

**Tema 2.-Fundamentos moleculares de  
la termodinámica: Termodinámica  
Estadística**

**Tema 2.- Fundamentos moleculares de la  
termodinámica: Termodinámica Estadística (II)**

- **2.1.-El origen y el lugar de la  
Mecánica Estadística**
  - *2.1.1-Necesidad de la Mecánica Estadística*
  - *2.1.2.-Los conceptos fundamentales de la  
Mecánica Estadística*
  - *2.1-3.-Distribución de Boltzmann*
  - *2.1.4.-La función de partición y las funciones  
termodinámicas*

## 2.2.-Sistemas no interaccionantes: Gases ideales monoatómicos.

- **2.2.1.-Separación de los grados de libertad de movimiento en un gas ideal: función de partición molecular**
- **2.2.2.-Cálculo de las funciones de partición nuclear y electrónica**
- **2.2.3.-Cálculo de la función de partición traslacional**

### 2.2.2.-Cálculo de las funciones de partición nuclear y electrónica

Tabla 30.1.-Estados de energía de algunos átomos sencillos

Átomo	Spin nuclear (I)	Degeneración del estado electrónico fundamental ( $g_0$ )	Temperatura característica del primer estado excitado ( $\theta_c^1$ ) (K)
H <sup>1</sup>	1/2	2	118000
He <sup>4</sup>	0	1	230000
O <sup>16</sup>	0	5	228
F <sup>19</sup>	1/2	4	581
Mg <sup>24</sup>	0	1	31400

## 2.2.3.-Cálculo de la función de partición traslacional

**Tabla 30.2.- Entropía molar en  $J K^{-1} mol^{-1}$**   
a 298 K y 1 atm para algunos átomos sencillos

Átomo	Calculada a partir de la ecuación (30.25) mas la contribución electrónica y nuclear	Experimental (obtenida por calorimetría)
He	30.11	30.13
Ne	34.94	34.95
Ar	36.98	36.97
Kr	39.18	39.19
Na	36.70	36.72
Ag	41.32	41.31

## Fundamentos moleculares de la termodinámica: Termodinámica Estadística (II)

- **2.3.- Sistemas no interaccionantes: gases ideales poliatómicos.**
  - *2.3.1.-Cálculo de la función de partición rotacional*
  - *2.3.2.-Cálculo de la función de partición vibracional*
  - *2.3.3.-La función de partición clásica*
  - *2.3.4.-Función de partición de mezclas de gases ideales*
  - *2.3.5.-Cálculo estadístico de la constante de equilibrio*
- **2.4.-Gases reales y fases condensadas**
  - *2.4.1.-Sistemas de partículas interaccionantes. Colectivos de Gibbs*
  - *2.4.2.-Fuerzas intermoleculares: su origen*
    - *2.4.2.1.-Potencial de esferas duras.*
    - *2.4.2.2.-Potencial de pozo cuadrado*
    - *2.4.2.3.-Potencial de Lennard-Jones*
  - *2.4.3.-Ecuación de estado de un gas real*
  - *2.4.4.-Fenómenos cooperativos. Sistemas con muchos mínimos en la superficie de energía potencial.*

## SUGERENCIAS PARA LECTURA COMPLEMENTARIA Y MAS AVANZADA PARA EL CAPITULO 2

- **Textos de Química Física General:**
- -P. Atkins, *Physical Chemistry*, 6ª Ed., Oxford Univ. Press, 1997.
- -D.A. McQuarrie y J.D. Simon, *Physical Chemistry. A molecular approach*, Univ. Science Books, Sausalito, 1997
- **P. Atkins y J. de Paula**, *Physical Chemistry for the Life Sciences*, Oxford Univ. Press, 2006.
- **J. Bertrán Rusca y J. Núñez Delgado** (coords.), *Química Física* (2 vols.), Ariel, 2002.
- **I. Tinoco, Jr., K. Sauer, K.C. Wang y J.D. Puglisi**. - *Physical chemistry. Principles and applications in biological sciences*, 4ª. ed., 2002..
- **K.C. van Holde, W.C. Johnson y P-S. Ho**. - *Principles of physical Biochemistry*, Prentice Hall, 2ª ed., 2006
- **Textos completos de Mecánica Estadística o que incluyen aplicaciones:**
- -**G.W. Benedek y F.M.H. Villars**, *Physics with illustrative examples from Medicine and Biology*, *Statistical Physics*, 2nd. ed., Springer-Verlag, 2000
- -T.L. Hill, *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. McGraw-Hill, 1956. Reimpreso por Dover en edición popular en 1987.
- -T.L. Hill, *Thermodynamics of Small Systems*. Partes I y II. Benjamin, 1963 y 1964. Reimpresos por Dover en un solo volumen en edición popular en 1994.
- -K.E. van Holde, W. Curtis Johnson y P. Shing Ho, *Physical Biochemistry*, especialmente los capítulos 4 y 15., 1998.
- -A. Ben. Naim, *Statistical Thermodynamics for Chemists and Biochemists*, Plenum, 1992.
- -D.A. McQuarrie, *Statistical Mechanics*, Univ. Science Books, Sausalito, 2000 (reimpresión).

## ¿Qué debo saber ahora?

- Comprender las leyes de los grandes números y el origen de la distribución de Boltzmann
- Cómo se define la función de partición de un sistema y cómo se calculan las diferentes contribuciones a la función de distribución molecular
- Cómo se relacionan las magnitudes termodinámicas y la función de partición
- Cómo se calcula la constante termodinámica de reacción a partir de las funciones de partición
- Qué es una integral de configuración
- Cuáles son los potenciales intermoleculares más usados y cómo se calcula el 2º coeficiente del virial a partir de ellos

## Trabajos propuestos para el tema 2

- 1.-Calcular la integral de las probabilidades, teniendo especial cuidado en precisar cómo se obtiene el jacobiano en la transformaciones de coordenadas (0,5 puntos)
- 2.-Calcular la población de los 10 primeros niveles rotacionales para una molécula diatómica homonuclear elegida como se indica mas abajo\* a 30,300 y 3000K. ¿Cuál es el nivel mas poblado a cada temperatura? (0,5puntos)
- 3.-Calcular también las contribuciones traslacional , rotacional y vibracional a la entropía para la molécula de arriba K(1 punto)
- 4.-Calcular el 2º coeficiente del virial para una molécula de nitrógeno representada por un potencial potencial Lennard - Jones a 100, 200 y 300K (2 puntos)

## Determinación de la molécula para los ejercicios 2 y 3

- Considere la primera letra de su nombre de pila. Si esta letra es, por ejemplo X, considere la molécula  $X_2$  si el átomo con símbolo X existe. Si no existe, considere las diatómicas  $Y_2$ ,  $Z_2$ ,  $A_2$ ,... hasta llegar a una molécula real