  $G = F + PV$  i la llei de gasos ideals, trobeu que

$$k = \frac{R}{N_A} \quad (15)$$

- Trobem que  $P = N k T \left( \frac{\partial \ln f}{\partial V} \right)_T$

### 3 Càlcul quàntic de la funció de partició

Cap. 4 i 5 de B.J. McClelland Statistical Thermodynamics  
 Cap. 20 de P. W. Atkins.

#### Exercicis:

1. Calculeu la funció de partició traslacional. Sol:  $f_t = \frac{1}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} V$
2. Calculeu la funció de partició vibracional d'una molècula poliatómica. Sol:  $f_v^{tot} = \prod_i f_v^{(i)}$
3. Calculeu la funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica heteronuclear. Sol:  $f_r = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$ .
4. La funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica homonuclear és  $f_r = \frac{1}{\sigma} \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$ ,  $\sigma = 2$ .
5. La funció de partició rotacional d'una molècula poliatómica és  $f_r = (\frac{8\pi^2 kT}{h^2})^{3/2} (\frac{\pi ABC}{\sigma})^{1/2}$
6. La funció de partició nuclear i electronica, tenint en compte que el primer nivell d'energia excitat en cada cas és molt més energètic que l'energia del nivell fonamental, és simplement la degeneració dels estats fonamentals electrònic o nuclear.

### 4 Equilibri químic: llei d'acció de masses

Per a detalls Cap 7 del *Statistical Mechanics* de Norman Davidson i Cap. 9 de McClelland.

La idea és simple, la termodinàmica ens diu que:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_p \quad (16)$$

Però  $\Delta G^0 = \sum_i \nu_i \mu_i^0$ , on  $\nu_i$  són els coeficients estequiomètrics de la reacció.

Per un altra banda hem vist que  $\mu = -RT\alpha$ , on  $e^\alpha = \bar{f}/N$ , amb  $\bar{f} = f_0 \cdot f = f \cdot e^{-\epsilon_0/kT}$ . Aleshores,

$$\Delta G^0 = -RT \sum_i \ln \left[ \left( \frac{f_i}{N_i} \right)^{\nu_i} e^{-\nu_i \epsilon_i^0/kT} \right] = -RT \ln \left[ \prod_i \left( \frac{f_i}{N_i} \right)^{\nu_i} \cdot e^{-\Delta \epsilon^0/kT} \right] \quad (17)$$

Des de les equacions 16 i 17 concloem que

$$K_p = \prod_i \left( \frac{f_i}{N_i} \right)^{\nu_i} \cdot e^{-\Delta \epsilon^0/kT} \quad (18)$$

Hem vist en la secció anterior que únicament la funció de partició de translació depen del volum,  $f^{trans} = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3}$ . En la fórmula 18 cada funció de partició total del component  $i$  està dividida pel nombre  $N_i$  de partícules. Si en les funcions de partició traslacionals introduïm volum molar, és a dir, escrivim funcions de partició traslacional molar, aleshores, per tots els components  $i$ ,  $N_i$  és el nombre d'avogadre  $N_A$  i l'equació anterior queda.

$$K_p = \prod_i f_i^{\nu_i} \cdot N_A^{-\Delta \nu} \cdot e^{-\Delta \epsilon^0/kT} \quad (19)$$

Recordem que  $\mu_i^0$  és el potencial químic a pressió  $P_0$  ( $\equiv 1 \text{ at}$ ) i temperatura  $T$ , i per tant que la constant d'equilibri

$$K_p = \prod_i (P_i/P_0)^{\nu_i} = \prod_i N_i^{\nu_i} \left( \frac{kT}{VP_0} \right)^{\Delta \nu} = N_A^{-\Delta \nu} \prod_i N_i^{\nu_i} = N_A^{-\Delta \nu} K_N \quad (20)$$

Escrivim doncs que

$$K_N = \prod_i f_i^{\nu_i} \cdot e^{-\Delta \epsilon^0/kT} \quad (21)$$

### 5 Cinètica molecular: Teoria de l'estat de transició

Cap. 12 de McClelland

De manera molt simple, considerem la reacció  $A + B \rightleftharpoons X^\ddagger \rightarrow P$  en la que postulem la presència d'un equilibri entre reactius i complex activat, regida per la constant d'equilibri

$$K = \frac{[X^\ddagger]}{[A][B]} \quad (22)$$

on  $K = K_N \cdot V$ . Podem escriure aquesta constant en termes de les funcions de partició,

$$K = \frac{f^\ddagger}{f_A f_B} e^{-E_0/kT} \quad (23)$$

on hem inclòs funcions de partició traslacionals per unitat de volum ( $\hat{f}_t = \frac{1}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2}$ ) en lloc de funcions de partició traslacional completes.

Podem ara imaginar el procés de trencadura d'un enllaç com una vibració tan laxa que ha de transcórrer un temps quasi infinit per a que l'oscil·lació recupere el punt de partida. En altres paraules una vibració de freqüència molt petita  $\omega \approx 0$ . La funció de partició vibracional lligada a aquest mode normal lax serà:

$$f = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-\hbar\omega/kT}} = \frac{1}{1 - (1 - \frac{\hbar\omega}{kT} + \dots)} \approx \frac{kT}{\hbar\omega} \quad (24)$$

Podem, doncs, factoritzar la funció de partició del complex excitat,  $f^\ddagger$ , com el producte d'aquesta funció de partició del mode lax multiplicada per totes les demés funcions de partició del complex, que englobem sota el símbol  $f_\ddagger$ , de manera que:

$$f^\ddagger = \frac{kT}{\hbar\omega} f_\ddagger \quad (25)$$

Per substitució en la constant d'equilibri trobem que:

$$[X^\ddagger] = [A][B] \frac{kT}{\hbar\omega} \frac{f_\ddagger}{f_A f_B} e^{-E_0/kT} \Rightarrow \omega [X^\ddagger] = \frac{kT}{\hbar} \frac{f_\ddagger}{f_A f_B} e^{-E_0/kT} [A][B] \quad (26)$$

Si tenim present que  $\omega$  representa el nombre de vibracions del complex activat per unitat de temps,  $\omega [X^\ddagger]$  és el nombre de vibracions del complex activat per unitat de temps i unitat de volum, és a dir la concentració de productes que apareixen en la unitat de temps, o, amb altres paraules, la velocitat de reacció. Per tant, la constant de velocitat resulta,

$$\bar{k} = \frac{kT}{\hbar} \frac{f_\ddagger}{f_A f_B} e^{-E_0/kT} = \frac{kT}{\hbar} K^\ddagger \quad (27)$$

On  $K^\ddagger$  és una constant d'equilibri en la que s'exclou la vibració laxa del complex activat.

### 6 Comentaris sobre Bibliografia

Un bon resum de la part de Termodinàmica Estadística que estudiem durant aquest curs el podem trobar en el "Physical Chemistry" de P. W. Atkins. En particular, els capítols 19 (Statistical Thermodynamics: the concepts), 20 (Statistical Thermodynamics: the machinery) i part del capítol 28 (Molecular reactions dynamics) de la quarta edició o capítols equivalents en successives edicions. Més extens però molt didàctic el llibre *Statistical Thermodynamics* de McClelland.

## Problemes.

1. Demostreu que l'entalpia y la funció de Gibbs d'un sistema de N partícules distingibles i independents venen donades per

$$H = NkT \left[ \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln T} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln V} \right)_T \right]$$

$$G = -NkT \left[ \ln f - \left( \frac{\partial \ln f}{\partial \ln V} \right)_T \right]$$

on f és la funció de partició molecular.

2. L'energia cinètica traslacional d'una molècula confinada en una caixa rectangular és funció de tres números quàntics  $p$ ,  $q$  i  $s$ . Els valors permesos de l'energia venen donats per l'expressió

$$\varepsilon_{pqs} = \frac{h^2}{8 \cdot m} \left( \frac{p^2}{a^2} + \frac{q^2}{b^2} + \frac{s^2}{c^2} \right) \quad (7)$$

on  $h$  és la constant de Planck i  $m$  la massa de la molècula. Atès que cada conjunt  $(p, q, s)$  està associat a un estat quàntic traslacional concret, la funció de partició pot obtenir-se sumant  $e^{-\varepsilon_{pqs}/kT}$  sobre tots els possibles valors  $p$ ,  $q$  i  $s$ . Demostreu que l'esmentada funció de partició ve donada per l'expressió

$$f_{trans} = \frac{1}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} V \quad (8)$$

on  $V = a \cdot b \cdot c$  és el volum de la caixa.

3. a) A partir de l'expressió anterior (8), demostreu que

$$f_{trans} = \frac{1}{h^3 N_A^3} (2\pi MRT)^{3/2} V \quad (9)$$

on  $M$  és la massa molar.

- b) Per al cas d'un mol de gas ideal a la pressió d'una atmòsfera, demostreu que:

$$\frac{f_{trans}^0}{N_A} = 0.02559 M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} \quad (10)$$

on  $f_{trans}^0$  fa referència a 1 atmòsfera.

- c) Calculeu  $\frac{f_{trans}^0}{N_A}$  per al  $^{40}\text{Ar}$  a 400K.

4. (a) Demostreu mitjançant un raonament termoestadístic que l'energia interna d'un gas monoatòmic ideal sols és funció de la temperatura. Quina funció és? (b) Demostreu mitjançant un raonament termoestadístic que per aquest cas també és cert que  $dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$ . Nota: recordeu que  $c_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ .
5. Demostreu que la contribució del moviment de traslació a l'energia interna molar d'un gas de molècules no interaccionants és  $E_{tras} = \frac{3}{2} RT$  i que la contribució a la  $C_v$  molar és  $\frac{3}{2} R$ .
6. Calculeu el valor del multiplicador  $\alpha$  de Lagrange en la llei de distribució de Maxwell-Boltzmann sabent que per al sistema format per  $10^{10}$  partícules d'un gas ideal el potencial de Helmholtz val  $F = -10^{11}$  kT.
7. El nivell energètic més baix del  $\text{O}_2$  ( $^3\Sigma^-$ ) és triplement degenerat. El següent ( $^1\Delta$ ) és doblement degenerat i la seua energia es troba  $1.55 \cdot 10^{-19}$  J per dalt de l'anterior. Calculeu el percentatge de contribució a la funció de partició electrònica del nivell  $^1\Delta$  a una temperatura a) 1000 K, b) 3000 K.
8. Els nivells electrònics dels àtoms lliures es troben freqüentment degenerats. El valor de la degeneració  $g_{el}$ , depèn del nombre d'electrons desaparellats. En l'aproximació Russell-Saunders, la degeneració d'un nivell electrònic és  $2J+1$ , on  $J$  és el número quàntic de moment angular total. Considerant les següents dades per al Si(g) a 5000K

Nivell	$^3P_0$	$^3P_1$	$^3P_2$	$^1D_2$	$^1S_0$
$\varepsilon_i/kT$	0.000	0.022	0.064	1.812	4.43

- a) Determineu els valors  $g_{el}$ , i la funció de partició electrònica per al Si(g) a 5000 K. b) Quina fracció d'àtoms es troben al nivell  $^1D_2$  en la distribució més probable a 5000 K?

9. La freqüència vibracional de la molècula  $^{35}\text{Cl}_2$  és  $\omega = 1.663 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$ . Calculeu  $\Theta_{vib}$  (temperatura característica de la vibració,  $\Theta_{vib} = h\omega/k$ ) per al  $^{35}\text{Cl}_2$ . Avalueu l'exponencial  $e^{\varepsilon_{vib}/kT} = e^{-v\Theta_{vib}/T}$  per a valors de  $v$  0, 1, 2, 3 amb  $T=300\text{K}$ . Feu una representació gràfica que mostre com varia el nombre de molècules en un nivell vibracional amb  $v$ .
10. a) Estimeu la funció de partició vibracional del  $^{35}\text{Cl}_2$  mitjançant la suma dels quatre primers termes calculats en el problema anterior i compareu-lo amb el resultat donat per l'expressió

$$f_{vib} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_{vib}}{T}}}$$

- b) Demostreu que si la suma es realitza fins a  $v=p-1$  (és a dir: 0, 1, 2, ..., p-1), en lloc de fer-ho fins a  $v=\infty$ , s'obté, per a la funció de partició vibracional, l'expressió

$$f_{vib} = \frac{1 - e^{-\frac{p\Theta_{vib}}{T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_{vib}}{T}}}$$

- c) Comproveu que  $f_{vib}$  es avaluada amb un error del 0.1% si es realitza la suma dels  $p$  primers sumands ( $v=0,1,2, \dots, p-1$ ) prenent  $p = 6.9 \frac{T}{\Theta_{vib}}$ .
- d) Considerant la següent taula

Molècula	$\Theta_{vib}(\text{K})$	$f_{vib}$ (a 300K)	$f_{vib}$ (a 1000K)
$\text{H}_2$	5987	1.00	1.00252
$\text{I}_2$	307	1.56102	3.78287

calculeu els valors de  $p$  per a  $\text{H}_2$  i  $\text{I}_2$  a les temperatures de 300 i 1000K.