

Problemes de Termodinàmica Estadística.

- Suposeu que, per a cert tipus de molècules, els nivells d'energia permesos són $0, \omega, 2\omega, 3\omega, \dots$ i no estan degenerats. Considereu un sistema format per 6 molècules d'aquest tipus. **a)** Quines distribucions estan associades amb una energia total 3ω ? **b)** Avalueu el nombre de complexions Ω_D associades a cadascuna de les distribucions obtingudes. **c)** Calculeu la probabilitat de les distribucions compatibles amb una energia 3ω .
- Dos dels nivells energètics d'una molècula són: $\varepsilon_1 = 6.1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ i $\varepsilon_2 = 8.4 \cdot 10^{-21} \text{ J}$. Les corresponents degeneracions són $g_1=3$ i $g_2=5$. Quina és la proporció dels números de distribució \bar{n}_1/\bar{n}_2 en un conjunt d'aquestes molècules quan la temperatura és: **a)** 300K, **b)** 3000K.
- Per al cas d'un sistema que obeeix la llei de Maxwell-Boltzman, demostreu que $\ln \Omega_{D_0} = N \ln f + \beta E$. On Ω_{D_0} és el nombre de complexions del sistema per a la distribució més probable, f és la funció de partició molecular i E és l'energia total del sistema. Calculeu Ω_{D_0} per a un mol d'argó a 400 K i 1 atm de pressió (en aquestes condicions assumiu que $f = 12.4 \cdot 10^{30}$ i suposeu $U=E=\frac{3}{2}RT$).
- La magnitud β que apareix en la llei de distribució de Maxwell-Boltzman, $\bar{n}_i = \frac{N}{f} g_i e^{-\beta \varepsilon_i}$, està relacionada amb la temperatura i té el mateix valor en dos sistemes en equilibri tèrmic entre si. Considereu dos sistemes en contacte tèrmic. El nombre de complexions del conjunt vindrà donat per

$$\Omega_D = \left(N'! \prod_i \frac{(g_i')^{n_i'}}{n_i'!} \right) \left(N''! \prod_i \frac{(g_i'')^{n_i''}}{n_i''!} \right)$$

La distribució més probable s'obindrà fent

$$d \ln \Omega_D = \sum \frac{\partial \ln \Omega_D}{\partial n_i'} dn_i' + \sum \frac{\partial \ln \Omega_D}{\partial n_i''} dn_i'' = 0$$

subjecte a les restriccions

$$\sum n_i' = N' = \text{constant} \quad \sum n_i'' = N'' = \text{constant}$$

$$\sum n_i' \varepsilon_i' + \sum n_i'' \varepsilon_i'' = E' + E'' = \text{constant}$$

Apliqueu el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange per tal d'obtenir les lleis de distribució de Maxwell-Boltzman que ens donen els números de d'ocupació \bar{n}' i \bar{n}'' corresponents a la distribució més probable Ω_{D_0}

$$\bar{n}' = \frac{N'}{f'} g_i' e^{-\beta \varepsilon_i'}$$

$$\bar{n}'' = \frac{N''}{f''} g_i'' e^{-\beta \varepsilon_i''}$$

- 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.

- El valor mitjà d'una magnitud X s'obté mitjançant l'expressió (1). Emprant la llei de Maxwell-Boltzman (2), s'obté el valor mitjà d' X per a la distribució més probable (3). A partir de l'expressió (2) demostreu que el valor mitjà de l'energia per molècula és (4). (Pot demostrar-se que per a sistemes macroscòpics $\overline{(X)} = \bar{X}$).

$$\bar{X} = \frac{\sum_i n_i X_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

$$\bar{n}_i = \frac{N}{f} g_i e^{-\varepsilon_i/kT} \quad (2)$$

$$\overline{(X)} = \frac{\sum_i \bar{n}_i X_i}{\sum_i \bar{n}_i} \quad (3)$$

$$\overline{(\varepsilon)} = \bar{\varepsilon} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (4)$$

- Tenint en compte la definició de valor mitjà del problema anterior i l'expressió (5), demostreu que el valor mitjà ε^2 ve donat per l'expressió (6).

$$\bar{\varepsilon} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

$$\overline{\varepsilon^2} = kT^2 \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V + (\bar{\varepsilon})^2 \quad (6)$$

- 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. Atés 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.

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

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

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}Ar a 400K.

10. Demostreu que la contribució del moviment de translació 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 $\frac{3}{2}R$.

11. Calculeu el valor del multiplicador α 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.

12. El nivell energètic més baix del 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.

13. Els nivells electrònics dels àtoms lliures es troben freqüentment degenerats. El valor de la degeneració g_{el_i} 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 $\text{Si}(g)$ a 5000K

Nivell	3P_0	3P_1	3P_2	1D_2	1S_0
ε_i/kT	0.000	0.022	0.064	1.812	4.43

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

14. La freqüència vibracional de la molècula $^{35}\text{Cl}_2$ és $\omega = 1.663 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Calculeu Θ_{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 .

15. 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 avalua 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)
H_2	5987	1.00	1.00252
I_2	307	1.56102	3.78287

calculeu els valors de p per a H_2 i I_2 a les temperatures de 300 i 1000K.

16. Demostreu que les contribucions de la vibració a l'energia interna molar i a l'entropia molar d'una molècula diatòmica són

$$\tilde{E}_{vib} = \frac{R \cdot T \cdot u}{e^u - 1}$$

$$\tilde{S}_{vib} = R \left[\frac{u}{e^u - 1} - \ln(1 - e^{-u}) \right]$$

on $u = \frac{h\omega}{kT} = \frac{\Theta_{vib}}{T}$.

17. a) Demostreu que la contribució de la rotació a l'entropia molar i a la funció de Helmholtz d'una molècula diatòmica és

$$\tilde{S}_{rot} = R \left(\ln \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}} + 1 \right)$$

$$\tilde{F}_{rot} = -RT \ln \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}}$$

on $\Theta_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I k}$ és la temperatura característica de rotació. b) A partir de que per al CO $\Theta_{rot} = 2.766\text{K}$, calculeu \tilde{S}_{rot} i \tilde{F}_{rot} per al CO a 500K.

18. Per a una molècula diatòmica heteronuclear l'energia de rotació ve donada per $\varepsilon_{rot} = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I}$ on I és el moment d'inèrcia respecte a un eix perpendicular a la molècula que passa pel centre de masses. Determineu la funció de distribució energètica de rotació més probable per a un sistema de molècules A-B. Suposeu $f_{rot}=100$ i apliqueu l'expressió obtinguda per a calcular \bar{n}_i/N en el cas de l'estat fonamental i dels tres primers nivells energètics. La degeneració és $2J+1$.

19. La distància internuclear d'equilibri del $^{127}I_2$ és de 2,666 Å. Calculeu: **a)** El moment d'inèrcia. **b)** La temperatura característica de rotació. **c)** La funció de partició rotacional de l' I_2 a 300K. **c)** La \tilde{S}_{rot} per a l' I_2 a 300K.
20. La temperatura característica de vibració de la molècula d'oxigen és de 2239K. **a)** Calculeu la freqüència de vibració i els tres valors més baixos de l'energia de vibració de la molècula. **b)** Calculeu el nombre de molècules que ocupen cadascun d'aquests nivells energètics quan la temperatura del gas és de 1130K i el nombre total de molècules considerades és 10^6 . **c)** Calculeu la contribució de les vibracions moleculars al valor de la capacitat calorífica molar a volum constant.
21. La temperatura característica de rotació de les molècules d' O_2 és de 2,09K. **a)** Calculeu el moment d'inèrcia de la molècula d' O_2 i els tres valors més baixos de l'energia de rotació. **b)** Calculeu el nombre de molècules que ocupen cadascun d'aquests tres nivells energètics quan la temperatura del gas és de 1130K i el nombre total de molècules és 10^6 . **c)** Calculeu la contribució de les rotacions moleculars al valor de la capacitat calorífica molar a volum constant.
22. **a)** Calculeu el producte dels moments principal d'inèrcia de l'etilè a partir de les següents dades. La molècula és plana, amb un angle d'enllaç HCC de 120° ; les longituds d'enllaç de C=C i C-H són, respectivament, 1,35 i 1,07 Å. **b)** Calculeu la funció de partició rotacional de l'etilè.
23. Trobeu una expressió per a $\tilde{C}_{v(vib)}$, particularitzant el cas de temperatures molt elevades i temperatures molt baixes.
24. Aproximant la funció de partició electrònica pels seus dos primers termes

$$f_{elec} = g_0 + g_1 e^{-x}$$

on $x = \frac{\varepsilon_1}{kT}$, demostreu que la contribució a la capacitat calorífica és

$$\tilde{C}_{v(elec)} = \frac{Rx^2}{\left(1 + \frac{g_0}{g_1} e^x\right) \left(1 + \frac{g_1}{g_0} e^{-x}\right)}$$

Si $g_0 = g_1$, l'expressió anterior pot simplificar-se:

$$\tilde{C}_{v(elec)} = R \left(\frac{x}{\left(e^{\frac{x}{2}} + e^{-\frac{x}{2}}\right)} \right)^2$$

A partir d'aquesta darrera expressió justifiqueu que $\tilde{C}_{v(elec)} = 0$ quan $\varepsilon_1 \gg kT$. Representeu gràficament $\tilde{C}_{v(elec)}/R$ en front de kT/ε_1 .

25. El valor de l'energia nuclear ε_n per a estats excitats és extremadament gran i, per tant, els termes $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ són menyspreables a temperatures no excessivament elevades. Així, la funció de partició nuclear resulta ser

$$f_{nuc} = \sum_i g_{nuc(i)} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \approx g_{nuc(0)} e^0 = g_{nuc(0)}$$

Algunes molècules diatòmiques, com ara H_2 i D_2 , han ser tractades com mescles de dues espècies, que anomenarem molècules *orto* i *para*. Aquestes es distingeixen per les propietats de simetria de les seues funcions d'espín nuclear. La degeneració de l'estat fonamental per a aquestes molècules *orto* i *para* és (perquè?):

$$g_{nuc(0)}^{orto} = (I+1)(2I+1) \quad g_{nuc(0)}^{para} = I(2I+1)$$

on I és el número quàntic d'espín dels nuclis ($I = \frac{1}{2}$ per a l'H i $I = 1$ per al D). **a)** Demostreu que per a l' H_2

$$x^{orto} = \frac{f^{orto}}{f} = \frac{3f_{rot}^{orto}}{3f_{rot}^{orto} + f_{rot}^{para}}$$

b) Deduiu l'expressió

$$\left(\frac{\partial x^{orto}}{\partial T} \right)_V = \frac{x^{orto}}{NkT^2} (E^{orto} - E)$$

Nota: Considereu el cas de H_2 a baixes temperatures on $f_{elec} = f_{vib} = 1$.

26. La calor molar a volum constant del coure és 3,75 cal/molK a 100 K. **a)** Calculeu la temperatura característica d'Einstein, Θ_E , que permeta que l'equació de C_v d'Einstein reproduxi l'experiment a 100K. **b)** Emprant aquest valor de Θ_E , calculeu C_v a 20 i 1200 K i compareu-los amb els resultats experimentals ($C_{v,20}=0,15$ cal/molK i $C_{v,1200}=6,25$ cal/molK).
27. El model de Debye per a la capacitat calorífica C_v d'un cristall condueix a l'expressió

$$\tilde{C}_{v(vib)} = \frac{12}{5} \pi^4 R \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3$$

on $\Theta_D = \frac{h\nu}{k}$.

a) Calculeu la temperatura característica de Debye de l'alumini, sabent que la seua capacitat calorífica a volum constant és 0,075 cal/gK a $-200^\circ C$.

b) Quant valdrà l'entropia a $-180^\circ C$ suposant aplicable la llei de Debye?

c) Calculeu la freqüència de les vibracions atòmiques de l'esmentat metall.

28. Demostreu que la temperatura a la qual la població relativa d'un nivell v de l'oscil·lador harmònic és màxima és

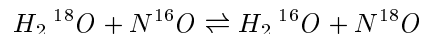
$$T = \frac{\Theta_{vib}}{\ln\left(1 + \frac{1}{v}\right)}$$

i que la població relativa del nivell v a aquesta temperatura és

$$\frac{\bar{n}_v}{N} = \frac{v^v}{(v+1)^{v+1}}$$

29. El moment d'inèrcia d'una molècula d'oxigen és $19,3 \cdot 10^{-40}$ gcm² i la freqüència pròpia de vibració és 1580 cm⁻¹. Calculeu l'entropia de l'oxigen a 1 atm i 298 K. Assumiu que la funció de partició electrònica és 3 i la nuclear 1.

30. Calculeu la contribució vibracional a 300 i 500 K a l'energia interna molar, a l'entropia molar, a la capacitat calorífica molar C_v i a l'energia lliure molar de Gibbs per a la molècula de CO_2 . Els modes normals de vibració d'aquesta molècula tenen les freqüències 1340, 667, 667 i 2349 cm^{-1} .
31. Cal obtenir la constant d'equilibri K_N de la reacció



en condicions normals a partir de les següents dades:

$r(\text{O-H}) = 0.96 \text{ \AA}$, $\Theta(\text{H-O-H}) = 104.5^\circ$, per a la molècula d'aigua.

H_2^{16}O :

$$\begin{aligned}\nu_1 &= 11.4759 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ \nu_2 &= 4.9617 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ \nu_3 &= 11.8068 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

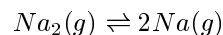
H_2^{18}O :

$$\begin{aligned}\nu_1 &= 11.4465 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ \nu_2 &= 4.9434 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} \\ \nu_3 &= 11.7582 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

N^{16}O :

$$\nu = 5.7185 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

32. Calculeu les constants d'equilibri K_N i K_P per a la reacció química



sabent que la freqüència de vibració del $\text{Na}_2(\text{g})$ és $4.734 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, l'energia de dissociació del $\text{Na}_2(\text{g})$ és 73200 J/mol, la distància internuclear d'equilibri Na-Na a l'estat fonamental de la molècula Na_2 és 3.078 Å i la massa molar del sodi atòmic és 22.9898 g/mol.

Problemes de complementaris.

1. (a) Mitjançant raonaments de combinatòrica deriveu la fórmula del nombre de complexions de la distribució de Fermi-Dirac. (b) Calculeu, en aquest cas, la distribució més probable.
2. Calculeu la integral de fase Q per al cas que l'energia $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{\kappa q^2}{2}$ (q, p representen coordenada i moment conjugat). Recordeu que $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = (\pi/a)^{1/2}$ i que $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\kappa/m}$.
3. L'energia dels diferents estats de les partícules d'un gas monoatòmic ideal confinat en una caixa cúbica ve donada per: $\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Comproveu, en aquest cas, que una compressió adiabàtica no canvia la població dels estats. Nota: recordeu que a un procés adiabàtic $TV^{\gamma-1} = C$, on $\gamma = c_p/c_v$. Per al cas d'un gas monoatòmic recordeu que $c_v = 3R/2$. Recordeu també la llei de Mayer: $c_p - c_v = R$ i la funció de partició traslacional $f_t = \frac{1}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}V$.

4. Calculeu el nombre de complexions que resulten en distribuir 10 partícules distingibles en 3 nivells d'energia, de manera que $n_0 = 4$, $n_1 = 5$ i $n_2 = 1$ (a) si les degeneracions són $g_0 = 1$, $g_1 = 2$ i $g_2 = 3$ (b) si els nivells són no degenerats.

5. Considereu un sistema de N partícules distribuïdes en 2 nivells no degenerats $\varepsilon_0 = 0$ i $\varepsilon_1 = \varepsilon$ J. (a) Si l'energia interna és $U = N\varepsilon/3$ J., determineu la temperatura. (b) Si la temperatura és $T = \varepsilon$ K, determineu l'energia interna.

6. (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 $c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

7. Demostreu que l'energia rotacional d'una molècula diatòmica, $\varepsilon = L^2/2I$, expressada en termes dels moments p_θ, p_ϕ , conjugats dels angles θ i ϕ , s'escriu: $\varepsilon = \frac{1}{2I}(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta})$. Calcula la corresponent integral de fases i demostra que la funció de partició resulta ser $f_{rot} = \frac{8\pi^2 I kT}{h^2}$. Nota: $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = (\pi/a)^{1/2}$

8. La diferència essencial entre els models d'Einstein i Debye per a les capacitats calorífiques molars de sòlids és que mentre el primer considera que les $3N$ vibracions d'un cristall tenen totes una mateixa freqüència ν_E , el model de Debye permet qualsevol freqüència des de $\nu = 0$ fins $\nu = \nu_{max}$. És obvi que el millor valor de ν_E que podem proposar (a partir del model de Debye) és precisament la mitjana $\bar{\nu}$ de totes les freqüències permeses per aquest segon model. Demostrea que $\nu_E \equiv \bar{\nu} = 3/4 \nu_{max}$, és a dir, que $\Theta_E/\Theta_D = 3/4$.

9. A l'interval des de 100 a 1000K de temperatura les molècules isoelectròniques CO (g) i N_2 (g) tenen totes les funcions de partició (translacional, rotacional, vibracional, electrònica i nuclear) aproximadament iguals excepte una, que és substancialment diferent per a una i altra molècula. Establiu (sense acudir a cap taula de dades ni fer càlculs) quina és la funció de partició diferent. Justifiqueu la resposta. Estimeu (fent la mínima quantitat de càlculs possible) la diferència $\bar{S}_{298}^0[\text{CO}(\text{g})] - \bar{S}_{298}^0[\text{N}_2(\text{g})]$. Dades: N(14), O(16), C(12).