

## TEMA 6: TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA

6.1 Microestados y Configuraciones. Ley de distribución de Boltzmann

6.2 Funciones de partición.

6.3 Funciones de partición moleculares traslacional, rotacional y vibracional

6.4 Equilibrio químico

Bibliografía: *Basic Chemical Thermodynamics* 5ª Ed.  
(E. Brian Smith, Imperial College Press, 2005)

The logo for Cartagena99 features the text 'Cartagena99' in a stylized, dark green font. The '99' is significantly larger and more prominent than the 'Cartagena' part. The text is set against a light blue and orange gradient background that resembles a stylized wave or a banner.

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

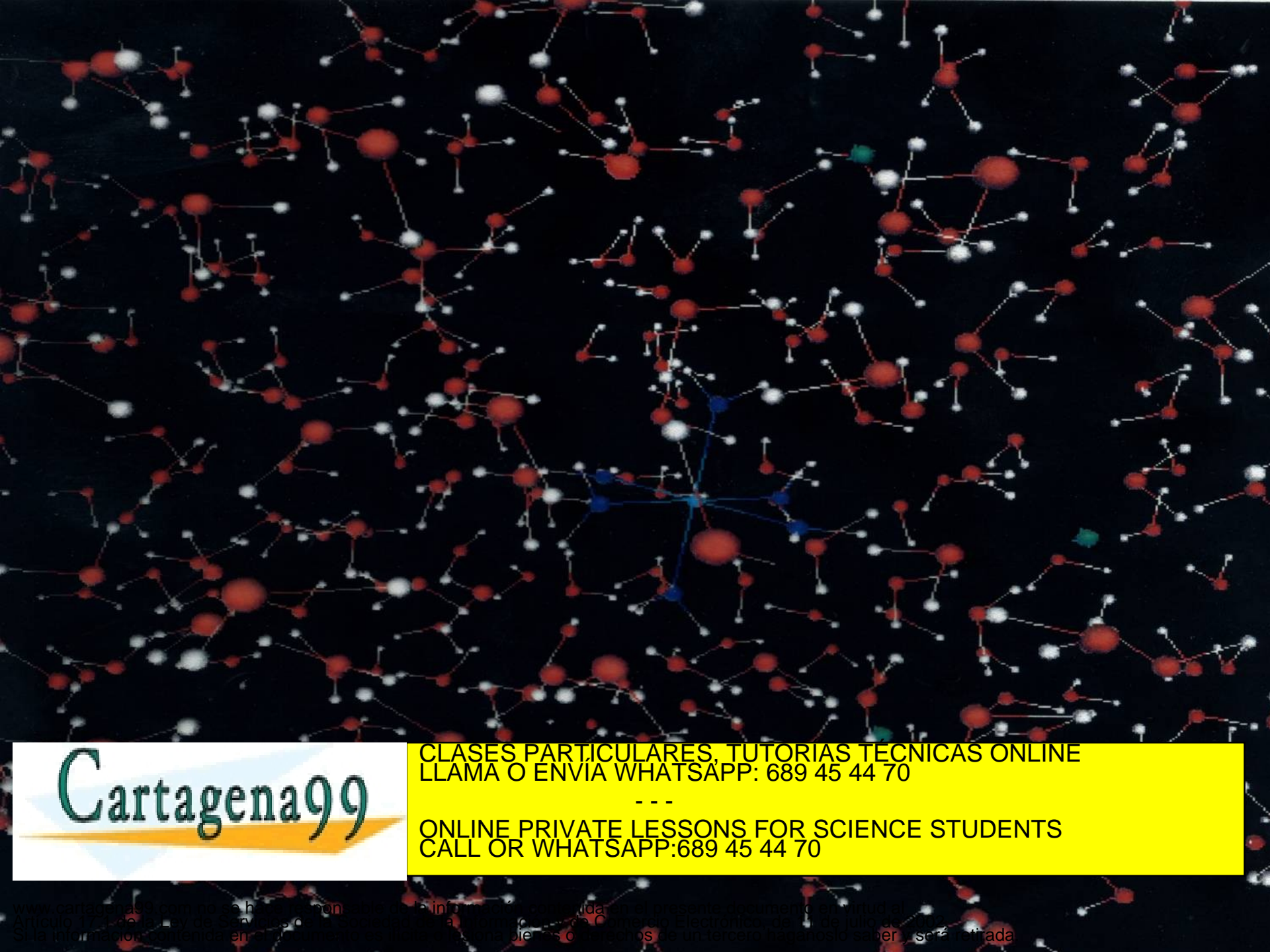
- **Mecánica Estadística** es la herramienta teórica con la cual se estudian las propiedades de sistemas macroscópicos, constituidos de muchos átomos o moléculas, y se relacionan con la constitución macroscópica del sistema.
- Una rama de la Mecánica Estadística es la **Termodinámica Estadística** que se ocupa en calcular las funciones termodinámicas de un sistema de una composición dada cuando las fuerzas de interacción

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



Cartagena99

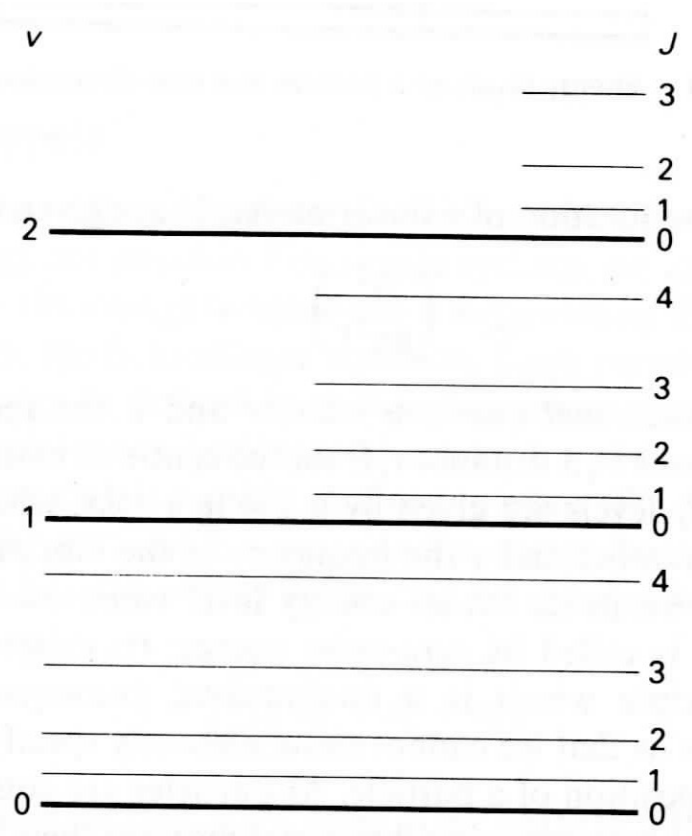
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Para calcular las propiedades termodinámicas debe deducirse en qué forma se distribuyen las moléculas entre distintos niveles de energía

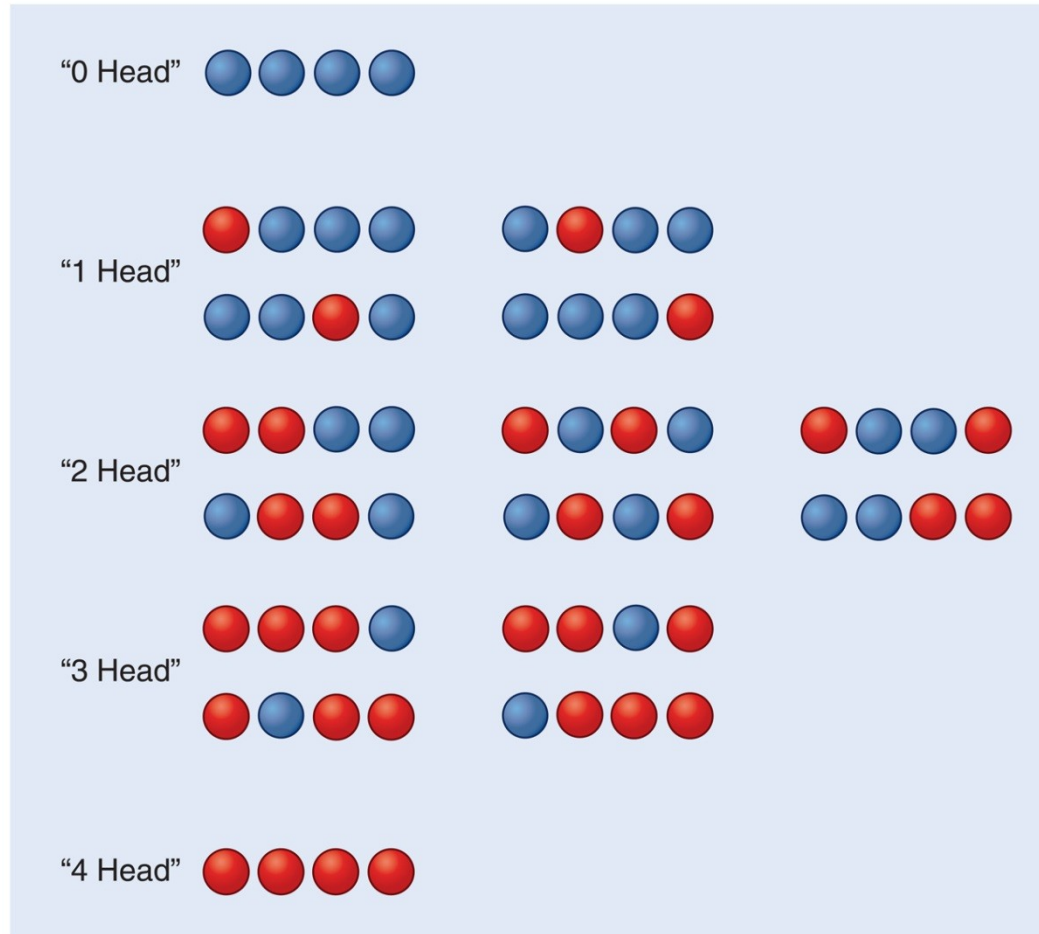
$$U = \sum_{\text{estados}, i} n_i \epsilon_i$$



**Cartagena99**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70  
 ---  
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

# Configuraciones y permutaciones posibles de lanzar una moneda al aire 4 veces



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

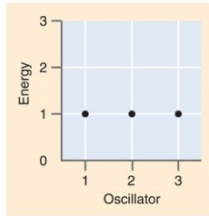
- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

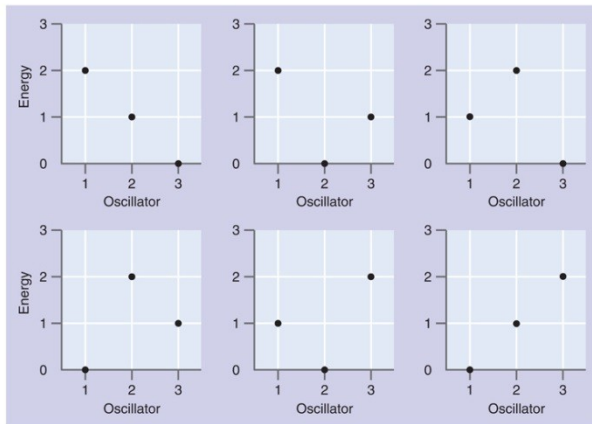
**aquella con el mayor número de permutaciones asociadas**

# Formas de distribuir 3 moléculas entre 4 niveles de energía de forma que la energía total sea 3

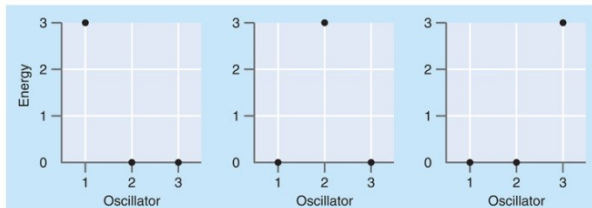
$$W_{III} = 1$$



$$W_{II} = 6$$



$$W_I = 3$$



**Microestado:** forma en la que puede construirse el estado total del sistema a partir de sus elementos constituyentes

Cartagena99

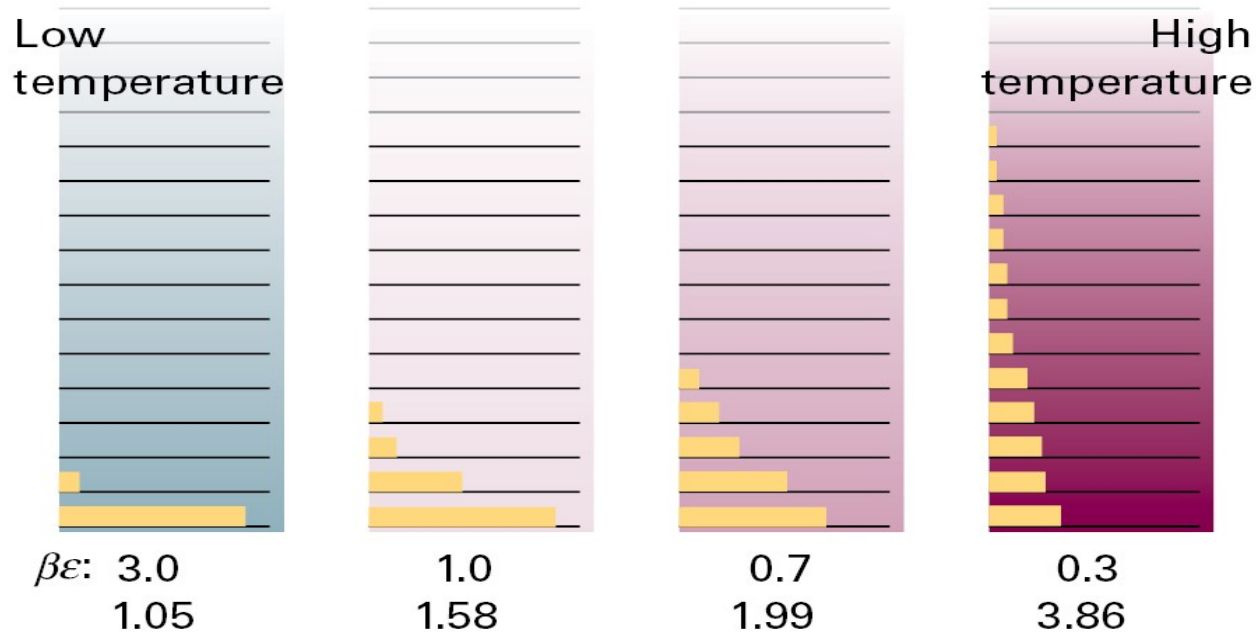
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

- - -

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

## Ley de distribución de Boltzmann

$$\frac{n_i}{n_o} = \frac{g_i}{g_o} e^{-(\varepsilon_i - \varepsilon_o)/kT}$$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

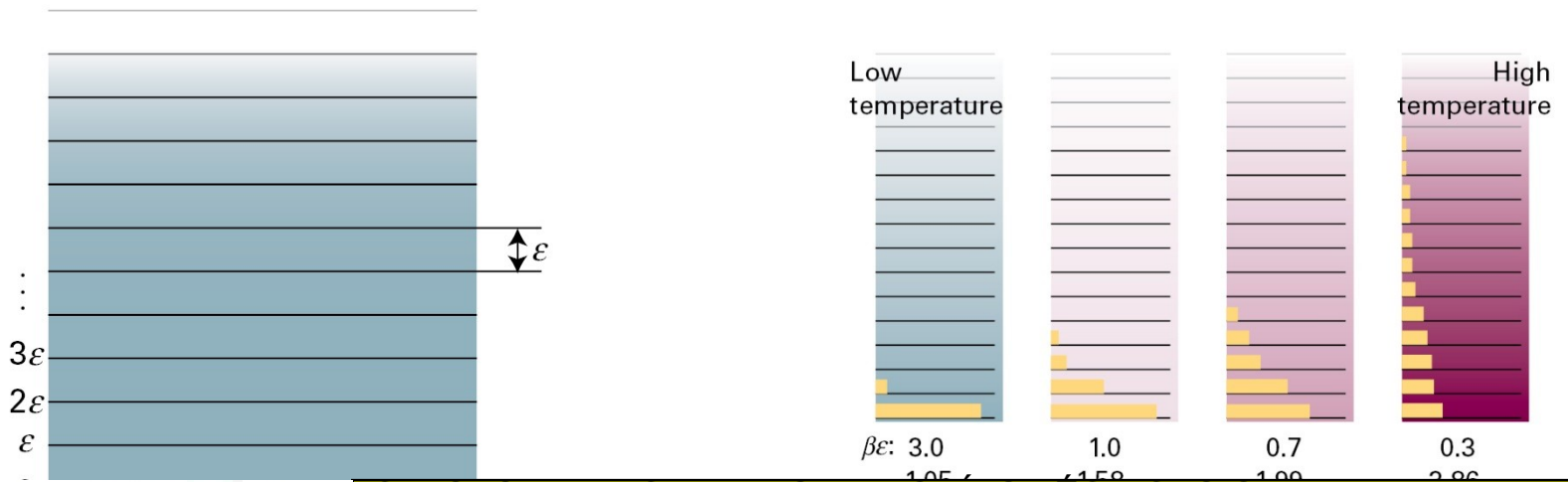
---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

11011eq1 15b.zb. Note that  $\beta = 1/kT$ .

# Función de partición molecular

$$q = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = \sum_i g_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

spectrum energy



**Table 9.3** Molar thermodynamic functions in terms of the molecular partition function,  $z$

Solids	Perfect gases
$U = RT^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v$	$U = RT^2 \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v$
$S = R \ln z + RT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v$	$S = R \ln z + RT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v - R \ln N_A + R$
$A = U - TS = -RT \ln z$	$A = -RT \ln z + RT \ln N_A - RT$
$P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = RT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T$	$P = RT \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T = RT$
$H = U + PV$ $= RT \left[ T \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v + V \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T \right]$	$H = RT \left[ T \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v + V \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T \right]$ $= RT \left[ T \left( \frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_v + 1 \right]$
$G = H - TS$ $= -RT \left[ \ln z - V \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T \right]$	$G = -RT \left[ \ln z - V \left( \frac{\partial \ln z}{\partial V} \right)_T - \ln N_A + 1 \right]$ $= -RT \ln \left( \frac{z}{N_A} \right)$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

(N<sub>i</sub>)

# Función de partición canónica

$$Q = q^N$$

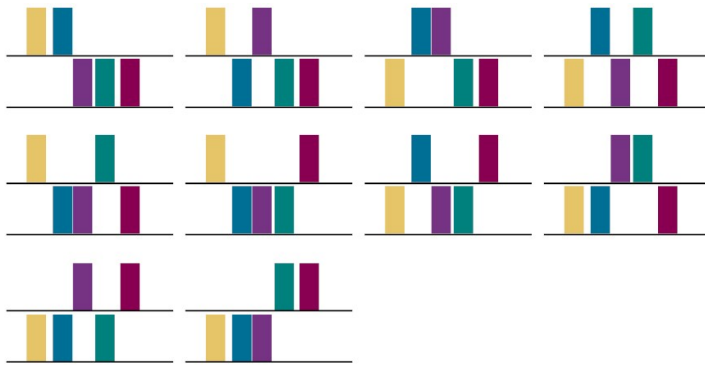


Figure 15A.1 Whereas a configuration {5,0,0,...} can be achieved in only one way, a configuration {3,2,0,...} can be

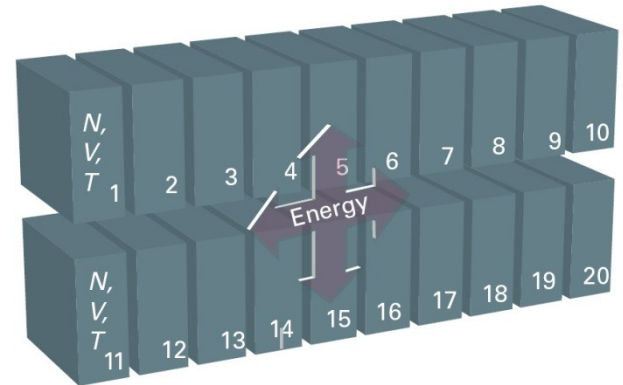


Figure 15D.1 A representation of the canonical ensemble, in this case for  $\tilde{N}=20$ . The individual replications of the actual system all have the same composition and volume. They are all in mutual thermal contact, and so all have the same

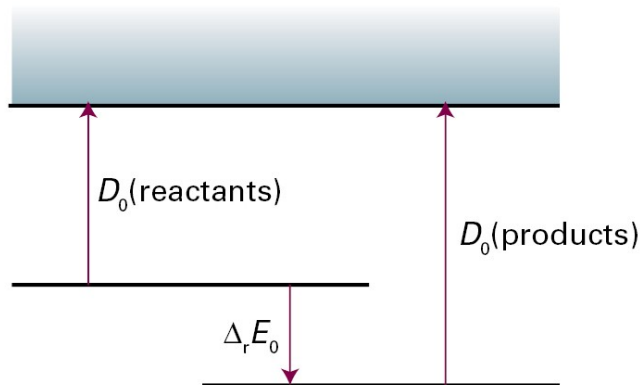
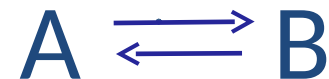
CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
 CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

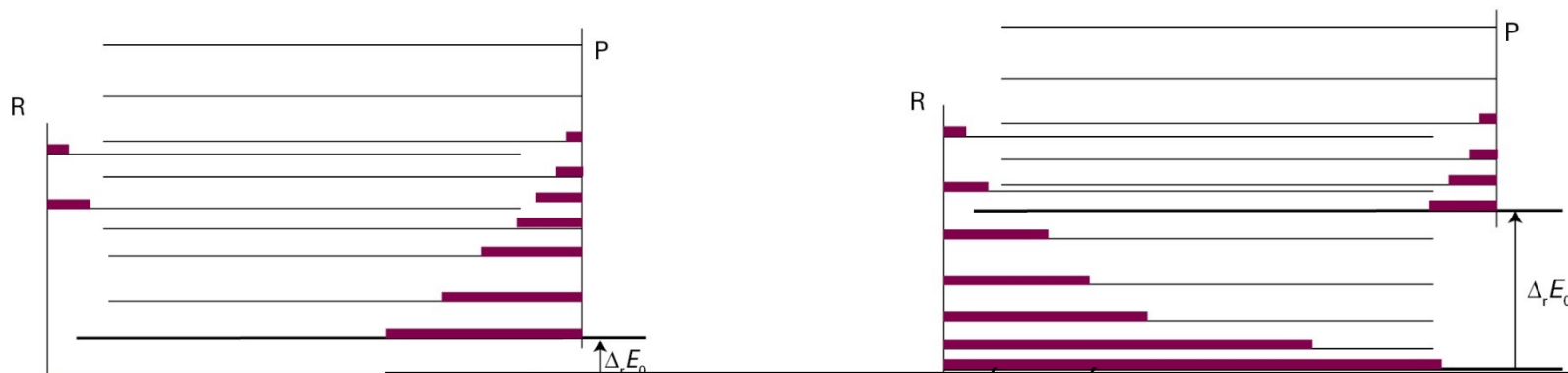
# Equilibrio Químico



$$K = \frac{n_B}{n_A} = \frac{q_B}{q_A} e^{-\Delta \epsilon_0 / kT}$$

$$= \pi r^2$$

Figure 15F.1 The definition of  $\Delta_r E_0$  for the calculation of equilibrium constants.



CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

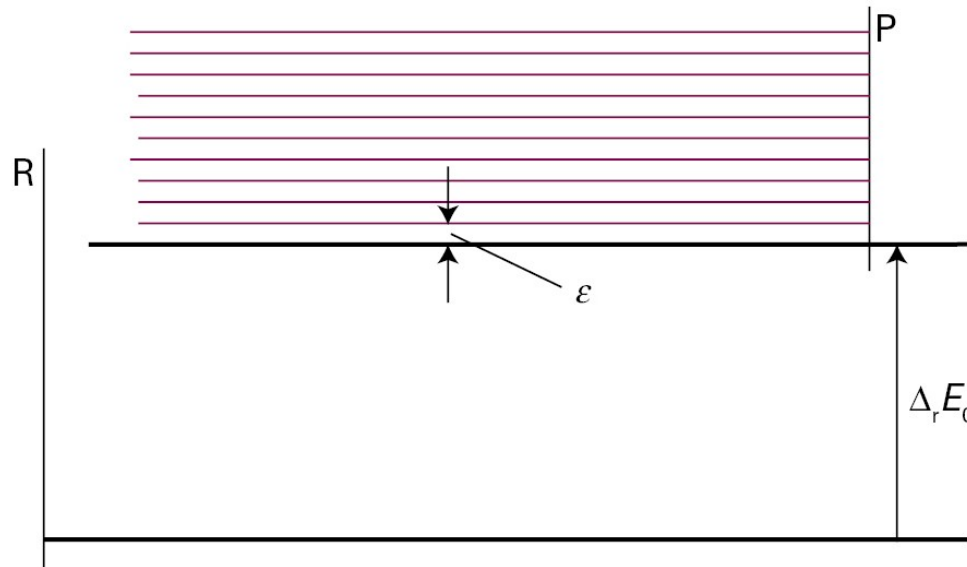
mixture. In classical thermodynamic terms, we have to

distribution of populations. As  $\Delta_r E_0$  increases, R becomes



R tiene un solo estado accesible,  $q_R = 1$

P tiene un conjunto de estados separados por  $\varepsilon$ ,  $q_P = \frac{kT}{\varepsilon} e^{-\Delta \varepsilon / kT}$



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE  
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

---

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS  
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

has an appreciable density of states.