

Emili Besalú Llorà

# Termodinàmica estadística - 1

Fonaments i funcions de partició

# **Termodinàmica estadística - 1**

**Fonaments i funcions de partició**

POLITEXT

Emili Besalú Llorà

# Termodinàmica estadística - 1

Fonaments i funcions de partició

Una introducció amb problemes resolts i comentats

Primera edició: febrer de 2004

Aquest obra compta amb el suport  
de la Generalitat de Catalunya

En col·laboració amb el Servei de Llengües i Terminologia de la UPC.

Disseny de la coberta: Manuel Andreu

© Emili Besalú Llorà, 2004

© Edicions UPC, 2004  
Edicions de la Universitat Politècnica de Catalunya, SL  
Jordi Girona Salgado 31, 08034 Barcelona  
Tel.: 93 401 68 83 Fax: 93 401 58 85  
Edicions Virtuals: [www.edicionsupc.es](http://www.edicionsupc.es)  
A/e: [edicions-upc@upc.es](mailto:edicions-upc@upc.es)

Producció: CPET (Centre de Publicacions del Campus Nord)  
La Cup. Gran Capità s/n, 08034 Barcelona

Dipòsit legal: B-9346-2004  
ISBN: 84-8301-754-7  
ISBN Obra completa: 84-8301-756-3

Són rigorosament prohibides, sense l'autorització escrita dels titulars del copyright, sota les sancions establertes a la llei, la reproducció total o parcial d'aquesta obra per qualsevol procediment, inclosos la reprografia i el tractament informàtic, i la distribució d'exemplars mitjançant lloguer o préstec públics.

A l'Eva, en Pau i l'Isaac.

“... la paraula *mestre* ve del llatí *magister*. Significa «tres vegades més».

Ningú que no sàpiga tres vegades més que aquell a qui ensenya no pot ser mai un bon mestre”.

...

Com més hi pensava més em convenia que l'important, com deia el pare, no era saber tres vegades més.

El que realment importava era aconseguir tres punts de vista d'una mateixa qüestió i ser capaç de relacionar-los.

Un bon mestre era el que tenia tres bones perspectives, i un sistema per passar de l'una a l'altra.

Josep Pla i Carrera  
Damunt les espatlles dels gegants

Algunes constants físiques aproximades i en el Sistema Internacional:

Número d'Avogadro:	$N_A = 6.0221367 \cdot 10^{23}$ partícules/mol
Constant dels gasos ideals:	$R = 8.314511$ J/Kmol
Constant de Boltzmann:	$k = R/N_A = 1.380658(12) \cdot 10^{-23}$ J/K
Constant de Planck:	$h = 6.6260755 \cdot 10^{-34}$ Js
Constant de Planck reduïda:	$\hbar = h/2\pi = 1.05457267 \cdot 10^{-34}$ Js
Velocitat de la llum:	$c = 2.99792458 \cdot 10^8$ m/s (exactament)
Constant de Rydberg:	$R_\infty = 2.17987 \cdot 10^{-18}$ J

Factors de conversió:

$$1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 96392.3 \text{ J/mol}$$

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$1 \text{ kg} = 6.022 \cdot 10^{26} \text{ uma}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg (antiga pressió estàndard de referència)}$$

$$1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa (actual pressió estàndard de referència)}$$

$$hc/k = 1.4388 \text{ cmK}$$

Masses atòmiques aproximades (en uma) d'alguns elements de la Taula Periòdica:

H : 1							He : 4
Li : 7	Be : 9	B : 10.8	C : 12	N : 14	O : 16	F : 19	Ne : 20
Na : 23	Mg : 24.3	Al : 27	Si : 28	P : 31	S : 32	Cl : 35.5	Ar : 40
K : 39	Ca : 40	Ga : 69.7	Ge : 72.6	As : 75	Se : 79	Br : 80	Kr : 83.8
Rb : 85.5	Sr : 87.6	In : 114.8	Sn : 118.7	Sb : 121.8	Te : 127.6	I : 127	Xe : 131.3

Escala de temperatura absoluta<sup>1</sup>:  $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$  (exactament)

Constants matemàtiques:

$$\pi = 3.1415926536 \dots$$

$$e = 2.718281828 \dots$$

$$\ln 2 = 0.6931471 \dots$$

<sup>1</sup> William Thomson (Lord Kelvin) va ser qui va definir l'anomenada *escala termodinàmica de temperatures* el 1848-1849. L'origen de la definició es troba en el camp de les màquines tèrmiques.

## Prefaci

He impartit l'assignatura de la Termodinàmica Estadística fonamentalment a alumnes de la carrera de Ciències Químiques. Generalment ho he fet en el marc de la disciplina de la Química Física i també en relació a la Termodinàmica Química i de l'Equilibri descrita fenomenològicament. He experimentat a les aules la dificultat que comporta impartir assignatures amb continguts relacionats amb les disciplines a les que acabo de fer referència. Fins i tot crec que es pot afirmar més. En els darrers anys, i per diversos factors, s'està vivint un canvi estudiantil en la manera de veure i viure la Universitat: massificació de l'alumnat (tot i la devallada demogràfica), plans d'estudi ajustats, ... Una de les conseqüències d'això la trobem en el moment d'impartir temaris propis de la Química Física. Fins i tot crec que no exagero en afirmar que, per part de molts alumnes, es veuen aquestes disciplines d'una manera especial. Pel que respecte a la meua experiència particular, un cas extrem es troba precisament en la Termodinàmica Estadística. En general, aquesta disciplina és de difícil comprensió per part dels alumnes, tot i que molts d'ells ja han cursat prèviament assignatures de Termodinàmica Química bàsica, la Teoria Quàntica elemental i Espectroscòpia. Lligat a tot això ens trobem amb el desavantatge addicional que els temaris de matemàtiques obligatòries han disminuït dràsticament el seu contingut en els darrers anys.

És per tot això que la meua intenció ha estat redactar aquest text per tal d'apropar l'alumne als conceptes de la Termodinàmica Estadística d'una manera constructiva. He procurat emprar un llenguatge formal però alhora planer i directe. D'aquesta manera intento fer menys tediosa la lectura i implicar més al lector amb el contingut a assimilar. Per les mateixes raons, moltes vegades he postergat a les seccions de problemes la demostració d'algunes afirmacions o passes matemàtiques. Reconec que, per part d'algun lector, alguns exercicis, demostracions o comentaris poden semblar redundants o massa detallistes. Però això és fruit de l'afany que he tingut per evitar que algun concepte prou important passes desapercbut, amb les conseqüències que això pot tenir en el cas d'una disciplina autoconstructiva i basada en postulats com aquesta. La meua intenció també ha estat evitar la presència d'entrebancs purament matemàtics i que acaparin l'atenció de tal manera que es corri el perill de perdre el fil conceptual. Així doncs, dins d'aquesta línia d'exposició del tema, he procurat allisar el terreny al lector. I per tal de ser coherent he optat també per comentar la resolució de tots els problemes que es proposen.

Assumeixo, però, que el lector té coneixements elementals de matemàtiques a nivell del tractament de derivades, integrals, logaritmes, ... i que la notació en termes de subíndexs i superíndexs no li és aliena. Es parteix de la base que el lector coneix els sistemes de coordenades esfèriques, té nocions de combinatòria, de límits i d'avaluació de la suma de progressions geomètriques. També se suposa que es coneixen les funcions termodinàmiques més comunes (energia interna, entalpia, energia lliure, entropia, ...) i que en algun moment s'ha tingut contacte amb els conceptes fonamentals de la Química Quàntica. En tot cas, els apèndixs d'aquest llibre poden servir per pal·liar algunes d'aquestes mancances.

L'autor.

## **Agraïments**

Agraeixo els comentaris i indicacions fetes pels professors Francesc Mas, de la Universitat de Barcelona i Josep Hilari Planelles, de la Universitat Jaume I. Els seus suggeriments han contribuït notablement a millorar el contingut i utilitat d'aquest text. També vull agrair als primers lectors i correctors d'aquest manuscrit, el professor Joan Miró i els alumnes Pedro Salvador, David Robert i Xavier Gironés. A en Narcís Clara, que ha revisat alguns dels aspectes matemàtics del text. I no puc deixar de mencionar l'interès que han tingut els professors Pilar González I Santiago Olivella que, des de l'Institut d'Estudis Catalans, han recolzat la publicació d'aquest treball. Vull també agrair la seva ajuda i dedicació a Adriana Hanganu, la responsable de publicacions del CIMNE, Finalment, em queda dirigir uns mots a les persones a qui va dedicat aquest llibre: realment és a elles a qui he robat temps perquè aquest escrit pogués sortir a la llum. A tots, moltes gràcies de veritat.

Per comentaris, suggeriments, notificació d'errades, ... es convida al lector a escriure a l'adreça electrònica [emili@iqc.udg.es](mailto:emili@iqc.udg.es). Es té previst obrir una plana WEB que contingui la informació que això generi.

## Estructura del llibre

El contingut d'aquest llibre constitueix una introducció a la Termodinàmica Estadística. Està estructurat per seccions i l'autor ha provat de mantenir una filosofia constructiva al llarg de tot el text. Al final de cada secció es poden trobar problemes resolts i comentats. Es recomana la seva resolució o lectura per tal de completar la comprensió del contingut del text.

El text es divideix en 4 parts:

- *Part I.* En aquesta part es descriuen els fonaments de la Termodinàmica Estadística. Es mostra quin punt de vista ha pres l'autor per tal de presentar la disciplina de forma constructiva. En aquesta part ja es justifica la necessitat de treballar amb els *col·lectius* i avaluar l'anomenada *funció de partició canònica*.
- *Part II.* El procés d'avaluació de la funció de partició canònica ens aboca a presentar el *model de les partícules independents*. Es descriuen les funcions de partició més importants que es troben en Química o Física Estadística elemental. Es descriuen, doncs, els diferents tipus de funcions de partició que permeten el càlcul de la *funció de partició molecular*, la qual permet donar expressions senzilles per a la funció de partició canònica.
- *Part III.* Una vegada s'ha resolt formalment el càlcul de la funció de partició canònica a la part anterior, es passa a descriure diverses funcions termodinàmiques i les seves expressions en termes d'aquesta. També es farà un repàs de diverses aplicacions quimicofísiques, incidint sobretot en el concepte de l'equilibri químic.
- *Apèndixs.* Aquesta part conté alguns dels coneixements previs de matemàtiques i fisicoquímica que és recomanable que el lector tingui assumits abans d'abordar la lectura del text. Molts lectors només n'hauran de fer una lectura parcial o, fins i tot, opcional.

El lector haurà de tenir present que, a vegades, en el text es parla de partícules, àtoms o molècules. En molts casos les tres paraules poden ser utilitzades de forma indistinta. Tot i això, el terme partícules és més genèric pel fet que també pot fer referència a electrons, nuclis, etc. També es parlarà d'entitats distingibles o indistingibles. En aquests casos ens estarem referint a partícules que són, respectivament, localitzades (com les que formen un cristall, que són distingibles a partir de les seves coordenades cristal·logràfiques) o deslocalitzades (com les que constitueixen un gas, que no tenen assignada una posició espacial fixa).

Quan es marca una porció de text en lletra itàlica, es fa per posar èmfasi en el seu significat o per assenyalar alguna definició o paraula prou important. Hem reservat la utilització de lletres en negreta per tal d'identificar termes i definicions més pròpies de la Termodinàmica Estadística.

Les equacions, figures, taules i gràfiques que es referencien tenen un codi que indica la part (un nombre romà o una lletra en el cas dels apèndixs), la secció (un nombre àrab)

i el número d'identificació en aquella secció (un altre nombre aràbic). Al llarg del text també s'ha procurat fer força referències a altres seccions i problemes per tal de conferir al llibre un caràcter autocontingut. En les referències a problemes s'indica només un nombre aràbic quan el problema pertany a la mateixa secció que s'està llegint. Si es fa referència a problemes d'altres seccions ja s'indica això de forma explícita.

## Índex de l'obra

### PART I: Fonaments de la Termodinàmica Estadística

- I.1. Introducció
- I.2. Els col·lectius i els postulats de la termodinàmica estadística
- I.3. Probabilitat d'ocupació de cada estat
- I.4. El col·lectiu canònic: configuracions, pesos i la configuració dominant
- I.5. Càlcul de la configuració dominant: la distribució de Maxwell-Boltzmann
- I.6. Altres estadístiques

### PART II: Càlcul de les funcions de partició

- II.1. La funció de partició canònica
- II.2. La funció de partició molecular
- II.3. Càlcul de la funció de partició molecular
- II.4. La funció de partició translacional
- II.5. La funció de partició rotacional
- II.6. La funció de partició vibracional
- II.7. La funció de partició electrònica
- II.8. La funció de partició nuclear
- II.9. Molècules diatòmiques *orto* i *para*
- II.10. Exemple de càlcul complet
- II.11. Càlcul clàssic de les funcions de partició

### PART III: Càlcul de funcions termodinàmiques. Aplicacions.

- III.1. Energia interna
- III.2. Energia interna d'un gas ideal: el valor de la constant  $\beta$
- III.3. Partició de l'energia interna
- III.4. Capacitats calorífiques
- III.5. La pressió
- III.6. Càlcul de la pressió d'un gas ideal: la seva equació d'estat
- III.7. L'entalpia
- III.8. L'entropia i la fórmula de Boltzmann
- III.9. L'entropia d'un gas perfecte: la fórmula de Sackur-Tetrode
- III.10. L'energia lliure de Helmholtz
- III.11. L'energia lliure de Gibbs
- III.12. Equilibri químic. Constants d'equilibri
- III.13. Constants de velocitat de les reaccions químiques. Teoria de l'estat de transició
- III.14. Distribució de velocitats moleculars en un gas ideal
- III.15. Sistemes de dos nivells
- III.16. Fluctuacions i fluctuacions a l'equilibri químic

## Apèndixs

- A. Àlgebra de sumatoris. Productoris
- B. Combinatòria
- C. Probabilitat i Estadística. La llei dels grans nombres i el teorema del límit central
- D. Aproximació de sumatoris a integrals
- E. Conceptes de la Mecànica Quàntica
- F. Conceptes bàsics d'Espectroscòpia
- G. Diferencials totals
- H. Termodinàmica de l'equilibri
- I. L'aproximació d'Stirling
- J. El mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange

---

## Índex

### PART I: Fonaments de la Termodinàmica Estadística

I.1. Introducció .....	3
I.2. Els col·lectius i els postulats de la termodinàmica estadística .....	9
I.3. Probabilitat d'ocupació de cada estat.....	17
I.4. El col·lectiu canònic: configuracions, pesos i la configuració dominant ...	23
I.5. Càlcul de la configuració dominant: la distribució de Maxwell-Boltzmann.....	51
I.6. Altres estadístiques .....	63

### PART II: Càlcul de les funcions de partició

II.1. La funció de partició canònica .....	85
II.2. La funció de partició molecular .....	97
II.3. Càlcul de la funció de partició molecular.....	109
II.4. La funció de partició translacional .....	115
II.5. La funció de partició rotacional .....	127
II.6. La funció de partició vibracional .....	151
II.7. La funció de partició electrònica.....	165
II.8. La funció de partició nuclear.....	175
II.9. Molècules diatòmiques <i>orto</i> i <i>para</i> .....	177
II.10. Exemple de càlcul complet .....	203
II.11. Càlcul clàssic de les funcions de partició.....	207

## Bibliografia

En aquest breu apartat bibliogràfic s'han agrupat les referències en varis blocs i, dins de cadascun, s'ha procurat ordenar les referències en ordre creixent de dificultat de comprensió.

Llibres de Termodinàmica Estadística:

- A. Maczek. *Statistical Thermodynamics*. Oxford University Primers Series (no. 58). Oxford University Press. Oxford, 1998.
- M. Díaz, "Termodinàmica estadística". Ed. Alhambra, Madrid, 1979.
- C. Fernández Tejero, J. M. Rodríguez Parrondo. "100 problemas de física estadística". Alianza Editorial. Madrid, 1996.
- R. E. Dickerson. "Molecular Thermodynamics". W. A. Benjamin Inc. Menlo Park (Califòrnia), 1969.
- B. G. Levich. "Curso de Física Teórica". Ed. Reverté. Barcelona, 1976.
- A. Pacault. "Éléments de Thermodynamique Statistique". Masson & Cie. Paris, 1963.
- R. P. H. Gasser i W. G. Richards. "An Introduction to Statistical Thermodynamics". World Scientific. Singapur, 1995.
- D. A. McQuarrie. "Statistical Mechanics". Harper & Row. Nova York, 1973.
- L. M. Sesé Sánchez, M. Criado-Sancho. "Termodinàmica química molecular". UNED, Madrid, 1990.
- D. Chandler. "Introduction to Modern Statistical Mechanics". Oxford Univ. Press. Oxford, 1987.
- B.J. McClelland. "Statistical Thermodynamics". Chapman and Hall Ltd. Londres, 1973.
- K.Huang. "Statistical Mechanics". John Wiley & Sons. Nova York, 1987.
- E. Schrödinger. "Statistical Thermodynamics". Dover. Nova York, 1989.
- H. Eyring, D. Henderson, B. J. Stover i E. M. Eyring. "Statistical Mechanics and Dynamics". John Wiley & sons. Nova York, 1964.
- F. Reif. "Fundamentals of Statistical and Thermal Physics". McGraw-Hill, Inc. Nova York, 1965.
- J. E. Kilpatrick. "Classical Statistical Thermodynamics". Acad. Press. Nova York, 1970.
- W. Kauzmann. "Thermodynamics and Statistics". W.A.Benjamin, Inc. Nova York, 1967.
- G. H. Wannier. "Statistical Physics". Dover Pub., Inc., Nova York, 1966.
- A. I. Khinchin. "Mathematical Foundations of Statistical Mechanics". Dover Pub., Inc., Nova York, 1949.
- R. C. Tolman. "The Principles of Statistical Mechanics". Dover Pub., Inc., Nova York, 1979.
- P. Ehrenfest i T. Ehrenfest. "The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics". Dover Pub., Inc., Nova York, 1990. Reproducció del text de 1959.

- T. H. Hill. "Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications". Dover Pub., Inc., Nova York, 1987. Reproducció del text de 1956.
- T. H. Hill. "An Introduction to Statistical Thermodynamics". Dover Pub., Inc., Nova York, 1986. Reproducció del text de 1962.
- D. Jou. "Mecànica Estadística i Biologia Molecular". Manuals de la UAB, Bellaterra, 1989.

Llibres generals de Química Física on hi ha desenvolupat el tema de la Termodinàmica Estadística:

- M. Diaz Peña i A. Roig Muntaner. "Química Física". Alhambra Universidad. Madrid, 1985.
- I. N. Levine. "Fisicoquímica". McGraw-Hill. Madrid, 1991.
- W. J. Moore. "Physical Chemistry". Longman. London, 1972.
- H. E. Avery, D. J. Shaw. "Cálculos superiores en Química Física". Ed. Reverté. Barcelona, 1974.
- P. W. Atkins. "Physical Chemistry". Oxford University Press. Oxford, 1990. Hi ha versió en castellà: P. W. Atkins. "Fisicoquímica". Addison-Wesley Iberoamericana. Wilmington, Delaware (Estats Units). 1987.
- J. H. Noggle. "Physical Chemistry". Tercera edició. Harper Collins Publishers Inc. Nova York, 1996.
- K. J. Laidler i J. H. Meiser. "Physical Chemistry". Houghton Mifflin Company. Boston, 1995.
- J. von Neumann. "Mathematical Foundations of Quantum Mechanics". Princenton Univ. Press. Princenton, 1955.
- S. K. Dogra, S. Dogra. "Physical Chemistry Through Problems". Wiley Eastern Ltd. Nova Deli. 1984.
- C. R. Metz. "Physical Chemistry". McGraw-Hill Book Co. Nova York. 1976.

Llibres de Termodinàmica general:

- J. Claret, F. Mas i F. Sagués. "Termodinàmica Química i Electroquímica". Llibres de l'Índex. Barcelona, 1996.
- E. Brillas, R. M. Bastida, F. Centelles i X. Domènech. "Fonaments de termodinàmica, electroquímica i cinètica". Ed. Barcanova. Barcelona. 1992.
- D. Jou i J. E. Llebot. "Introducción a la termodinàmica de procesos biológicos". Ed. Labor. Barcelona 1989.
- V. Gandia. "Manual de Termodinàmica". Universitat de València, 1995.
- M. W. Zemansky i R. H. Dittman. "Calor y termodinámica". McGraw-Hill. Madrid 1981-1984. 6ª. edició.
- H. B. Callen. "Termodinámica". Ed. AC. Madrid, 1981.
- J. Wasser. "Termodinámica química fundamental". Ed. Reverté. Barcelona, 1972.
- M. M. Abbott i H. C. Vanness. "Termodinámica". McGraw-Hill. Mèxic, 1991.
- E. B. Smith. "Basic Chemical Thermodynamics". Clarendon Press. Oxford, 1990.
- M. Planck. "Treatise on Thermodynamics". Dover Pub, Inc. Nova York, 1945.

Llibres on hi ha desenvolupats els temes dels sistemes quàntics senzills.

- J. Planelles. "Química Quàntica". Col·lecció Material Docent. Publicacions de la Universitat Jaume I. Castelló de la Plana, 1996.
- F. Centelles, E. Brillas, X. Domènech i R. M. Bastida. "Fonaments d'estructura atòmica i de l'enllaç químic". Ed. Barcanova. Barcelona. 1992.
- J. M. Costa, J. M. Lluch i J. J. Pérez. "Química. Estructura de la matèria". Ed. Enciclopèdia Catalana, S.A. Barcelona. 1993.
- I. N. Levine. "Química Cuántica". Editorial AC. Madrid. 1977.
- H. Eyring, J. Walter i G. E. Kimball. "Quantum Chemistry". John Wiley & Sons, Inc. Nova York. 1944.

**Part I: Fonaments de la Termodinàmica Estadística**

En aquesta Part I s'assenten els fonaments i les definicions bàsiques que intervenen en la construcció de la disciplina de la Termodinàmica Estadística. A partir dels conceptes d'aquesta part es treu el fil, de forma deductiva, de tot el cos teòric fonamental que sustenta aquesta branca del coneixement.

## I.1 Introducció

La Termodinàmica Estadística, també anomenada Mecànica Estadística, constitueix el lligam o pont de unió entre el món microscòpic i el macroscòpic, entre els paràmetres quàntics i els macroscòpics propis de la Termodinàmica fenomenològica. Així, aquesta disciplina utilitza, com a informació bàsica i punt de partida, les variables que s'obtenen de la Mecànica Quàntica o que s'extreuen a partir d'estudis espectroscòpics.

Hi ha diverses finalitats que persegueix la disciplina de la Termodinàmica Estadística. Les anirem descobrint al llarg de tot el text:

- 1) Donar valors a les magnituds termodinàmiques que, clàssicament, només permetien el seu estudi qualitatiu o l'avaluació de les seves variacions en funció d'altres variables. D'aquesta manera, també es descriuen els sistemes des del punt de vista macroscòpic.
- 2) Retrobar les funcions termodinàmiques clàssiques de l'equilibri a partir de les dades i informació de l'estructura íntima de la matèria. El que es pretén, doncs, és transformar variables de partícula (energia, massa, velocitat, ...) a variables termodinàmiques macroscòpiques ( $U, S, n, V$ ). Per assolir aquest objectiu cal fer ús de les tècniques de l'estadística. D'aquí prové el nom d'aquesta disciplina. Fixem-nos com algunes de les magnituds termodinàmiques (per exemple l'entropia,  $S$ ) són pròpies del sistema macroscòpic. Així, tot i haver-la obtingut a partir de paràmetres atòmics o moleculars, es tracta d'una magnitud que no es pot associar a cada partícula, sinó al sistema global. És per això que l'estadística juga un paper rellevant en la obtenció de les dades macroscòpiques.
- 3) Atribuir a les magnituds i conceptes termodinàmics una significació més profunda que l'assolida per la Termodinàmica Clàssica de l'Equilibri, la qual és bàsicament una disciplina fenomenològica<sup>1</sup>.
- 4) Revelar lleis físiques bàsiques i subjacents del comportament termodinàmic dels sistemes.

En definitiva, la Termodinàmica Estadística explica el *perquè* del comportament termodinàmic dels sistemes. Això la justifica plenament com a disciplina científica.

L'ús de l'estadística ens permetrà reduir a unes poques variables la quantitat immensa de paràmetres microscòpics presents en una mostra macroscòpica. A tall d'exemple, podem considerar 1 mol de gas oxigen. Aquest sistema està format per unes  $6 \cdot 10^{23}$  molècules diatòmiques. Si per simplificar ignorem la seva estructura nuclear i electrònica internes, podem argumentar que, per a cada molècula, es disposa de 3 graus de llibertat translacionals i, atesa la seva simetria lineal, 2 de rotacionals. Per a la mostra macroscòpica, disposem llavors de  $(3+2) \cdot 6 \cdot 10^{23} = 3 \cdot 10^{24}$  graus de llibertat. En el marc del tractament clàssic en l'espai dels moments i les

---

<sup>1</sup> Aquesta característica de la Termodinàmica Clàssica té l'avantatge que la fa aplicable de forma general a molts sistemes, perquè no requereix conèixer gaire detalls sobre la seva constitució o estructura íntima.

coordenades, necessitariem  $2 \cdot 3 \cdot 10^{24} = 6 \cdot 10^{24}$  variables per descriure totalment el sistema. La Termodinàmica de gasos estudia fonamentalment dues d'aquestes variables: la pressió i la temperatura, que són funcions molt complicades del conjunt complet de variables. La Termodinàmica Estadística tracta amb més de dos paràmetres però, tot i això, també cal reduir la informació a partir de les  $6 \cdot 10^{24}$  variables originals. Ho fa a través de mitjanes obtingudes sota el formalisme d'una estadística que desenvoluparem properament.

La metodologia de treball es basa en l'estudi simultani d'un nombre molt gran,  $N$ , de sistemes idèntics o rèpliques d'un d'original:  $S_1, S_2, \dots, S_N$ . Sobre aquests sistemes s'aplica una estadística respecte a una propietat o magnitud mecànica<sup>2</sup>,  $M$ , que es vol estudiar. Utilitzant la notació de l'apèndix C, si els valors respectius de les magnituds que es mesuren són  $\Omega = \{M(S_1), M(S_2), \dots, M(S_N)\}$ ; es pot fer un recompte per classes obtenint-se els anomenats **nombres d'ocupació**,  $\{n_i\}$ . El valor  $n_i$  indica quants sistemes comparteixen un mateix valor de propietat  $M_i$ . Es disposa així d'unes freqüències d'ocurrència del valor  $i$ -èssim per a la propietat  $M$ ,

$$M_i \leftrightarrow f_i^\Omega = \frac{n_i}{N},$$

les quals es poden aproximar a probabilitats (en el sentit no axiomàtic de Laplace, tal i com es comenta a l'apèndix C) quan el valor de  $N$  es fa molt gran:

$$p_i = p_i^\Omega = \lim_{N \rightarrow \infty} f_i^\Omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}. \quad (\text{I.1.1})$$

A nivell microscòpic, el terme  $M_i$  representa el valor que la magnitud mecànica adopta en el sistema quan aquest es troba en un estat quàntic compatible amb aquest valor. Llavors  $p_i$  és la probabilitat que té el sistema d'adoptar un estat quàntic que estigui associat a l'esmentat valor  $M_i$ . És per això que  $p_i$  és la probabilitat d'ocurrència o de manifestació del valor  $M_i$  en relació a la magnitud  $M$ . Veurem que la probabilitat  $p_i$  depèn de les configuracions que poden prendre les partícules: aquesta probabilitat bàsicament depèn de l'energia que pot prendre el sistema termodinàmic i de les diferents maneres (microestats) que aquest disposa per assolir-la.

La definició (I.1.1), si bé és matemàtica i formal, s'adapta al contingut d'aquest text<sup>3</sup>. En conseqüència, la disponibilitat d'aquestes probabilitats està condicionada al coneixement dels nombres d'ocupació  $n_i$ . Dedicarem un bon tros d'aquesta primera

<sup>2</sup> Per exemple, entenem com a variables mecàniques la pressió, l'energia, el volum, número de partícules, ... les que podem definir de tal manera que no presenten ambigüitat quan el sistema es troba en un estat quàntic concret. Com a variables no mecàniques podem citar la temperatura, l'entropia, les energies lliures de Gibbs o de Helmholtz o el potencial químic... magnituds que no depenen d'un sol estat sinó més aviat del conjunt de tots ells i de les seves ocupacions.

<sup>3</sup> En el tractament que farem en aquest text,  $N$  serà un nombre finit però tan gran com es vulgui. És per això que sempre es parlarà de probabilitats i no de freqüències relatives.

part del text a calcular-les. Una vegada disposarem de les probabilitats d'ocurrència dels valors de la magnitud mecànica  $M$ , en podrem calcular la seva mitjana<sup>4</sup>:

$$\overline{M} = \sum_i p_i M_i . \quad (\text{I.1.2})$$

Aquest és el valor que prenem com a **valor termodinàmic** de la magnitud en qüestió. Aquesta mitjana no podrà dependre mai del temps. Si fos així, el sistema no estaria en equilibri. En el context de la Termodinàmica Estadística es *postula* que aquest valor es fa *igual* al **valor experimental** de la mesura macroscòpica de la propietat,  $M$ . En aplicar l'estadística, veurem que, quan el nombre de sistemes sotmesos a estudi simultani es fa molt gran, es pot justificar que la mitjana (I.1.2) s'iguali al valor  $M$  mesurat experimentalment:

$$M = \overline{M} . \quad (\text{I.1.3})$$

Com a exemple del que s'ha dit en aquesta secció, podem pensar en el cas de la mesura de la pressió d'un gas: aquesta magnitud és una mesura indirecta del nombre i intensitat dels impactes que efectuen les molècules del gas a les parets del recipient que el conté. Aquesta mesura de la pressió també es pot entendre com un valor mig temporal. Aquesta mitjana temporal és el valor experimental de  $M$  i és el que ens indica un aparell del laboratori, el manòmetre. La metodologia de treball que se segueix en Termodinàmica Estadística consisteix en calcular  $M$  per una via diferent: Se suposa que es coneixen valors de la mesura *instantània* de la pressió,  $\{M_i\}$ , per a un nombre molt gran de rèpliques del sistema, anomenats **membres**, sobre el que es fa la mesura. A aquesta col·lecció de membres se l'anomena **col·lectiu**. Es tracta, doncs, d'un tipus de simulació on es disposa de moltes dades instantànies i sense que se'ls pugi atribuir una variable temporal. Així s'evita l'aparició de la variable temps. La distribució estadística d'aquestes dades és el que supleix a la variable temporal. Amb totes elles es fa una mitjana utilitzant la recepta (I.1.2). Un dels primers problemes que s'aborden en Termodinàmica Estadística és precisament l'avaluació de les probabilitats  $p_i$  que apareixen a (I.1.2). Ja hem comentat més amunt que aquestes probabilitats s'obtenen a partir dels nombres d'ocupació  $n_i$ .

En aquest text, aplicarem la teoria de la Termodinàmica Estadística a l'estudi de sistemes de partícules (àtoms o molècules). Estudiarem les funcions termodinàmiques dels sistemes, la reactivitat i l'equilibri químics. Tal i com es veurà més endavant, un dels casos més senzills d'aplicació el constitueix l'estudi de gasos a baixa densitat. El seu comportament constitueix una molt bona aproximació al dels gasos ideals. És per això que moltes vegades deduirem lleis específiques per aquests tipus de sistemes en particular.

---

<sup>4</sup> Atesa la nomenclatura de l'apèndix C i el gran nombre de membres (eventualment infinit) que permeten obtenir els valors mitjans dels que parlem, podem admetre que aquesta mitjana es correspon amb el vertader valor esperat de la variable en qüestió:  $\overline{M} = \langle M \rangle$ . Així podem emprar les dues notacions indistintament.

Si tots els estats tenen una certa probabilitat d'ocurrència i s'han de comptabilitzar en la mitjana, això, en termes temporals, és equivalent a dir que tot sistema, en un temps suficientment gran, pot arribar a trobar-se en qualsevol estat dels que es consideren (és a dir, que els seus paràmetres microscòpics poden esdevenir els d'un membre qualsevol dels contemplats al llarg del col·lectiu). A aquesta condició se l'anomena la **hipòtesi ergòdica**<sup>5</sup>. Aquesta és la hipòtesi que permet identificar les mitjanes temporals amb les mitjanes en el col·lectiu. Per a més informació es recomana veure el llibre de R. C. Tolman (pàgines 63-70), el qual fa una visió retrospectiva de les diferents formes adoptades per la hipòtesi a llarg de la història de la Termodinàmica Estadística.

El fet que la variable temporal sigui contínua i els membres del col·lectiu siguin entitats discretes, numerables, ens força a pensar que, idealment, en nombre de membres del col·lectiu ha de ser infinit. D'aquesta manera es podrien posar en correspondència instants de temps de residència en un determinat estat amb un determinat membre del col·lectiu.

---

<sup>5</sup> Aquest nom el va donar Boltzmann, mentre que Maxwell en deia, en termes més clàssics, *l'assumpció de continuïtat del camí*.

## Exercicis de la secció I.1

1. Un sistema termodinàmic hipotètic (un membre del col·lectiu) presenta un conjunt d'infinits estats quàntics no degenerats. L'energia de cada estat i la temperatura a la que es troba el sistema són tals que la probabilitat d'ocupar-los es fa igual, de forma respectiva, a  $1/2$ ,  $1/4$ ,  $1/8$ ,  $1/16$ ,  $1/32$ , etc. Per altra banda, en ocupar un d'aquests estats, el sistema presenta un valor determinat d'una propietat mecànica  $M$ . Aquests valors són 2, 3, 4, 5, 6, ... en unes determinades unitats i també de forma respectiva. Quin és el valor experimental que es mesurarà per aquesta magnitud? Se sap que la suma dels termes d'una progressió aritmètico-geomètrica de primer terme  $a$ , diferència  $d$  i raó  $r$  val

$$\begin{aligned} a + (a+d)r + (a+2d)r^2 + (a+3d)r^3 + \dots \\ = \sum_{i=0}^{\infty} (a+id)r^i = \frac{a}{1-r} + \frac{rd}{(1-r)^2}, \end{aligned}$$

quan  $-1 < r < 1$ .

Per resoldre el problema només cal aplicar la fórmula (I.1.2), La suma que cal efectuar és:

$$\bar{M} = \sum_i M_i p_i = \sum_{i=1}^{\infty} (1+i) \left(\frac{1}{2}\right)^i,$$

on s'han escrit les fórmules genèriques que identifiquen els valors numèrics de la propietat i la probabilitat associades a cada estat quàntic. El sumatori que cal avaluar s'identifica amb el de la suma dels termes d'una progressió aritmètico-geomètrica de primer terme 1, diferència 1, raó  $1/2$  i a la que s'ha restat el primer terme. Emprant la fórmula donada a l'enunciat es constata que

$$\sum_{i=1}^{\infty} (a+id)r^i = -a + \sum_{i=0}^{\infty} (a+id)r^i$$

d'on

$$\sum_{i=1}^{\infty} (a+id)r^i = -a + \frac{a}{1-r} + \frac{rd}{(1-r)^2} = \frac{r}{1-r} \left( a + \frac{d}{1-r} \right).$$

Així, substituint els valors numèrics  $a=1$ ,  $d=1$  i  $r=1/2$  es troba que el valor mesurat experimentalment és

$$\bar{M} = \frac{\frac{1}{2}}{1 - \frac{1}{2}} \left( 1 + \frac{1}{1 - \frac{1}{2}} \right) = 3.$$

El que s'acaba de calcular és un valor mitjà o esperat. No té perquè coincidir amb cap dels valors numèrics que presenta la magnitud al llarg dels estats que pot ocupar el sistema. Les probabilitats d'ocupació de cada estat es poden entendre com fraccions de temps en les que el sistema en troba en l'estat corresponent. En el moment de trobar-se en un determinat estat, el sistema exhibeix el valor numèric de la magnitud corresponent. S'ha hagut de fer una mitjana de tots aquests valors per determinar quina serà la mesura que s'obindrà en un eventual experiment. La mitjana s'ha de fer ponderada en relació als "temps de permanència" o *temps de vida mitjana* de cada estat.

**2.** En relació al resultat del problema anterior, demostrar que si els valors respectius de la magnitud associats a cada estat pateixen un desplaçament (canvi de l'origen de mesura) o un canvi d'unitats (multiplicació per un factor), el mateix canvi es veu reflectit en el valor que es mesurarà experimentalment.

Es pot obtenir la resposta aplicant la formulació de l'exercici anterior, però, de fet, el resultat prové de les propietats matemàtiques inherents a la definició d'una mitjana ponderada. Per tant, resoldrem el problema de forma general: si les magnituds associades a cada estat es representen com a  $M_i$ , sabem que

$$\bar{M} = \sum_i M_i p_i$$

i, per altra banda, un canvi d'unitats o una translació les transformen en les noves quantitats numèriques  $M_i' = aM_i + b$ . El nou valor experimental que es mesurarà serà igual a

$$\bar{M}' = \sum_i M_i' p_i = \sum_i (aM_i + b) p_i,$$

i aplicant les propietats de linealitat de l'operador sumatori (apèndix A) en resulta

$$\bar{M}' = \sum_i aM_i p_i + \sum_i b p_i = a \sum_i M_i p_i + b \sum_i p_i = a\bar{M} + b,$$

on s'ha considerat que la suma de les probabilitats és sempre igual a la unitat. El resultat mostra que el mateix tipus de transformació lineal feta sobre cada magnitud s'ha transferit al valor esperat. És per aquesta raó que algunes vegades, en aquest text, el desenvolupament teòric o els exemples es fan en termes de magnituds a les que no se les atribueixen unitats específiques.

## I.2 Els col·lectius i els postulats de la termodinàmica estadística

Gibbs<sup>1</sup> va introduir el concepte termodinàmic de *col·lectiu*. Un col·lectiu és un conjunt hipotètic imaginari d'un nombre molt gran,  $N$ , de sistemes idèntics anomenats *membres del col·lectiu*. Els membres es defineixen especificant algunes de les seves variables termodinàmiques com poden ser el nombre de partícules<sup>2</sup> ( $N$ ), el volum ( $V$ ), l'energia ( $E$ ), la temperatura ( $T$ ), el potencial químic ( $\mu$ ), etc. Aquestes magnituds es poden controlar mitjançant el tipus de parets que limiten cada membre. Considerem que els membres són idèntics quan algunes d'aquestes variables (generalment tres) o parets són iguals. Quan això passa, no tenen per què ser iguals altres magnituds que no s'especifiquen, especialment les que fan referència a condicions internes del sistema o a nivell atòmic. Els membres d'un col·lectiu estan *numerats*, són *distingibles* i, per tant, diem que estan *localitzats*. Hi ha diferents tipus de col·lectius segons les característiques termodinàmiques (variables i parets) dels membres que els formen. Els tres més importants són:

- a) El *col·lectiu microcanònic* o *col·lectiu* ( $E, V, N$ ): els seus membres són sistemes termodinàmics que estan separats entre ells i de la resta de l'univers (vegeu l'apèndix H) per parets adiabàtiques, rígides i impermeables. Així doncs, la natura d'aquestes parets provoca que els sistemes tinguin fixats l'energia  $E$ , el volum  $V$  i el nombre de partícules,  $N$ . Es tracta de sistemes isolats. A la figura I.2.1 es representa el col·lectiu microcanònic. Cada membre té assignat un valor energètic i que és el mateix per a tots. Per tant, tots els membres del col·lectiu microcanònic es troben en el mateix *nivell* energètic i poden compartir o no el mateix *estat* quàntic (veure apèndix E).
- b) El *col·lectiu canònic* ( $T, V, N$ ): els seus membres són sistemes isotèrmics tancats l'energia dels quals no s'especifica i pot prendre diversos valors, sempre compatibles amb el nombre de partícules i la temperatura. Els membres estan separats per parets diatèrmiques (cada sistema està termostatat per tots els altres), impermeables i rígides. Tot el col·lectiu canònic està embolcallat per una paret adiabàtica. D'aquesta manera es troba aïllat de la resta de l'univers i, en conseqüència, el col·lectiu té assignada una energia fixa  $E$ . Una representació

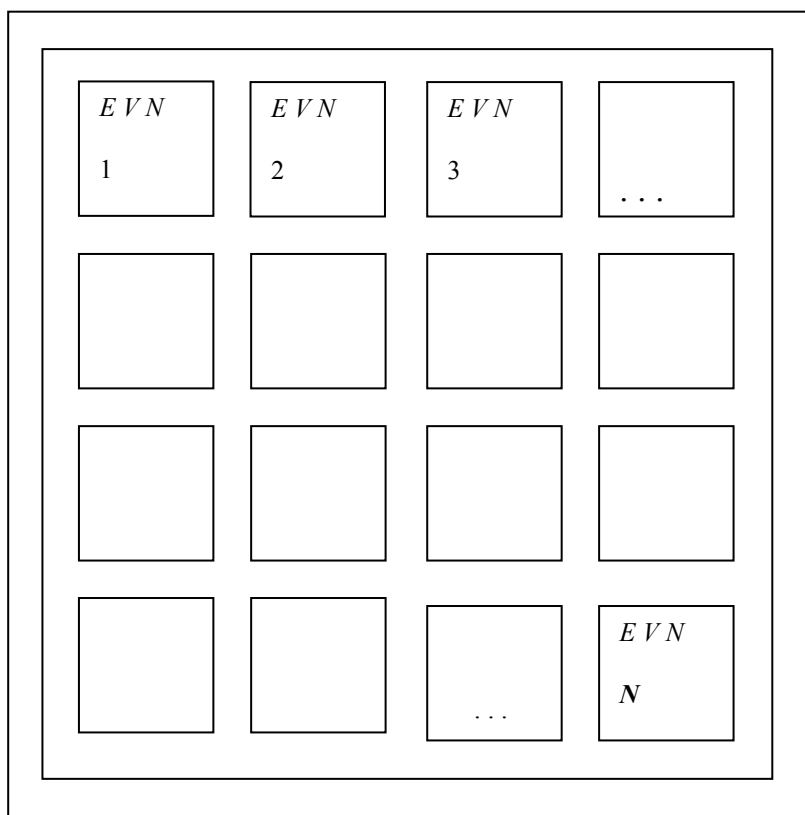
---

<sup>1</sup> Josiah Willard Gibbs (New Haven, 1839-1903), fisicoquímic americà. Es va formar a Europa. Són famosos els seus estudis pioners sobre termodinàmica i fisicoquímica. Descobrí la regla de les fases i, juntament amb Helmholtz, l'equació que porta els seus noms. Gibbs és considerat un dels científics americans més importants i també n'és un dels primers. És un dels pares de la termodinàmica estadística.

<sup>2</sup> No cal confondre la variable  $N$  amb la  $N$ . La primera denota el nombre de partícules d'un membre del col·lectiu. La podem entendre com el nombre de partícules que formen un sistema termodinàmic (així  $N$  serà de l'ordre del número d'Avogadro). D'altra banda, la variable  $N$  denota el nombre de membres que formen un col·lectiu. Aquest nombre pot ser tan gran com es vulgui, formalment molt superior al nombre d'Avogadro (això és el que és desitjable per fer una bona estadística), però finit.

gràfica del col·lectiu canònic es pot veure, a la secció I.4, a la Figura I.4.1. En aquest llibre estudiarem aquest col·lectiu.

- c) El *col·lectiu macrocanònic* o *gran canònic* ( $T, V, \mu$ ): els seus membres són sistemes isotèrmics oberts o isotèrmics tancats de composició variable. La seva energia és variable i pot haver-hi bescanvi de matèria d'un membre a l'altre però sempre mantenint constant per a cadascun el seu potencial químic. Es construeix el col·lectiu separant els seus membres per parets diatèrmiques, rígides i permeables.



**Figura I.2.1.** El col·lectiu microcanònic.

Fixem-nos en el fet que, si prenem un col·lectiu gran canònic i hi inserim de forma adequada una colla de parets impermeables i conductores, podem obtenir una sèrie de col·lectius canònics. Aquesta és la raó que dona el nom al col·lectiu macrocanònic: el col·lectiu macrocanònic conté a molts col·lectius canònics. Pel que respecta a l'origen del nom del col·lectiu microcanònic, el podem considerar un col·lectiu canònic degenerat en el sentit que tots els membres tenen la mateixa energia. En altres paraules, en prendre un col·lectiu canònic i formar-ne els grups de membres degenerats entre ells,

obtenim diversos col·lectius microcanònics. Un col·lectiu canònic conté a molts col·lectius microcanònics.

La gènesi del concepte de col·lectiu la trobem en l'enunciat del **Primer postulat de la Termodinàmica Estadística**:

***Primer postulat:***

*La mitjana temporal per a una propietat macroscòpica d'un membre del col·lectiu és igual al valor mig de la propietat en el col·lectiu.*

El primer postulat s'aplica a tots els col·lectius i justifica la igualtat (I.1.3). Gibbs va veure la necessitat d'introduir el concepte de col·lectiu i el primer postulat per tal de poder calcular la mitjana (I.1.2) per a un sistema sense haver de recórrer a la variable temps: enlloc d'avaluar la mitjana de les propietats mecàniques al llarg del temps (això és el que indirectament es fa moltes vegades en fer una mesura experimental), el postulat permet construir mentalment el col·lectiu, estudiar cada membre i obtenir sobre tots ells una mitjana de la variable d'interès.

El que s'acaba de comentar es pot il·lustrar amb un exemple. Considerem el cas de la filmació d'un petit globus inflat amb heli i que es troba viatjant dins una habitació. El visionat de la pel·lícula ens donarà la noció temporal de la posició que ocupa el globus. Podríem parlar d'una mitjana, de la propietat mecànica "posició del globus" dient que "el globus sempre s'ha trobat en el sostre". La Termodinàmica Estadística infereix la mateixa mitjana fent un altre tractament. La cinta filmada (el col·lectiu) es considera dividit en un nombre molt gran de sistemes equiimportants (els fotogrames, que juguen el paper de membres del col·lectiu). Es pot calcular la mateixa mitjana que abans però ara fent el seu càlcul considerant cada fotograma de forma individual, llavors veure quins valors instantanis (per un temps desconegut) assoleix la posició del globus i, finalment, calculant-ne una mitjana sobre tots ells. Aquesta darrera operació es pot fer prenent els successius fotogrames en qualsevol ordre. És per això que en Termodinàmica Estadística es perd la noció del concepte temps.

Per desenvolupar la teoria de la Termodinàmica Estadística no és suficient el primer postulat. També ens caldrà recórrer al **Segon postulat de la Termodinàmica Estadística**:

***Segon postulat:***

*Tots els estats quàntics d'igual energia tenen la mateixa probabilitat d'ocurrència.*

Aquest postulat també s'anomena *Principi d'igualtat de les probabilitats a priori*<sup>3</sup> i és directament aplicable als membres del col·lectiu microcanònic perquè aquests tenen una energia definida i fixa.

El segon postulat ens ve a dir que les probabilitats que intervenen en la mitjana (I.1.2) només són funció de l'energia. Basant-nos en els postulats, demostrarem que la probabilitat que el sistema es trobi en un determinat estat quàntic  $i$ ,  $p_i$ , ve donada per l'expressió

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}, \quad (I.2.1)$$

on  $E_i$  indica l'energia de l'estat.  $Q$  s'anomena **funció de partició**<sup>4</sup> del sistema en estudi i és igual a

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (I.2.2)$$

on el sumatori es fa córrer sobre tots els **estats** del sistema.  $\beta$  és una funció de la temperatura absoluta,  $T$ , i d'una constant universal,  $k$ , anomenada constant de Boltzmann<sup>5</sup>:

$$\beta = \frac{1}{kT}.$$

La constant de Boltzmann és independent dels sistemes termodinàmics i dels tipus de col·lectius. El seu valor s'ha de determinar experimentalment i és equivalent a la constant dels gasos ideals,  $R$ , però referida per a cada partícula<sup>6</sup>:

<sup>3</sup> Degut a Richard Chace Tolman, 1938. Físic i Físicoquímic americà (West Newton, USA, 1881 – Califòrnia 1948). Cap el 1924 va formular l'anomenat *Principi de la reversibilitat microscòpica*, el qual proveeix una descripció dinàmica d'una condició d'equilibri: l'equilibri és un estat en el que no és observable cap mena de canvi en una propietat donada. Tolman va demostrar que l'electró és la partícula portadora de càrrega en el flux de corrent en metalls i va determinar-ne la seva massa. Va publicar dos tractats de Termodinàmica Estadística (1927 i 1938). Va estar implicat en afers relatius al desenvolupament de la bomba atòmica.

<sup>4</sup> Estrictament parlant, aquesta funció és vàlida en el context del col·lectiu canònic i s'ha d'anomenar funció de partició canònica.

<sup>5</sup> Ludwig Boltzmann (Viena, 1844 – Duino, Trieste, 1906) físic austríac, considerat un dels pares de la Termodinàmica Estadística. La va desenvolupar juntament amb Josiah Willard Gibbs i James Clerk Maxwell. Es va suïcidar degut, entre altres raons que encara no estan del tot aclarides, a la depressió originada per les fortes crítiques que va patir per part d'altres científics rellevants de l'època com Ostwald o Mach, els quals no acceptaven les seves teories. Aquestes friccions personals es podien considerar normals en aquella època perquè en aquells temps encara no estaven acceptats per tota la comunitat científica els conceptes d'àtom o molècula i, tal i com veurem, la teoria de Boltzmann s'interpreta precisament a nivell atòmic o molecular. Boltzmann, en vida, no va veure mai acceptada la seva teoria.

<sup>6</sup> Es pot interpretar el valor numèric de la constant de Boltzmann com la relació que hi ha entre l'energia mitjana d'una molècula i la seva temperatura absoluta.

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.380658(12) \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}.$$

Atesa l'expressió (I.2.1) veiem que les probabilitats d'ocurrència de cada estat només depenen de la seva energia (segon postulat) i que s'expressen en relació a les energies dels altres estats assolibles pel sistema a través de la funció  $Q$ .

En els casos en que cada estat quàntic  $i$  pot presentar una degeneració  $g_i$ , la funció de partició es pot obtenir també com a suma sobre els diferents **nivells** i en relació a la seva degeneració:

$$Q = \sum_i^{\text{nivells}} g_i e^{-\beta E_i}.$$

Pels sistemes  $(T, V, N)$  la funció de partició també rep l'adjectiu de canònica.

Generalment s'adopta el conveni d'ordenar els valors de les energies dels nivells o estats de forma creixent, de tal manera que es compleix

$$E_i \leq E_{i+1}.$$

En aquest text farem ús extensiu de la funció de partició canònica.

Per acabar aquesta secció comentarem que les funcions de partició d'altres col·lectius tenen expressions similars. Així, per exemple, la funció de partició del col·lectiu gran canònic és

$$Q = e^{-\gamma n} \sum_i^{\text{nivells}} g_i e^{-\beta E_i(n, V)}$$

on  $n$  és el nombre (variable) de partícules del sistema i  $\gamma = \frac{-\mu}{kT}$ , essent  $\mu$  el potencial químic (fixe) de cada membre del col·lectiu.

## Exercicis de la secció I.2

1. Demostrar que la suma de totes les probabilitats (I.2.1) dóna la unitat.

La imposició d'aquesta condició inherent a les probabilitats ens porta a la definició de la funció de partició  $Q$ :

$$1 = \sum_i p_i = \sum_i \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} = \frac{1}{Q} \sum_i e^{-\beta E_i},$$

d'on es dedueix la igualtat (I.2.2).

2. A l'exercici I.1.1 s'associaven unes probabilitats a diferents estats quàntics. En relació la forma de les probabilitats (I.2.1), calcular quines són, a 300K, les energies de cada estat. Suposar que la funció de partició  $Q$  és igual a 1.

Atès el segon postulat i el coneixement de la fórmula (I.2.1), especificar les probabilitats d'ocupació es fa equivalent a indicar, encara que de forma indirecta i relativa, les energies de cada estat. En parametritzar el valor  $Q=1$  es pot fer el càlcul de les energies en funció de la probabilitat (ja veurem més endavant que el valor de  $Q$  depèn d'un origen arbitrari de mesura de les energies):

En ser

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} = \frac{e^{-\beta E_i}}{1},$$

queda

$$\ln p_i = -\beta E_i$$

i

$$E_i = \frac{-1}{\beta} \ln p_i = -kT \ln p_i.$$

A partir de les dades de l'enunciat i del problema I.1.1 s'obté

$$\begin{aligned} \text{per } p_1=1/2 &, E_1 = 2.871 \cdot 10^{-21} \text{ J} \\ \text{per } p_2=1/4 &, E_2 = 5.742 \cdot 10^{-21} \text{ J} \\ \text{per } p_3=1/8 &, E_3 = 8.613 \cdot 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

...

S'aprecia que, a mesura que l'energia de l'estat va creixent, la seva probabilitat d'ocupació va disminuint. Sempre els estats de menor energia són els que tenen més probabilitat d'estar ocupats.

**3.** Quina és la probabilitat que, en escollir a l'atzar un membre del col·lectiu, aquest tingui una energia igual a  $E_i$ ?

Aquesta probabilitat és  $p_i = n_i/N$ . Aquest valor és la probabilitat d'ocupació (d'ocurrència) de cada estat. Aquest resultat assumeix que la proporció que hi ha entre probabilitats d'ocupació de dos estats qualssevol és la mateixa que la proporció de membres que es troben en cada estat al llarg del col·lectiu:

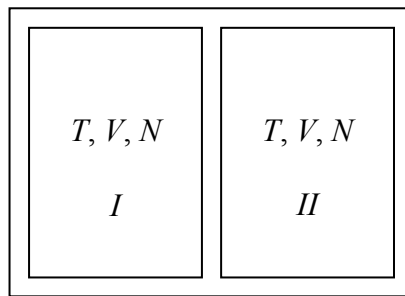
$$\frac{p_i}{p_j} = \frac{n_i}{n_j}$$

Aquesta igualtat entre una fracció de números reals (probabilitats) i enters (números d'ocupació) serà tant més exacta com més membres formin el col·lectiu. El cas preferible en desenvolupar la teoria és, doncs, que  $N$  tendeixi a ser infinit, atès que llavors les ocupacions  $n_i$  també ho faran i les proporcions  $n_i/n_j$  tendiran a comportar-se com números racionals de precisió pràcticament arbitrària (encara que no es podran reproduir nombres irracionals).

### I.3 Probabilitat d'ocupació de cada estat

El principi de les probabilitats *a priori* només és aplicable al col·lectiu microcanònic. Aquesta llei ens diu que les probabilitats d'ocurrència (temps de residència, de vida mitjana) dels seus membres és idèntica, atès que tots tenen la mateixa energia. En el col·lectiu canònic es pot assumir el mateix criteri per a *cada grup* de membres que tinguin la mateixa energia, és a dir, per a cada nivell energètic. El problema que ens queda per resoldre és el d'establir una escala comparativa de probabilitats entre membres del col·lectiu canònic que tenen diferent energia, que es troben en estats quàntics de nivells diferents. En aquesta secció es resol aquest problema. Acabem demostrant com un terme exponencial, l'anomenat **terme de Boltzmann**, és el que regula aquesta escala de probabilitats a través de la igualtat (I.2.1). Tal i com ens podem imaginar ara (exercici I.2.2), els estats de més energia tindran una probabilitat menor de ser visitats pel sistema (de ser ocupats o que es manifestin físicament).

Més endavant demostrarem la igualtat (I.2.1). Aquí en veurem una prova curta<sup>1</sup> vàlida per al col·lectiu canònic, que és el col·lectiu sobre el que treballarem en aquest text.



**Figura I.3.1.** Dos sistemes termodinàmics ( $T, V, N$ ).

Considerem, tal i com es veu a la Figura I.3.1, dos sistemes termodinàmics ( $T, V, N$ ) membres del col·lectiu canònic. Els sistemes estan etiquetats com a  $I$  i  $II$  i es troben separats per una paret que no els permet interaccionar (atès que és rígida i adiabàtica), de tal manera que els diferents estats que adopta un membre són independents dels que adopta l'altre. Atès el segon postulat, per a cada sistema, la probabilitat de trobar-se en algun dels estats quàntics (qualsevol forma compatible amb els paràmetres termodinàmics fixes predefinits  $T, V$  i  $N$ ) serà només funció de l'energia d'aquell estat. Denotem aquestes probabilitats com:

---

<sup>1</sup> La demostració, en alguns aspectes, està basada en el mètode d'Schrödinger del tractament de la propietat d'extensivitat de l'entropia.

$$p_{I,j} = f(E_{I,j}) \quad ; \quad p_{II,k} = g(E_{II,k}) \quad (1.3.1)$$

on  $j$  i  $k$  identifiquen els estats dels sistemes  $I$  i  $II$ , respectivament i  $E_{I,j}$  i  $E_{II,k}$  són les energies corresponents. El sistema termodinàmic global suma de  $I$  i  $II$  es pot considerar membre d'un col·lectiu canònic amb paràmetres  $(T, 2V, 2N)^2$ . Llavors, pel sistema global  $I+II$  es planteja una equació similar a l'anterior:

$$p_{I+II,i} = h(E_{I+II,i}).$$

Per altra banda, en ser  $I$  i  $II$  dos sistemes independents, l'energia del sistema global  $I+II$  és la suma de les energies de cada subsistema. És a dir, podem considerar la partició energètica següent:

$$E_{I+II,i} = E_{I,j} + E_{II,k}$$

i, pel que respecta a la probabilitat d'ocurrència simultània dels dos estats  $j$  de  $I$  i  $k$  de  $II$ , es compleix que ( veure l'apèndix C)

$$p_{I+II,i} = p_{I,j} p_{II,k} ,$$

és a dir,

$$h(E_{I,j} + E_{II,k}) = f(E_{I,j}) g(E_{II,k}).$$

Per simplificar, aquesta darrera equació l'escriurem ara com

$$h(x + y) = f(x) g(y) ,$$

on és evident el significat dels símbols  $x$  i  $y$ .

A continuació, aplicant la derivada parcial respecte l'energia  $x$  obtenim:

$$\frac{\partial h(x + y)}{\partial x} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} g(y) ,$$

però també es compleix que

$$\frac{\partial h(x + y)}{\partial x} = \frac{\partial h(x + y)}{\partial(x + y)} \frac{\partial(x + y)}{\partial x} = \frac{\partial h(x + y)}{\partial(x + y)} 1 = \frac{dh(x + y)}{d(x + y)} .$$

Així doncs, per comparació de les dues darreres expressions, en resulta:

---

<sup>2</sup> En aquest exemple es veu molt bé quina és la magnitud intensiva ( $T$ ) i quines són les extensives ( $V$  i  $N$ ).

$$\frac{dh(x+y)}{d(x+y)} = \frac{\partial f(x)}{\partial x} g(y). \quad (I.3.2)$$

Operant de la mateixa manera, aplicant derivades parcials respecte l'energia  $y$  trobaríem que

$$\frac{dh(x+y)}{d(x+y)} = f(x) \frac{\partial g(y)}{\partial y}$$

i podem igualar aquesta darrera expressió amb la (I.3.2), tot definint els quocients

$$\frac{\frac{\partial g(y)}{\partial y}}{g(y)} = -\beta = \frac{\frac{\partial f(x)}{\partial x}}{f(x)}.$$

Atès que cada quocient depèn d'una variable que li és pròpia i que no apareix a l'altre, arribem a la conclusió que aquests han de ser una mateixa constant,  $-\beta$ . Integrant cadascuna de les igualtats on intervé la constant  $\beta$ , s'obté

$$f(x) = ae^{-\beta x} ; \quad g(y) = ce^{-\beta y}, \quad (I.3.3)$$

on  $a$  i  $c$  són constants.

La constant  $\beta$  és comú als dos sistemes  $I$  i  $II$ . Es pot arribar a demostrar que, en general, es manté el seu valor encara que es variïn les variables  $N$  i  $V$ . És per això que es conclou que la variable  $\beta$  només és funció de la temperatura. Més endavant també demostrarem que se satisfà la igualtat

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

essent  $k$  la constant de Boltzmann.

Així doncs, i segons les expressions (I.3.3), podem afirmar que l'avaluació de les probabilitats d'ocupació (I.3.1) es fan de forma genèrica a través d'una exponencial de la forma

$$p_i = ae^{-\beta E_i},$$

on hem recuperat el significat del símbol  $x$  o  $y$ . Aquí l'índex  $i$  identifica l'estat quàntic que presenta el sistema.

En haver-se de complir que la suma de les probabilitats ha de ser la unitat, és immediat comprovar (exercici I.2.1) que el factor preexponencial  $a$  és l'invers de la funció

$$a^{-1} = Q = \sum_i e^{-\beta E_i}, \quad (I.3.4)$$

on la suma es fa sobre tots els estats del sistema. La funció  $Q$  és la **funció de partició canònica**.

Caldrà tenir present que, per a qualsevol estat del sistema, sempre es pot avaluar la probabilitat d'ocupació  $p_i$ . Es tracta de probabilitats definides *a priori* en el sentit que no és necessari que el sistema es trobi en aquell estat, només cal que el sistema s'hi pugui trobar en algun moment (condició d'ergodicitat, secció I.1). El tractament estadístic es fa en els termes següents: donat un sistema termodinàmic, es consideren els estats quàntics que eventualment pot presentar. Per a cada estat es calcula la seva probabilitat d'ocurrència. Tot això es fa obviant en quin estat es troba realment un sistema en particular (de fet, a la pràctica tampoc ho podríem saber mai!). És en el moment en que es disposa d'un col·lectiu de  $N$  membres quan cal calcular quants (i no quins) d'ells es troben en un determinat estat. Aquest càlcul formal es fa senzillament multiplicant les probabilitats pel nombre total de sistemes que formen el col·lectiu. Els nombres resultants<sup>3</sup>,  $n_i$ , són els **nombres d'ocupació** de cada estat:

$$n_i = N p_i. \quad (I.3.5)$$

---

<sup>3</sup> De fet, tal i com es planteja l'estudi teòric i com veurem a la secció següent, són els valors numèrics de les ocupacions  $n_i$  els que determinen les probabilitats  $p_i$  i no al revés.

## Exercicis de la secció I.3

1. Considerar un col·lectiu canònic els 3 membres del qual presenten 3 estats amb energies 0, 1 i 1 (en unitats arbitràries). Agrupar els estats per nivells i avaluar la funció de partició del col·lectiu.

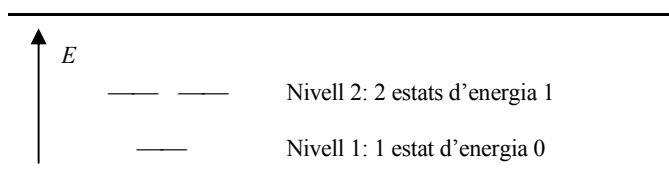
A la Figura I.3.2 s'han representat els 3 estats agrupats en 2 nivells. La funció de partició del col·lectiu canònic s'obté a partir de la seva definició:

$$Q = \sum_{i=1}^3 e^{-\beta E_i} = e^{-\beta E_1} + e^{-\beta E_2} + e^{-\beta E_3} = e^{-\beta 0} + e^{-\beta 1} + e^{-\beta 1}$$

i

$$Q = 1 + 2e^{-\beta} = 1 + 2e^{\frac{-1}{kT}}$$

El valor numèric de la funció de partició canònica depèn de la temperatura,  $T$ , del sistema termodinàmic.



**Figura I.3.2.** Els 3 estats del problema 1 agrupats en dos nivells. Les unitats energètiques són arbitràries.

2. Un col·lectiu està format per un milió de membres. Cada membre presenta dos estats quàntics que etiquetem com a 1 i 2. La probabilitat d'ocupació de l'estat 1 és igual a  $p_1=0.2$ . Quina és la població de cada estat ?

Si el nombre de membres és  $N=10^6$ , un total de  $n_1=Np_1$  es trobaran ocupant l'estat quàntic número 1. Asumir això és el mateix que atribuir a la probabilitat  $p_1$  un significat de freqüència relativa (apèndix C) perquè podem escriure  $p_1=n_1/N$ . El càlcul ens dona  $n_1=200000$ . Així doncs hi ha 200000 membres que

es troben ocupant l'estat quàntic número 1. No sabem quins membres ocupen aquest estat, només sabem quants l'ocupen i aquest és el significat dels nombres d'ocupació. Més endavant veurem que, en Termodinàmica Estadística, aquesta informació és suficient per poder calcular magnituds termodinàmiques dels sistemes.

Pel que respecte al nombre d'ocupació de l'estat 2, i atès que cada membre només pot trobar-se en un dels dos estats, caldrà que es compleixi  $n_1+n_2=N$ , d'on obtenim que  $n_2=800000$ . El càlcul que s'acaba de fer és equivalent a considerar que, en termes relatius, s'ha de complir que  $1=p_1+p_2$ . Llavors, la probabilitat d'ocupació del segon estat és  $p_2=1-p_1=1-0.2=0.8$  i el nombre d'ocupació corresponent també l'hauríem pogut obtenir, és clar, a partir de la relació  $n_2=Np_2=800000$ .

## I.4 El col·lectiu canònic: configuracions, pesos i la configuració dominant

En aquesta secció es presenten conceptes i definicions bàsiques sobre els que es sustenta la teoria de la Termodinàmica Estadística. És per això que ens estendrem força en les explicacions que s'exposaran. Tot i que a vegades s'incorri en redundàncies, l'autor creu que val la pena insistir en alguns aspectes per tal de potenciar-ne la seva comprensió. Pel lector novell, aquesta secció segurament és una de les que presenta un major grau de dificultat. La contrapartida la trobem en el fet que, una vegada superada aquesta fase, el desenvolupament de la resta de la teoria es fa molt més planer. Amb ànims de facilitar l'assimilació del que aquí es dirà, s'ha procurat donar les pautes per fer una segona lectura al text. Concretament, tots els peus de plana indicats amb asteriscs fan referència a la mateixa idea que s'acaba d'exposar en el text principal, però aplicada a un exemple més pràctic o a un sistema com, per exemple, un gas real o ideal. En fer això, la intenció de l'autor és que el lector es pugui fer una idea física del concepte que es comenta en aquell moment. Es recomana també haver llegit els apèndixs I i J que es troben al final d'aquest llibre.

En aquest capítol es justifica la necessitat de fer una estadística sobre el col·lectiu i que aquesta estadística no pren en consideració totes les dades del sistema termodinàmic.

### I.4.1 Consideracions sobre els col·lectius

---

En aquest text estudiarem el col·lectiu canònic. Gibbs va triar l'adjectiu canònic perquè vol dir bàsic, estàndard o patró. Considerarem com a membre del col·lectiu a un sistema macroscòpic. Per exemple un gas, una mescla en equilibri, un cristall, ... En aquests casos, el col·lectiu esdevé un conjunt idealitzat de sistemes macroscòpics. Aquesta és, en termes generals, la visió que tenia Gibbs en el moment d'aportar les seves contribucions a la Termodinàmica Estadística. En altres llocs de la bibliografia (i aquest és un cas freqüent en llibres de Química Física generals) es pot trobar un enfocament diferent, més afí a les idees de Maxwell i Boltzmann: es consideren com a membres del col·lectiu cadascuna de les molècules que formen un sistema termodinàmic com, per exemple, un gas. En aquesta aproximació, un sol sistema macroscòpic ja constitueix el col·lectiu canònic. És en aquest cas quan es dona el fet que el nombre de membres del col·lectiu,  $N$ , és de l'ordre del nombre d'Avogadro. La formulació matemàtica és la mateixa pels dos tipus d'aproximacions. De fet, prendre un o altre punt de vista no és res més que adoptar-lo com a un patró sobre el que es va desenvolupant la teoria. Els dos punts de vista es poden agrupar en un sol tipus de concepte si es treballa sobre objectes indeterminats i no sobre sistemes físics concrets.

Des d'un punt de vista purista i d'adequació al missatge que es vol transmetre en aquest llibre, creiem que és més lícit (tal i com afirma Schrödinger) considerar l'enfoc de

Gibbs. Podem donar varies raons per justificar la seva adopció com a criteri general de treball:

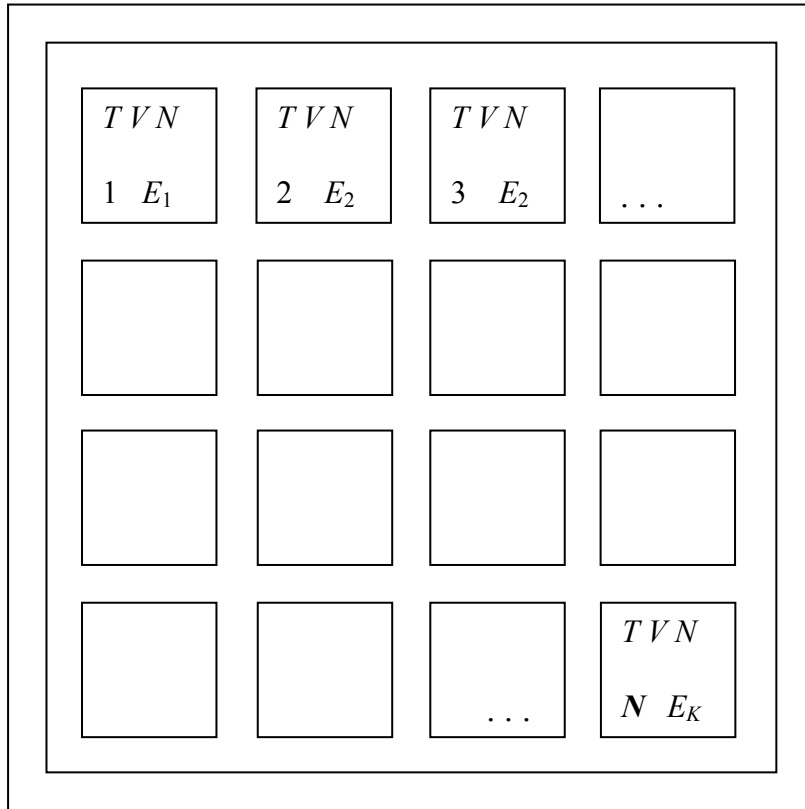
- 1) El nombre de sistemes del col·lectiu ( $N$ ) pot ser un nombre tan gran que, fins i tot, el podem considerar, a efectes pràctics, quasi infinit. En realitat aquest número  $N$  serà tan gran com sigui necessari a fi i efecte que es compleixin tots els requisits que demana l'aplicació d'una "estadística de grans nombres".
- 2) Pel que es comenta a l'apèndix I, podem utilitzar l'aproximació d'Stirling en el seu pur sentit matemàtic. En tendir  $N$  a infinit, l'error en la aproximació es pot prendre virtualment com a zero.
- 3) Pel cas del col·lectiu canònic, el punt de vista que considerarem aquí permet definir sense ambigüitat la temperatura de cada membre del col·lectiu: és la temperatura d'un gas, d'un sòlid, ..., de qualsevol sistema físic real.
- 4) El criteri que adoptarem permetrà emprar directament l'expressió (I.1.2), perquè té sentit parlar de les propietats mecàniques del membre del col·lectiu, atès que aquest és un sistema físic real macroscòpic.

Tot i això, pel que respecte al tractament que es farà aquí del col·lectiu canònic, assignar una energia fixa per a tot el col·lectiu ( $E$ ) no té una interpretació física immediata. Però podem considerar que, en fixar-la, s'està definint indirectament l'energia interna mitjana ( $U$ ) de cada membre del col·lectiu ( $U=E/N$ ). En aquest moment estarem dotant als membres del col·lectiu d'una propietat addicional preestablerta. De fet, però, en considerar l'estudi d'un o altre tipus de col·lectiu, el que sempre cal fer és atribuir a cada sistema un mínim de paràmetres termodinàmics fixats a priori. A partir d'aquí se'n poden calcular els altres.

Per l'altre banda, si consideréssim l'altre criteri, el de Boltzmann, on cada membre del col·lectiu és una partícula, podríem argumentar que:

- 1) El nombre de membres del col·lectiu serà gran i finit: de l'ordre del nombre d'Avogadro. Aquest nombre és suficientment gran com perquè també els resultats numèrics obtinguts sobrepassin la precisió de les mesures experimentals.
- 2) En emprar l'aproximació d'Stirling tampoc es comet cap error apreciable, tal i com es pot inferir per extrapolació dels resultats de la Taula I.1 de l'apèndix I. L'error comès sempre serà molt més petit que qualsevol error experimental. Serà doncs, indetectable.
- 3) No té sentit parlar de la temperatura d'una partícula. En aquest cas cal entendre que la temperatura la fixa el propi col·lectiu, que cada molècula (membre del col·lectiu) està termostatada per la resta. Així doncs, el paràmetre temperatura no seria propi de cada membre sinó del col·lectiu.
- 4) Estrictament parlant, no podríem aplicar l'expressió (I.1.2) perquè no es pot definir una propietat mecànica (com la pressió) o termodinàmica (com l'entalpia o l'entropia) d'una única partícula.

- 5) Malgrat tot, aquest punt de vista disposa d'una avantatge referent a la definició de l'energia total del col·lectiu: aquesta energia interna es pot considerar com la que caracteritza el sistema macroscòpic en estudi (considerat aïllat de la resta de l'Univers). Llavors el valor de  $E$  cobra sentit físic i els valors dels paràmetres  $E_i$  esdevenen les energies de cada partícula. Tot i això, en aquest cas tampoc es contemplen les energies d'interacció entre els diferents membres.



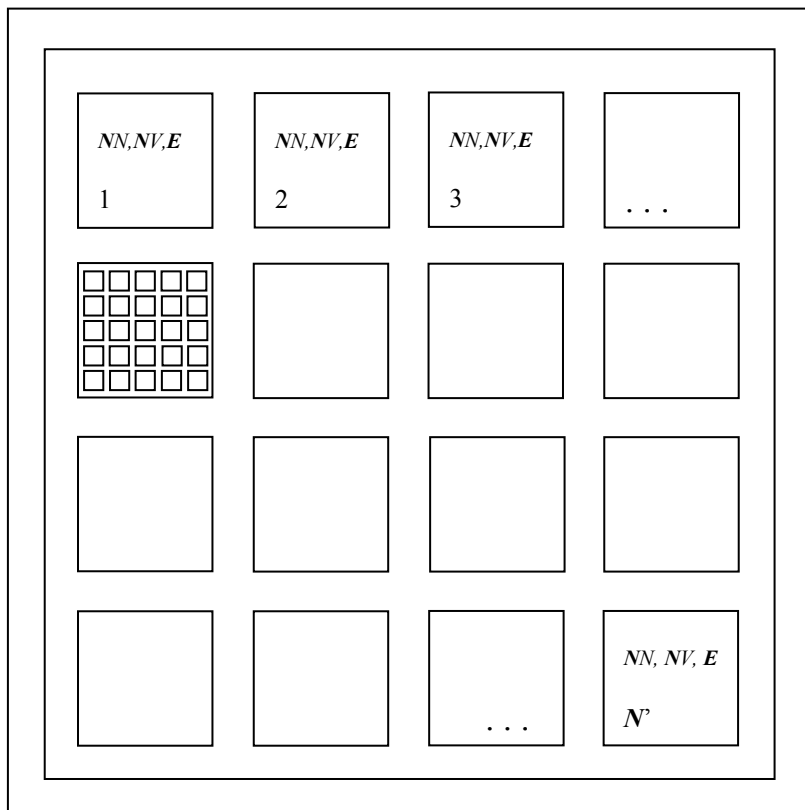
**Figura I.4.1.** Representació esquemàtica del col·lectiu canònic.

Pel que respecte al contingut del desenvolupament teòric, pot ajudar al lector pensar que cada membre del col·lectiu canònic és un gas\* o alguna altra entitat macroscòpica ubicable físicament en un laboratori. En determinades ocasions emprarem el segon

---

\* A efectes didàctics, preferentment ideal.

critèri però per una raó concreta: per la senzillesa i simplificació que requereixen alguns exemples numèrics que trobarem en els apartats d'exercicis.



**Figura I.4.2.** El col·lectiu microcanònic de col·lectius canònics.

Tal i com ja s'ha dit abans, dissenyem mentalment cada membre del col·lectiu canònic amb el mateix volum  $V$ , nombre de partícules  $N$  i temperatura  $T$  que caracteritza un sistema original que es replica un nombre molt gran i finit de vegades,  $N$ . La Figura I.4.1 és una representació del col·lectiu canònic. Observem que aquest col·lectiu està

format per  $N$  membres numerats i distingibles, *localitzats*\*. Cada membre té assignat un valor energètic. Aquestes energies no tenen que ser totes idèntiques\*\*, però segurament hi haurà membres que poden compartir el mateix valor energètic (s'ha indicat això en representar que els membres 2 i 3 de la Figura I.4.1 tenen la mateixa energia) i, per tant, es troben en el mateix *nivell* energètic, encara que possiblement no en el mateix *estat* quàntic<sup>1</sup>. Cada sistema està separat dels veïns per parets impermeables, rígides i diatèrmiques, de manera que un sistema està termostatat per tots els altres.

El segon postulat de la Termodinàmica Estadística també es pot aplicar al col·lectiu canònic si aquest es considera de forma global un sistema termodinàmicament aïllat i, per tant, amb una energia  $E$  també constant i perfectament definida. El col·lectiu canònic se separa de la resta de l'Univers amb parets impermeables, rígides i adiabàtiques. Aquest col·lectiu ocupa un volum igual a  $NV$ , té  $NN$  partícules i una energia total

$$E = \sum_{i=1}^N E_i .$$

Atès que aquests paràmetres són constants per a cada col·lectiu canònic, podem dir que cada col·lectiu canònic és membre d'un col·lectiu microcanònic<sup>2</sup>. Aquest supersistema es mostra a la Figura I.4.2. Allà es representa un col·lectiu microcanònic els membres del qual són col·lectius canònics. Cada col·lectiu canònic té, alhora, els seus membres (això només s'ha representat gràficament i esquemàtic per a un sol cas). Atès el segon postulat, en el supersistema col·lectiu microcanònic de col·lectius canònics tots els col·lectius canònics tenen la mateixa probabilitat d'ocurrència pel fet que tots ells tenen la mateixa energia  $E$ . Aquest fet és independent de quina sigui la distribució d'energies,  $\{E_{ij}\}$ , que es reproduïx al llarg de tots els membres de cada col·lectiu canònic. En properes seccions esbrinarem com es defineixen en termes pràctics els estats quàntics en què es pot trobar cada membre del col·lectiu canònic. Ara només ens cal pensar que aquests estats es descriuen per combinació dels estats quàntics en què es poden trobar les partícules contingudes a cada membre\*\*\*. Assumirem sempre que *el nombre d'estats assolibles de cada membre del col·lectiu canònic és molt més gran que el*

---

\* A efectes del tractament estadístic i matemàtic, aquests membres es comporten com els àtoms o molècules d'un cristall: la seva posició espacial és localitzable a través de les seves coordenades i això els fa distingibles uns dels altres.

\*\* Pel cas del gas ideal, atès que l'energia està lligada directament a la variable temperatura, es poden confondre els col·lectius canònic i microcanònic.

<sup>1</sup> Tot i això, en la part teòrica d'aquesta secció considerarem que els nivells dels sistemes no estan degenerats, és a dir, identificarem estat amb nivell. És a l'exercici 2 d'aquesta secció on s'introdueix formalment la degeneració dels nivells.

<sup>2</sup> En altres paraules, es pot recórrer al col·lectiu canònic quan el sistema estudiat es pot considerar una part d'un col·lectiu microcanònic.

\*\*\* Per les partícules d'un gas ideal simple, sense estructura interna, aquests estats són els quàntics translacionals (veure l'apèndix E). En considerar àtoms o molècules també caldrà tenir en compte les contribucions dels estats quàntics rotacionals, vibracionals, electrònics i nuclears.

*nombre de membres que el constitueixen.* En aquest supòsit, es pot demostrar que les fluctuacions (secció III.16) en l'energia del sistema són menyspreables i es pot pensar que aquesta energia és una constant. En altres paraules, si les partícules constituents de cada membre tenen l'opció d'ocupar un nombre molt gran d'estats quàntics diferents (tal i com veurem més endavant), llavors la combinació d'aquests estats origina un nombre monstruós d'estats que pot assolir cada membre del col·lectiu. Tot i aquesta llibertat, el requisit de mantenir la temperatura constant provoca que els membres presentin una energia també constant\*. Totes aquestes consideracions ens portaran a desenvolupar l'anomenada estadística de Maxwell-Boltzmann, la qual s'aplica a sistemes o partícules distingibles\*\*. La propietat de distingibilitat és un concepte clàssic i és per això també que es refereix a aquesta estadística com a model clàssic.

En el col·lectiu canònic estudiarem les anomenades **distribucions** o **configuracions**, és a dir, les maneres diferents que té el col·lectiu per assolir l'energia total i fixa  $E$ . Especificar una distribució no és res més que indicar de forma explícita *quants* (no quins) membres tenen una energia concreta. No ens interessa saber quins membres tenen una determinada energia ni quina energia té un membre determinat. És per això que, per definir una distribució, només cal especificar els anomenats **nombres d'ocupació** o **poblacions** de cada estat del col·lectiu canònic. El nombre d'ocupació  $n_i$  indica quants membres del col·lectiu tenen una determinada energia  $E_i$ . Alguns d'aquests nombres d'ocupació poden ser zero. Per exemple, podem especificar una configuració dient que, en el col·lectiu, disposem de:

$n_1$  membres en estats o nivells amb energia  $E_1$   
 $n_2$  membres en estats o nivells amb energia  $E_2$   
 ...

Per denotar-ho de forma ràpida posarem en correspondència biunívoca el conjunt de nombres d'ocupació,  $\Omega = \{n_1, n_2, \dots\}$ , amb un vector associat d'energies  $\{E_1, E_2, \dots\}$ :<sup>3</sup>

$$\Omega = \{n_1, n_2, \dots\} \leftrightarrow \{E_1, E_2, \dots\}. \quad (\text{I.4.1})$$

---

\* Precisament un cas extrem d'això ho constitueix el gas ideal: la temperatura fixa completament l'energia del sistema.

\*\* Formalment, desenvoluparem l'estadística sobre els membres del col·lectiu. Ja s'ha comentat que aquests són distingibles perquè estan localitzats. Finalment, però, l'aplicació es farà sobre sistemes físics com, per exemple, un gas. Tot i que les partícules del gas no són distingibles (no estan localitzades), la formulació s'adaptarà a aquest fet. Això permetrà aplicar també a aquests sistemes l'estadística clàssica de Maxwell-Boltzmann.

<sup>3</sup> Aquí fem començar el subíndex amb el valor numèric de 1. En alguns casos també es farà servir el valor inicial 0.

Si s'adopten aquestes premisses, caldrà tenir present en les manipulacions algebraïques que s'han de complir sempre dues condicions restrictives. Una respecte al nombre de membres del col·lectiu en relació als nombres d'ocupació:

$$N = \sum_i n_i, \quad (I.4.2)$$

i l'altra relacionada amb l'energia total del col·lectiu:

$$E = \sum_i n_i E_i. \quad (I.4.3)$$

Donada una configuració, el col·lectiu la pot manifestar de moltes maneres. Precisament això és així pel fet que, en indicar els nombres d'ocupació, no s'especifica quins membres del col·lectiu es troben comptabilitzats en cada nombre. Així doncs, cada configuració és compatible amb tot un conjunt de **microestats o complexions**<sup>4</sup> (veure l'exercici 1 de l'apèndix B). Especificar un microestat és el mateix que assignar a cada membre del col·lectiu una energia concreta, és a dir, ubicar-lo en un nivell. Un microestat pertany a una determinada configuració si els nombres d'ocupació del microestat són els mateixos que els que defineixen la configuració. Al nombre de microestats que engloba una configuració se l'anomena **pes de la configuració**.

Veurem un exemple numèric dels conceptes que s'acaben d'enunciar. Efectuarem el càlcul del pes de cada configuració i també generalitzarem els resultats per tal d'enmarcar-los en una teoria d'aplicació més universal.

## I.4.2 Un exemple numèric

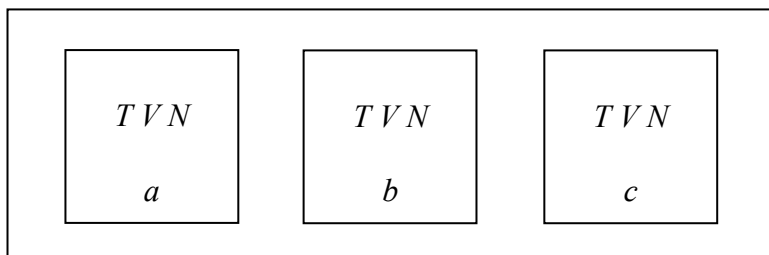
---

Aquí es presenta un exemple pràctic de recompte de complexions. Efectuarem els càlculs considerant les restriccions en el nombre de membres i l'energia que té el sistema en estudi a través de les condicions (I.4.2) i (I.4.3), respectivament. Al final, veurem com una sola configuració (la que engloba més microestats i, per tant, la que té el pes més gran) és la que aporta majoritàriament tota la significació estadística. Aquesta configuració amb pes màxim s'anomena **configuració dominant**. Joga un paper capdal en la disciplina de la Termodinàmica Estadística i és la que, a la pràctica, defineix les característiques macroscòpiques mitjanes dels membres de col·lectiu i, per tant, dels sistemes físics sotmesos a estudi.

---

<sup>4</sup> Aquest és el nom donat per Planck i que encara s'utilitza avui dia.

Suposem l'existència d'un col·lectiu canònic amb  $N=3$  membres<sup>5</sup> idèntics etiquetats  $a$ ,  $b$  i  $c$  i que es troba representat a la Figura I.4.3:



**Figura I.4.3.** Tres membres d'un col·lectiu canònic.

Convindrem, de forma arbitrària, que cada membre del col·lectiu només pot assolir  $4^*$  estats quàntics amb energies respectives iguals a  $\{0,1,2,3\}$ , en unitats arbitràries. En un principi, i des del punt de vista purament combinatorial, si no imposéssim cap restricció, hi hauria  $4^3=64$  **microestats** possibles. Cada microestat ens especificaria quina energia adopta cada membre del col·lectiu. Aquests microestats serien els que segueixen:

- Microestat no. 1:  $\{E_a=0, E_b=0, E_c=0\}$
- Microestat no. 2:  $\{E_a=0, E_b=0, E_c=1\}$
- Microestat no. 3:  $\{E_a=0, E_b=1, E_c=0\}$
- Microestat no. 4:  $\{E_a=1, E_b=0, E_c=0\}$
- Microestat no. 5:  $\{E_a=0, E_b=0, E_c=2\}$
- ...
- Microestat no. 64:  $\{E_a=3, E_b=3, E_c=3\}$ .

Veiem que podem associar la idea de microestat a cada possibilitat física i real d'assignació energètica als membres. A cada membre sempre el caracteritza una energia i el llistat de microestats dóna compte de totes les possibilitats factibles.

Atesa la restricció (I.4.3), ens cal assignar una energia fixa  $E$  al col·lectiu. És per això que no tots els 64 microestats ens són d'interès. Suposarem que restringim les condicions de tal manera que l'energia total  $E$  del col·lectiu sigui igual a 3 (també en

<sup>5</sup> Podrien ser 3 alíquotes d'un gas real o ideal. Triem aquest nombre de membres per tal de simplificar els càlculs. És clar que la teoria que desenvoluparem no es pot aplicar mai a un col·lectiu amb tan pocs membres. De fet, aquest conjunt tan reduït no es pot considerar realment un col·lectiu.

\* Per sistemes reals, aquest nombre és immens, de l'ordre de  $10^{N_A}$  o més.

les mateixes unitats arbitràries). Ara, les 64 possibilitats originals es redueixen a 10, les quals hem agrupat escaientment:

- $\Omega_1$  :  $\{E_a=1, E_b=1, E_c=1\}$
- $\Omega_2$  :  $\{E_a=3, E_b=0, E_c=0\}$  ,  $\{E_a=0, E_b=3, E_c=0\}$  ,  $\{E_a=0, E_b=0, E_c=3\}$
- $\Omega_3$  :  $\{E_a=2, E_b=1, E_c=0\}$  ,  $\{E_a=1, E_b=0, E_c=2\}$  ,  $\{E_a=0, E_b=2, E_c=1\}$  ,  
 $\{E_a=2, E_b=0, E_c=1\}$  ,  $\{E_a=1, E_b=2, E_c=0\}$  ,  $\{E_a=0, E_b=1, E_c=2\}$

S'han fet 3 grups de microestats. A cada grup se l'anomena **distribució**. Aquesta agrupació en distribucions té sentit físic: les reordenacions dels membres dins una mateixa distribució condueixen a la mateixa situació física on el col·lectiu presenta les mateixes propietats físiques o termodinàmiques. De l'exemple es desprèn que caldrà fer una estadística sobre les 3 distribucions.

Cada distribució té assignada uns valors concrets de les magnituds termodinàmiques (energia, capacitat calorífica, pressió, entalpia, ...) de tal manera que tots els microestats que la defineixen en comparteixen el mateix valor numèric. Així doncs, per obtenir el **valor mitjà** de cada magnitud, caldrà fer una mitjana ponderada a través de les diferents distribucions. Cada distribució té la seva importància relativa, la qual es quantifica a través d'un pes estadístic (o, en els termes de l'apèndix C, d'una freqüència absoluta d'aparició) que és igual al nombre de microestats que engloba. Això és així perquè, atès el segon postulat, tots els microestats tenen la mateixa probabilitat d'ocurrència perquè tenen la mateixa energia. Cada distribució té, en general, un pes diferent (nombre de microestats que engloba), i així podem afirmar que, en general, no totes les distribucions tenen la mateixa probabilitat d'ocurrència. A l'exemple, hem anomenat a les 3 distribucions possibles  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  i  $\Omega_3$ . Cadascuna d'elles engloba a 1, 3 i 6 microestats, respectivament. Per definició, això vol dir que aquestes distribucions tenen pesos respectius de  $W(\Omega_1)=1$ ,  $W(\Omega_2)=3$  i  $W(\Omega_3)=6$ . En els termes de nomenclatura emprats a l'apèndix C, podríem dir que el conjunt de tots els 10 microestats formen un conjunt mostral  $\Omega$ . Llavors, cada distribució defineix una classe i els pesos respectius en permetran calcular la probabilitat d'ocurrència de cadascuna d'elles. A la Figura I.4.4 es llisten les tres distribucions i també les respectives complexions assignant a cada membre del col·lectiu un estat energètic particular.

---

\* Per exemple, en considerar la distribució  $\Omega_2$ , es disposa d'un gas amb energia igual a 3 unitats i d'uns altres dos amb energia nul·la. Hi ha tres maneres (microestats) d'aconseguir això (que el gas que tingui energia 3 sigui el primer, el segon o el tercer), però cada opció genera un col·lectiu idèntic als altres en el sentit que fer una estadística en ell aportaria els mateixos resultats. Això és així perquè l'ordre d'especificació dels membres del col·lectiu és irrellevant. En l'exemple que considerem ara, l'energia mitjana de cada membre sempre seria igual a  $(3+0+0)/3=1/3$  en unitats energètiques.

<p><b>Distribució</b> <math>\Omega_1 = \{0,3,0,0\}</math>.          1 Complexió: pes <math>W(\Omega_1) = 1</math> microestat.</p> <table style="margin-left: 20px;"> <tr><td>Energia</td><td></td></tr> <tr><td>3</td><td></td></tr> <tr><td>2</td><td></td></tr> <tr><td>1</td><td><i>a b c</i></td></tr> <tr><td>0</td><td></td></tr> </table>	Energia		3		2		1	<i>a b c</i>	0		<p><b>Distribució</b> <math>\Omega_2 = \{2,0,0,1\}</math>.          3 Complexions: pes <math>W(\Omega_2) = 3</math> microestats.</p> <table style="margin-left: 20px;"> <tr><td>Energia</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>3</td><td><i>a</i></td><td><i>b</i></td><td><i>c</i></td></tr> <tr><td>2</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>1</td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>0</td><td><i>b c</i></td><td><i>a c</i></td><td><i>a b</i></td></tr> </table>	Energia				3	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	2				1				0	<i>b c</i>	<i>a c</i>	<i>a b</i>					
Energia																																				
3																																				
2																																				
1	<i>a b c</i>																																			
0																																				
Energia																																				
3	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>																																	
2																																				
1																																				
0	<i>b c</i>	<i>a c</i>	<i>a b</i>																																	
<p><b>Distribució</b> <math>\Omega_3 = \{1,1,1,0\}</math>.          6 Complexions: pes <math>W(\Omega_3) = 6</math> microestats.</p> <table style="margin-left: 20px;"> <tr><td>Energia</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>3</td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr> <tr><td>2</td><td><i>a</i></td><td><i>c</i></td><td><i>b</i></td><td><i>a</i></td><td><i>b</i></td><td><i>c</i></td></tr> <tr><td>1</td><td><i>b</i></td><td><i>a</i></td><td><i>c</i></td><td><i>c</i></td><td><i>a</i></td><td><i>b</i></td></tr> <tr><td>0</td><td><i>c</i></td><td><i>b</i></td><td><i>a</i></td><td><i>b</i></td><td><i>c</i></td><td><i>a</i></td></tr> </table>		Energia							3							2	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	1	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	0	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>
Energia																																				
3																																				
2	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>																														
1	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>																														
0	<i>c</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>																														

**Figura I.4.4.** Esquema dels microestats a les distribucions  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$  i  $\Omega_3$  (recordar la notació estipulada a l'apèndix B).

Acabem de veure que els microestats s'agrupen en les distribucions conferint-les-hi el seu pes termodinàmic o estadístic. El càlcul d'aquest pes requereix recórrer a tècniques de la combinatòria. Segons el que s'ha comentat a l'apèndix B, es procedeix al còmput dels pesos emprant les permutacions amb repetició (recordar l'exercici B.1):

$$W(\Omega_1) = \frac{3!}{0!3!0!0!} = 1 \quad ; \quad W(\Omega_2) = \frac{3!}{2!0!0!1!} = 3 \quad ; \quad W(\Omega_3) = \frac{3!}{1!1!1!0!} = 6 .$$

En el numerador de cada expressió hem indicat el nombre total de membres del col·lectiu i el denominador sorgeix del fet que es té en compte que cada permutació de membres dins un mateix nivell energètic és irrellevant en relació als nostres propòsits de càlcul.

Així, el sistema que s'estudia aquí presenta un total de  $1+3+6=10$  complexions diferents:

$$\sum_i W(\Omega_i) = 10 .$$

Tal i com ja hem enunciat abans, el segon postulat de la Termodinàmica Estadística, atès que totes les complexions tenen la mateixa energia, s'assumeix que cada complexió té la mateixa probabilitat d'ocurrència. Això vol dir que el sistema dels 3 membres que es representa a través del col·lectiu anirà fluctuant a través de les 10 complexions (mantenint sempre l'energia total constant de 3 unitats). Al llarg

d'aquestes fluctuacions<sup>6</sup> es manté sempre la mateixa probabilitat d'adoptar l'estructura d'un o altre microestat. Llavors hi ha una probabilitat de 1/10 que el sistema físic presenti una complexió de la distribució  $\Omega_1$ , és a dir, que es faci compatible amb la distribució  $\Omega_1$ ; hi ha una probabilitat de 3/10 que ho faci respecte la distribució  $\Omega_2$  i una probabilitat de 6/10 que ho faci respecte la distribució  $\Omega_3$ . En general, la probabilitat d'ocurrència d'una determinada distribució és

$$p(\Omega_i) = \frac{W(\Omega_i)}{\sum_j W(\Omega_j)}, \quad (\text{I.4.4})$$

on els termes del numerador i del denominador actuen, de forma respectiva, com els paràmetres  $n_i$  i  $N$  que es descriuen a l'apèndix C.

Els microestats que aglutina una determinada distribució són indistingibles: això vol dir que totes aquestes complexions confereixen al sistema les mateixes propietats físiques<sup>7</sup>. Tanmateix, i en general, distribucions diferents atorgaran al sistema propietats termodinàmiques distintes\*, tot i que sempre es mantindran fixades l'energia i els paràmetres que defineixen els membres del col·lectiu. És precisament aquesta circumstància la que ens aboca a efectuar una estadística sobre les diferents distribucions. Aquesta estadística permetrà definir els valors mitjans de les magnituds termodinàmiques que ens són d'interès. En resum doncs, podem pensar que es compleixen les premisses següents:

- 1) Tots els microestats tenen la mateixa probabilitat d'ocurrència (segon principi de la Termodinàmica Estadística).
- 2) Una distribució aglutina a un conjunt de microestats de tal manera que tots ells confereixen al sistema les mateixes propietats físiques. Podem afirmar, doncs, que cada distribució està associada a un conjunt particular de valors de les propietats físiques i termodinàmiques que pot presentar el sistema.
- 3) Atès que no hi ha uniformitat en quant al valor numèric del pes de cada distribució, caldrà fer una estadística per tal de trobar valors mitjans de les propietats termodinàmiques del sistema. Es tracta de calcular aquests valors a través d'una mitjana ponderada de les magnituds i a través de les

<sup>6</sup> Es podrien arribar a entendre també com a fluctuacions temporals.

<sup>7</sup> Si bé un membre del col·lectiu pot trobar-se en un determinat nivell energètic, el fet que aquest nivell estigui degenerat i aglutini a molts estats quàntics diferents implicaria que les propietats físiques exhibides depenessin també dels estats. Per tant, no és només el fet d'ocupar un determinat nivell energètic el que garanteix la manifestació d'una determinada propietat física macroscòpica. Darrera aquest raonament hi ha subjacent l'aplicació d'una altra estadística: la que dota de mitjanes a les propietats físiques que són compatibles amb l'ocupació de nivells quàntics degenerats.

\* És clar que, per exemple, l'energia d'un dels membres del col·lectiu depèn de la distribució que es consideri.

distribucions. Els pesos de cada distribució actuen com a pesos estadístics i d'aquí en prové el seu nom.

Per a cada distribució podem calcular les proporcions d'ocurrència de població de cada estat. Aquestes proporcions les denotem a través del conjunt de quocients  $\{n_i/N\}$ . En relació a l'exemple que ara estudiem disposem dels resultats següents\*:

Distribució  $\Omega_1=\{n_i\}=\{0,3,0,0\}$ :  $\{n_i/N\} = \{0, 1, 0, 0\}$ .

Distribució  $\Omega_2=\{n_i\}=\{2,0,0,1\}$ :  $\{n_i/N\} = \{2/3, 0, 0, 1/3\}$ .

Distribució  $\Omega_3=\{n_i\}=\{1,1,1,0\}$ :  $\{n_i/N\} = \{1/3, 1/3, 1/3, 0\}$ .

També podem obtenir les mitjanes de població de cada nivell. Aquestes mitjanes es calculen considerant el segon postulat de la Termodinàmica Estadística: si s'admet que cada complexió té la mateixa probabilitat d'ocurrència que les altres, llavors les mitjanes d'ocupació de cada nivell són les mitjanes de les poblacions ponderades pels pesos de cada distribució (apèndix C) i aquestes es defineixen com

$$\bar{n}_i = \frac{\sum_j W(\Omega_j) n_i(\Omega_j)}{\sum_j W(\Omega_j)}, \quad (1.4.5)$$

on el símbol  $n_i(\Omega_j)$  representa el valor que pren el número d'ocupació  $n_i$  en la configuració  $\Omega_j$ . La suma es fa per totes les distribucions que compleixen les restriccions del sistema. L'expressió pels termes  $\bar{n}_i$  és anàloga a la relació (C.4) i, en l'exemple que estem considerant, ens permet calcular el valor de

$$\bar{n}_1 = \frac{\sum_{i=1}^3 W(\Omega_i) n_1(\Omega_i)}{\sum_j W(\Omega_j)} = \frac{1 \times 0 + 3 \times 2 + 6 \times 1}{1 + 3 + 6} = \frac{12}{10}$$

i de la mateixa manera es calculen

---

\* En fer una estadística sobre un col·lectiu amb prou membres, aquestes proporcions d'ocurrència ens indiquen la proporció de temps que un membre es troba en un determinat estat. D'aquí es pot inferir quin valor mitjà temporal exhibirà en relació a una determinada propietat mecànica.

$$\bar{n}_2 = \frac{9}{10} ; \bar{n}_3 = \frac{6}{10} ; \bar{n}_4 = \frac{3}{10} .$$

És clar que sempre es complirà

$$N = \sum_i \bar{n}_i , \quad (I.4.6)$$

tal i com es pot demostrar fàcilment (problema 1) i comprovar per l'exemple sobre el que ara treballem.

Hem vist que les mitjanes dels pesos de cada distribució es calculen seguint la recepta (I.4.5). Això ens dóna la pauta per calcular per una altra via<sup>8</sup> la probabilitat que un membre del col·lectiu es trobi en un nivell energètic  $i$  determinat. Aquesta probabilitat val

$$p_i = \frac{\bar{n}_i}{N} = \frac{\sum_{j=1}^3 W(\Omega_j) n_i(\Omega_j)}{N \sum_{j=1}^3 W(\Omega_j)} \quad (I.4.7)$$

que en el nostre cas és

$$p_1 = \frac{4}{10} ; p_2 = \frac{3}{10} ; p_3 = \frac{2}{10} ; p_4 = \frac{1}{10}$$

complint-se, naturalment,

$$\sum_i p_i = 1 ,$$

atès que es satisfà la relació (I.4.6).

Una vegada hem arribat a aquest punt, ens podem plantejar quin valor pot prendre la mitjana d'una propietat mecànica (o termodinàmica)  $M$  en aquest col·lectiu. Segons el primer postulat (secció I.2), aquesta mitjana també la manifestarà cada membre, és a dir, cada sistema físic del laboratori. Suposem que, quan el sistema membre del col·lectiu canònic es troba en un estat energètic  $E_i$ , ens manifesta un valor de la propietat  $M_i$  que està en correspondència amb el de l'energia<sup>\*</sup>. En relació a l'exemple

---

<sup>8</sup> En aquesta secció no recorrem a la relació (I.2.1). Precisament amb la informació donada aquí es deduirà aquesta relació a la propera secció.

\* En el cas del gas ideal sense estructura interna, aquesta energia està relacionada amb la distribució d'energies cinètiques de les partícules del gas. Aquesta distribució origina, de retruc, les distribucions de les freqüències i intensitats dels xocs de les partícules amb les parets del recipient que les conté. La pressió que experimenta el gas és una manifestació (en forma de mitjana!) d'aquests fets.

que estudiem, considerarem ara les associacions que s'estableixen al llarg de les diferents fileres de la Taula I.4.1:

Estat $i$	Valor de $E_i$	Valor de $M_i$	Probabilitat $p_i$
1	0	0	4/10
2	1	2	3/10
3	2	3	2/10
4	3	4	1/10

**Taula I.4.1.** Associacions per fileres d'alguns dels paràmetres que caracteritzen als diferents nivells del sistema model comentat en el text. Les unitats son arbitràries. Amb aquestes dades es pot avaluar la mitjana de la magnitud  $M$  (veure el text).

La mitjana d'una magnitud macroscòpica  $M$  s'ha de calcular conforme a l'expressió (I.1.2). És a dir:

$$\bar{M} = \sum_i p_i M_i = \sum_i \frac{\bar{n}_i}{N} M_i .$$

Utilitzant els resultats numèrics previs veiem que la mesura de la propietat macroscòpica  $M$  té el valor mitjà

$$\bar{M} = \frac{4}{10} \times 0 + \frac{3}{10} \times 2 + \frac{2}{10} \times 3 + \frac{1}{10} \times 4 = \frac{8}{5} \text{ unitats arbitràries.}$$

Com hem d'interpretar aquest resultat? En el marc de la Termodinàmica Estadística hem de considerar que el sistema físic en estudi (membre del col·lectiu canònic) pot presentar de forma "instantània" un valor de la magnitud  $M$  igual a 0, 2, 3 o 4 (en les unitats escaients)\*. Gràcies a l'estudi dels diferents microestats i de les seves agrupacions en distribucions hem vist que aquests quatre valors no tenen la mateixa probabilitat d'ocurrència. En un espai de coordenada temporal això vol dir que els temps de manifestació de cada valor són diferents entre ells. Finalment, per tal de reproduir el valor experimental de la propietat  $M$ , cal considerar un valor mitjà ponderat. En Termodinàmica Estadística aquest càlcul no es fa emprant la variable temps sinó mitjançant l'avaluació de les probabilitats d'ocurrència de cada estat. Implícitament s'assumeix que cada microestat té el mateix temps de vida mitjana, atès que l'energia és la mateixa per a tots (segon postulat).

---

\* Pel cas de l'hipotètic gas ideal que moltes vegades considerem, la pressió del gas seria de 8/5 unitats de pressió. Aquest valor numèric s'ha obtingut amb el coneixement que 4/10 parts del temps el gas exhibia una pressió instantània igual a 0 (és a dir, cap molècula impacta amb les parets del recipient que les conté), 3/10 parts del temps de 2 unitats, 2/10 parts del temps 3 unitats i, finalment, exhibia una pressió instantània de 4 unitats només 1/10 part del temps.

En aquest exemple senzill ja apreciem que hi ha una distribució que presenta una probabilitat d'ocurrència més gran que les altres. Es tracta de la distribució  $\Omega_3$ , l'anomenada **distribució dominant**. En Termodinàmica Estadística no s'efectua el càlcul de la mitjana (I.1.2) emprant les probabilitats exactes que acabem de calcular aquí, sinó que es prenen les probabilitats que s'obtenen de la configuració dominant\*. Això es fa així perquè, en les aplicacions reals, el nombre de distribucions és enorme i es fa intratable la manipulació de totes elles. En canvi, determinar quina és la distribució dominant és molt més senzill i, alhora, lícit, perquè el seu pes es fa molt gran en relació al de les altres distribucions. A continuació veurem que, si només es vol considerar una sola distribució que ens permeti fer la descripció del sistema físic sotmès a estudi, la dominant és la candidata ideal. Prendre només en consideració la distribució dominant és equivalent a obviar molts microestats poc rellevants, ja sigui en nombre o perquè les contribucions numèriques que generen i que caldria afegir a la mitjana es compensen entre elles (efecte de compensació d'errors). Per altra part, les distribucions d'alt pes sempre seran molt similars i originaran valors de les propietats macroscòpiques pràcticament idèntiques a les obtingudes a través de la configuració dominant. De nou aquí hi retrobem un efecte de compensació d'errors que garanteix robustesa als valors numèrics que provenen de la distribució dominant.

Un dels primers detalls que s'observen és que els nombres d'ocupació mitjans són molt semblants als de la distribució dominant:

$$\begin{aligned} \{\bar{n}_1, \bar{n}_2, \bar{n}_3, \bar{n}_4\} &= \left\{ \frac{12}{10}, \frac{9}{10}, \frac{6}{10}, \frac{3}{10} \right\} \\ &= \{1.2, 0.9, 0.6, 0.3\} \approx \{1, 1, 1, 0\} = \{n_i(\Omega_3)\} = \Omega_3. \end{aligned}$$

En efectuar el càlcul de la mitjana a partir d'aquestes dades obtenim els valors aproximats:

$$p_i \approx \frac{n_i(\Omega_3)}{N}$$

que, en el cas de l'exemple numèric que considerem, són

$$p_1, p_2, p_3 \approx \frac{1}{3} \quad ; \quad p_4 \approx 0.$$

Utilitzant aquests valors de les probabilitats a la mitjana (I.1.2) i les altres dades de la Taula I.4.1, es pot calcular un valor esperat aproximat de la propietat macroscòpica  $M$ :

---

\* És a dir, veurem com realment són aquestes probabilitats les que s'obtenen emprant la relació (I.2.1).

$$\bar{M} = \sum_i p_i M_i \approx \frac{1}{3} \times 0 + \frac{1}{3} \times 2 + \frac{1}{3} \times 3 + 0 \times 4 = \frac{5}{3} \text{ unitats arbitràries.}$$

En fer aquest càlcul aproximat, es comet un error d'un 4.2% respecte el valor exacte. Bàsicament, l'error és degut a la reduïda mida del col·lectiu que s'ha pres com a model i al fet que cada membre presenta pocs estats energètics. En situacions reals, l'error comès en considerar només la configuració dominant és negligible i és molts ordres de magnitud inferior a l'error experimental. Això ocorre quan el nombre de membres del col·lectiu,  $N$ , és molt gran i si, alhora, existeixen molts més estats energètics assolibles que membres del col·lectiu. Aquests resultats justifiquen la utilitat de fer un us exclusiu de la configuració dominant.

A la Taula I.4.2 es presenta una sinopsi dels càlculs efectuats en l'exemple que hem desenvolupat. Es mostren les tres distribucions i, mitjançant dues vies, s'obté la mitjana de la magnitud  $M$ . La darrera filera mostra una manera de fer el càlcul. A la taula s'escriu la probabilitat d'ocurrència de cada distribució. A sota, s'indica quin valor de la magnitud,  $M_i$ , està associat a cada distribució. El càlcul es fa a través d'una mitjana ponderada dels valors de la magnitud associats a cada estat. Els pesos no són res més que el nombre de sistemes que poblen cada estat. Els valors numèrics obtinguts de la magnitud per a cada distribució són 2, 4/3 i 5/3 de forma respectiva. Tal i com dèiem més amunt, aquests valors tenen significat físic: si el sistema només es pogués manifestar en una complexió o distribució concretes, el valor corresponent de  $M_i$  seria el que es mesuraria experimentalment. Finalment, la mitjana de la magnitud es calcula sumant de forma ponderada aquests tres valors. És clar que els pesos estadístics de cada magnitud són les probabilitats d'ocurrència de cada distribució, les quals s'obtenen a partir dels seus pesos termodinàmics. També es pot obtenir la mitjana emprant les dades de les darreres columnes de la taula. En conèixer les probabilitats d'ocupació de cada estat, només cal utilitzar-les com a pesos del valor de la magnitud associada a cadascun d'ells. Els càlculs que es mostren a la Taula I.4.2 són exactes. Ja hem comentat que, a la pràctica, aquest còmput és impracticable degut al fet que el nombre real de configuracions és monstruós. En canvi, a la Taula I.4.3 es mostra el càlcul que realment es fa en Termodinàmica Estadística: només es té en compte una sola distribució, la dominant. En aquest cas es pot apreciar que es confonen els còmputs que es desenvolupen al llarg de la filera com de les columnes (les dues sumes finals són la mateixa, encara que escrites en ordre invers).

Acabem de veure que un col·lectiu canònic amb una energia total de 3 unitats i format per 3 membres que poden ocupar els nivells energètics  $\{0,1,2,3\}$ , té una població mitjana assignada a cada nivell, que els valors de les ocupacions mitjanes són semblants a les ocupacions de la distribució més probable o dominant i que això fa que les probabilitats d'ocurrència dels estats es puguin aproximar a les de la distribució més probable. La conseqüència immediata és que el càlcul del valor macroscòpic d'una propietat del sistema s'ha simplificat, amb el preu de cometre un petit error. Afirmem, però, que en un col·lectiu amb molts membres, es poden prendre les ocupacions de la distribució més probable com a representatives de tot el col·lectiu en el sentit que les ocupacions mitjanes exactes prenen pràcticament els mateixos valors. També s'ha de dir que tant hi ha desviacions per sobre com per sota del valor que es pretén calcular. El

---

teorema del límit central (apèndix C) ens assegura que el valor numèric  $M$  es pot associar a una variable estadística que té una distribució gaussiana. Aquesta distribució gaussiana està molt localitzada, té una desviació típica de l'ordre de  $N^{-1/2}$ . Així concloem que, emprat només les dades aportades per la distribució dominant, en l'avaluació de la mitjana (I.1.2) és comet un error negligible i que, per a un sistema real, aquest error serà molt més petit en comparació a la precisió que pugui aportar un sistema macroscòpic de mesura.

Energia	Distribucions		Valor de la Magnitud per estat, $\bar{n}_i$	Probabilitat d'ocupació de cada estat, $p_i$	Mijjana, $\bar{M}$
	$\Omega_1 = \{0,3,0,0\}$	$\Omega_2 = \{2,0,0,1\}$			
3	•		4	$\frac{1}{10}$	$4 \frac{1}{10} + 3 \frac{2}{10} + 2 \frac{3}{10} + 0 \frac{4}{10} = \frac{8}{3}$
2		•	3	$\frac{2}{10}$	
1	••••		2	$\frac{3}{10}$	
0		••	0	$\frac{4}{10}$	
Probabilitat d'ocurrència de les distribucions $p_i$	$\frac{1}{10}$	$\frac{3}{10}$	$\sum_i \bar{n}_i = N = 3$	$\sum_i p_i = 1$	
Magnitud de cada distribució: $M_i$	2	$0 \frac{2}{3} + 4 \frac{1}{3} = \frac{4}{3}$	$0 \frac{1}{3} + 2 \frac{1}{3} + 3 \frac{1}{3} + 4 \times 0 = \frac{5}{3}$		
Mijjana, $\bar{M}$					

**Taula I.4.2.** Dues maneres d'efectuar el càlcul: al llarg de  $12 \frac{1}{10} + \frac{4}{3} \frac{3}{10} + \frac{5}{3} \frac{6}{10} = \frac{8}{3}$  es distribucions o al llarg dels estats. Veure el text per a més informació.

Energia	Distribució dominant		Valor de la Magnitud per estat, $\bar{n}_i$	Probabilitat d'ocupació de cada estat, $p_i$	Mijjana, $\bar{M}$
	$\Omega_1 = \Omega_3 = \{1,1,1,0\}$	$\Omega_2 = \{2,0,0,1\}$			
3		•	4	0	$4 \times 0 + 3 \frac{1}{3} + 2 \frac{1}{3} + 0 \frac{1}{3} = \frac{5}{3}$
2		•	3	$\frac{1}{3}$	
1		•	2	$\frac{1}{3}$	
0		•	0	$\frac{1}{3}$	
Probabilitat d'ocurrència de les distribucions $p_i$		1	$\sum_i \bar{n}_i = N = 3$	$\sum_i p_i = 1$	
Magnitud de cada distribució: $M_i$		$0 \frac{1}{3} + 2 \frac{1}{3} + 3 \frac{1}{3} + 4 \times 0 = \frac{5}{3}$			
Mijjana, $\bar{M}$		$1 \frac{5}{3} = \frac{5}{3}$			

**Taula I.4.3.** En considerar una sola distribució, es confonen les dues maneres de fer el càlcul. Veure el text per a més informació.

### 1.4.3 El cas general

Procedirem a generalitzar els conceptes que s'acaben de desenvolupar a l'exemple numèric de l'apartat anterior. Suposem que disposem d'un col·lectiu canònic format per  $N$  membres. Ens referirem a una distribució indicant els nombres d'ocupació de cada estat energètic:  $\Omega = \{n_1, n_2, \dots\}$ .

El requisit del manteniment de l'energia total del col·lectiu expressat a l'equació (I.4.3) priva que moltes configuracions pugin donar-se. Per exemple, la configuració  $\{N, 0, 0, \dots\}$ , on tots els membres del col·lectiu es troben a l'estat basal d'energia, té una energia total igual a  $NE_1$  que, en general, és menor que l'energia del col·lectiu  $E$ .

El pes  $W$  d'una configuració  $\Omega = \{n_1, n_2, \dots\}$  és el nombre de maneres diferents que disposem per assolir dita configuració. S'ha vist que la fórmula general per al seu càlcul és:

$$W(\Omega) = W(\{n_1, n_2, \dots\}) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (\text{I.4.8})$$

amb el ben entès que es compleixen les restriccions del nombre de sistemes (I.4.2) i de l'energia del col·lectiu (I.4.3).

Hem comprovat a l'exemple numèric que la probabilitat d'ocurrència per a cada distribució  $\Omega_i$  ve donada per l'expressió (I.4.4).

Es demostra que, quan s'acudeix al principi de la igualtat de probabilitats a priori (segon postulat) i quan  $N$  pren un valor molt gran, hi ha una configuració dominant,  $\Omega_d$ , sobre les altres. La probabilitat d'ocupació de cada estat energètic (I.4.7) vindrà donada a la pràctica per la població dels estats que presenta la configuració dominant. Això ho podem justificar perquè la distribució dominant té un pes molt més gran que la resta de les configuracions i es pot escriure:

$$\sum_i W(\Omega_i) = W(\Omega_d) + \sum_{i \neq d} W(\Omega_i) \approx W(\Omega_d), \quad (\text{I.4.9})$$

és a dir, la suma dels pesos de les configuracions és pràcticament el pes de la configuració dominant. Aquest fet és el que concedeix a la distribució dominant el seu gran pes estadístic. Esdevé el terme més important que cal considerar en el càlcul i és per això que rep l'adjectiu de dominant. En aquest cas diem que la configuració dominant descriu en termes de mitjanes tot el col·lectiu canònic tal i com s'ha vist a

l'exemple numèric. Així doncs, les probabilitats  $p_i$  definides a la relació (I.4.7) es poden aproximar a:

$$p_i = \frac{\sum_j W(\Omega_j) n_i(\Omega_j)}{N \sum_j W(\Omega_j)} \approx \frac{W(\Omega_d) n_i(\Omega_d)}{N W(\Omega_d)},$$

i, simplificant, veiem que la probabilitat d'ocupació d'estats ve determinada per les ocupacions que presenta la configuració dominant:

$$p_i \approx \frac{n_i(\Omega_d)}{N}. \quad (\text{I.4.10})$$

Pel que respecta al valor numèric de la propietat  $M$  que es vol avaluar en el sistema termodinàmic estudiat, a partir de la definició (I.1.2) i emprant la relació anterior es troba que

$$\overline{M} \approx \sum_i \frac{n_i(\Omega_d)}{N} M_i. \quad (\text{I.4.11})$$

El criteri de representabilitat de tot el sistema per part d'una sola configuració es magnífica quan es tracta un col·lectiu amb un nombre de membres molt gran. En aquest cas, en el límit, les expressions (I.4.10) i (I.4.11) esdevenen igualtats. La probabilitat d'ocurrència de la configuració dominant  $\Omega_d$  es fa propera a 1 quan el valor de  $N$  tendeix a infinit i el nombre d'estats accessibles per part de cada membre,  $\Xi^9$ , és molt més gran que  $N$ :

$$\left. \begin{array}{l} N \rightarrow \infty \\ \frac{\Xi}{N} \rightarrow \infty \end{array} \right\} \Rightarrow p(\Omega_d) \rightarrow 1.$$

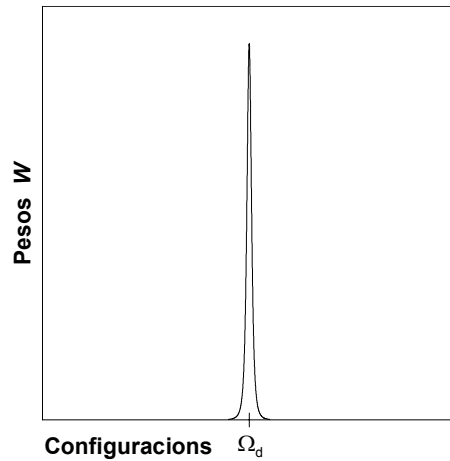
La demostració del que s'acaba de dir es pot trobar a la bibliografia (veure el llibre de D. A. McQuarrie). També hi ha una relació directa amb el teorema del límit central (apèndix C): l'error comès en prendre la configuració dominant com a representant de tot el col·lectiu és proporcional a l'invers de l'arrel quadrada de  $N$ .

Però les propietats inherents de la configuració dominant no són totes degudes al fet que adopta un pes màxim. El valor estadístic central es preserva també per efectes de

---

<sup>9</sup> Aquest valor numèric es pot substituir pel de la funció de partició canònica,  $Q$ . Tot i que no coincideixen numèricament, el seu significat qualitatiu és el mateix.

compensació d'errors, sobretot per part de configuracions amb pesos que també es poden considerar grans. A la Figura I.4.4 es representa esquemàticament com el pes de la distribució dominant destaca respecte els pesos de les altres configuracions. A la figura, la configuració dominant se situa en el punt de l'eix d'abscisses que determina el centre de la funció representada. En realitat, aquesta funció és molt més alta i estreta del que s'ha representat aquí.



**Figura I.4.4.** Esquema que representa com el pes de la configuració dominant predomina respecte tots els altres pesos de les altres configuracions.

Atesos els resultats expressats a les relacions (I.4.10) i (I.4.11), ens cal resoldre el problema d'identificar quina és la configuració dominant associada a un col·lectiu canònic. Això ho farem a la propera secció.

## Exercicis de la secció I.4

1. Demostrar la relació (I.4.6).

Partint de la relació (I.4.5) s'obté

$$\begin{aligned}\sum_i \bar{n}_i &= \sum_i \left\{ \frac{1}{\sum_j W(\Omega_j)} \sum_j W(\Omega_j) n_i(\Omega_j) \right\} \\ &= \frac{1}{\sum_j W(\Omega_j)} \sum_i \sum_j W(\Omega_j) n_i(\Omega_j)\end{aligned}$$

o sia

$$\begin{aligned}\sum_i \bar{n}_i &= \frac{1}{\sum_j W(\Omega_j)} \sum_j \left( W(\Omega_j) \sum_i n_i(\Omega_j) \right) \\ &= \frac{1}{\sum_j W(\Omega_j)} \sum_j W(\Omega_j) N\end{aligned}$$

on hem emprat la restricció (I.4.2). Simplificant, el resultat que en queda és

$$\sum_i \bar{n}_i = N.$$

2. Deducir la forma equivalent a l'expressió (I.4.8) quan es treballa amb nivells degenerats. En aquest cas, associar a cada nivell d'energia  $E_i$  un valor de degeneració  $g_i$ .

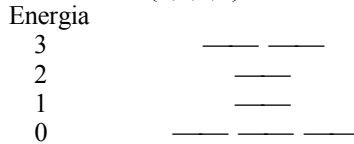
En el text, s'ha tractat el càlcul dels pesos en base a una nomenclatura d'estats o de *nivells* energètics no degenerats. Per exemple, hem representat la configuració número 2 com

**Distribució**  $\Omega_2 = \{2,0,0,1\}$ .

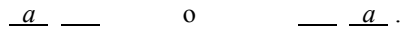
Energia			
3	<u>a</u>	<u>b</u>	<u>c</u>
2			
1			
0	<u>b c</u>	<u>a c</u>	<u>a b</u>

Cada membre del col·lectiu ( $a$ ,  $b$  o  $c$ ) s'associa a un mateix estat i nivell energètic. Però en realitat, pot donar-se el cas que cada nivell estigui format per diversos estats. Podem considerar, verbigràcia, el cas on els 4 nivells energètics presenten una degeneració igual a  $\{g_i\}=\{3,1,1,2\}$ , respectivament en ordre creixent d'energia. En aquest supòsit, l'esquema d'estats a ocupar és el següent:

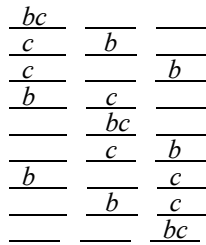
**Distribució  $\Omega_2=\{2,0,0,1\}$ .**



Ara, per exemple, en el nivell més energètic hi ha dos estats i llavors es poden fer distincions en parlar de la configuració on el membre  $a$  del col·lectiu ocupa l'estat de la dreta o de l'esquerra:



En aquest cas, la distribució  $\Omega_2$  es pot assolir de més maneres (presenta més microestats). Pel que respecta al nivell més energètic, hi ha  $2^1=2$  possibilitats, mentre que hi ha  $3^2=9$  maneres diferents de repartir els altres dos membres restants en el nivell amb degeneració 3:



En general hi ha un total de  $L = g_i^{n_i}$  possibilitats d'inquibir els  $n_i$  membres del col·lectiu en els  $g_i$  estats de cada nivell. Una característica important d'aquest resultat és que s'admet que no hi ha restricció en el nombre de membres que poden assolir un determinat estat. Cada membre pot assolir qualsevol estat de forma independent dels altres membres (aquesta és una característica en l'estadística de Maxwell-Boltzmann clàssica: els col·lectius o sistemes estudiats són independents uns dels altres, veure la secció I.6). En aquest supòsit, el pes de cada configuració s'haurà de calcular com

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!},$$

on  $N$  és el nombre total de membres,  $n_i$  indica els elements de les diferents classes d'equivalència i el factor  $g_i^{n_i}$  té en compte que hi ha diverses opcions d'ordenació dins cada nivell energètic.

Aquesta darrera expressió és la general pel tractament de partícules discernibles (o, en general, membres d'un col·lectiu) que poden ocupar un estat energètic independentment de si altres també l'ocupen. Aquestes partícules són les que segueixen l'estadística de Maxwell-Boltzmann i s'anomenen **boltzons**.

3. Calcular de quantes maneres diferents es poden distribuir 3 membres d'un col·lectiu canònic (o 3 partícules distingibles) entre 3 nivells no degenerats si els nombres d'ocupació  $\{n_1, n_2, n_3\}$  poden ser iguals a: a)  $\{1, 1, 1\}$ ; b)  $\{2, 1, 0\}$  i c)  $\{3, 0, 0\}$ .

El càlcul és directe a partir de l'aplicació de la fórmula (I.4.8). Els resultats són

$$\text{a) } W = \frac{3!}{1!1!1!} = 6; \quad \text{b) } W = \frac{3!}{2!1!0!} = 3; \quad \text{c) } W = \frac{3!}{3!0!0!} = 1.$$

4. Resoldre el mateix problema anterior, però ara considerant que la degeneració respectiva de cada nivell és  $\{g_i\} = \{2, 3, 4\}$ .

Ara cal aplicar la relació deduïda a l'exercici 2. Els resultats respectius són

$$W = 3! \frac{2^1 3^1 4^1}{1!1!1!} = 144, \quad W = 3! \frac{2^2 3^1 4^0}{2!1!0!} = 36 \quad \text{i} \quad W = 3! \frac{2^3 3^0 4^0}{3!0!0!} = 8.$$

És evident que la degeneració ha introduït graus de llibertat addicionals en el moment de generar microestats. És per això que tots els pesos han augmentat de manera sistemàtica respecte als obtinguts a l'exercici anterior. En situacions de càlcul real, les degeneracions poden arribar a prendre valors molt grans, sobretot en el cas de l'estudi dels estats quàntics translacionals (apèndix E).

5. Calcular de quantes maneres es poden distribuir 3 partícules distingibles entre 3 estats amb energies  $\{0, 1, 2\}$  de manera que l'energia total del sistema sigui 2. Quina és la distribució dominant?

Per inspecció es veu que només hi ha dues configuracions possibles:  $\Omega_1 = \{n_i\} = \{2, 0, 1\}$  i  $\Omega_2 = \{n_i\} = \{1, 2, 0\}$ , cadascuna amb un pes igual a 3. En aquest cas no es pot parlar de distribució dominant.

6. En els sistemes macroscòpics reals, el pes de les configuracions és un nombre astronòmic. Ni tan sols es poden generar aquestes configuracions amb l'ajut dels ordinadors moderns perquè ràpidament s'assoleix l'anomenada *explosió combinatorial*. Per fer-nos una idea de l'elevat nombre de possibilitats a considerar, es proposa elaborar un programa informàtic que generi totes les configuracions possibles per un sistema reduït amb energia fixa  $E=10$  unitats arbitràries descrit per només 5 estats energètics (amb energies de 0, 1, 2, 3 i 4 unitats) on s'han d'inquibir un total de  $N=6$  sistemes o membres. Identificar la distribució dominant. Que pot passar si es volgués modificar el programa per tractar amb un nombre de membres de l'ordre del número d'Avogadro i, alhora, amb un nombre d'estats molt superior al número d'Avogadro?

Hi ha un total de  $5^6=15625$  possibilitats combinatorials de les quals, per inspecció, trobem que només 1506 (un 9.6%) compleixen amb la restricció energètica. A la Taula I.4.4 presentem el llistat de les 16 distribucions diferents que hi ha. També especificuem quin és el seu pes i la probabilitat d'ocurrència de cada distribució. Es pot comprovar que la suma dels pesos és 1506. La distribució dominant és la número 4 i està marcada en negreta. Té un pes igual a 360 complexions.

Número de la distribució	Pes de la distribució	Nombres d'ocupació	Probabilitat d'ocurrència de la distribució
1	60	3 0 1 0 2	0.03984
2	60	3 0 0 2 1	0.03984
3	90	2 2 0 0 2	0.05976
<b>4</b>	<b>360</b>	<b>2 1 1 1 1</b>	<b>0.23904</b>
5	60	2 1 0 3 0	0.03984
6	60	2 0 3 0 1	0.03984
7	90	2 0 2 2 0	0.05976
8	120	1 3 0 1 1	0.07968
9	180	1 2 2 0 1	0.11952
10	180	1 2 1 2 0	0.11952
11	120	1 1 3 1 0	0.07968
12	6	1 0 5 0 0	0.00398
13	30	0 4 1 0 1	0.01992
14	15	0 4 0 2 0	0.00996
15	60	0 3 2 1 0	0.03984
16	15	0 2 4 0 0	0.00996
Suma total	1506		1.00000

**Taula I.4.4.** Les 16 distribucions del problema 6. Els nombres d'ocupació són els corresponents als 5 estats energètics ordenats de menor a major energia d'esquerra a dreta. La distribució dominant s'ha marcat en negreta.

En relació a la darrera proposta de l'enunciat podem dir que el càlcul és totalment impracticable. Tot i això, en aquest cas sí que trobaríem una distribució realment dominant.

7. Considerar la Taula I.4.4 del problema anterior i calcular quines són les ocupacions mitjanes de cada estat.

A la taula que s'esmenta ja hi ha indicades les probabilitats d'ocurrència de cada distribució. Aquestes probabilitats s'obtenen dividint cada pes per la suma de tots ells. Per calcular els valors de les ocupacions mitjanes,  $\bar{n}_i$ , cal acumular totes les contribucions de cada distribució. Per exemple, la primera distribució aporta contribucions de

$$3 \times 0.03984 ; 0 ; 1 \times 0.03984 ; 0 \text{ i } 2 \times 0.03984,$$

de forma respectiva a la mitjana d'ocupació de cada estat. Sumant totes les contribucions obtenim un resultat igual a

$$\bar{n}_1 = 1.5179 ; \bar{n}_2 = 1.4542 ; \bar{n}_3 = 1.2749 ; \bar{n}_4 = 1.0159 ; \bar{n}_5 = 0.73705.$$

És clar que la suma de totes les ocupacions mitjanes és igual a

$$N = \sum_{i=1}^5 \bar{n}_i = 6.$$

Val a dir que aquestes ocupacions són força diferents de les que presenta la configuració dominant. Aquest resultat era d'esperar degut al fet que la configuració dominant no presenta un pes que destaquï excessivament de la resta. Tot i això, la tendència en els valors de les ocupacions mitjanes es comença a intuir: el valor de  $\bar{n}_1$  és el major i els altres són propers a la unitat. La configuració dominant és la que s'ajusta més a aquesta pauta.

8. Considerar sistemes de 1, 2, 3 i 4 partícules idèntiques però identificables (distingibles, localitzades). Si cada partícula es pot trobar en un de dos estats no degenerats, especificar quantes distribucions diferents es poden obtenir per a cada cas. Demostrar que el pes de cada configuració es calcula emprant un nombre combinatori. Especificar els diferents microestats de la distribució simètrica que s'obté quan cada estat està ocupat per dues partícules. *Nota:* en aquest problema, els

valors de  $N$  i  $N$  són intercanviables. Aquí mantenim la notació en termes de  $N$  per tal d'associar els resultats en relació a la notació del text.

La Taula I.4.5 mostra les ocupacions de cada nivell ( $n_1$  i  $n_2$ ) per a un total de  $N$  partícules.  $W$  indica el pes de cada configuració. Observem que, donat un valor fixe de  $N$ , els pesos segueixen una seqüència simètrica. Això indica que es pot tractar de nombres combinatoris. Efectivament, el pes es calcula amb la fórmula habitual

$$W = \frac{N!}{n_1!n_2!},$$

però en satisfer-se el lligam de conservació del nombre de partícules per a cada cas, es compleix que  $N=n_1+n_2$  i llavors el pes es calcula emprant els nombres combinatorials (apèndix B):

$$W = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} = \binom{N}{n_1} = \binom{N}{n_2}.$$

$N$	$n_1$	$n_2$	$W(\{n_1, n_2\})$
1	0	1	1
	1	0	1
2	0	2	1
	1	1	2
	2	0	1
3	0	3	1
	1	2	3
	2	1	3
	3	0	1
4	0	4	1
	1	3	4
	2	2	6
	3	1	4
	4	0	1

**Taula I.4.5.** Possibles ocupacions  $\{n_1, n_2\}$  de dos nivells energètics en funció del nombre total de partícules ( $N$ ).  $W$  indica el valor del pes de cada distribució.

Pel cas particular de la distribució de 4 partícules repartides en dos grups de 2, els diferents microestats són els que s'especifiquen a la Taula I.4.6. Allà les partícules s'han numerat de l'1 al 4.

Partícules del nivell 1		Partícules del nivell 2	
1	2	3	4
1	3	2	4
1	4	2	3
2	3	1	4
2	4	1	3
3	4	1	2

**Taula I.4.6.** Els 6 microestats corresponents a la distribució de 4 partícules de la Taula I.4.4 quan hi ha dues partícules per nivell energètic. Els números de la taula identifiquen cada partícula. Cada filera s'identifica amb un microestat.

## I.5 Càlcul de la configuració dominant: la distribució de Maxwell-Boltzmann

A la secció anterior s'ha justificat que en Termodinàmica Estadística és suficient considerar la configuració dominant. Aquí determinarem quina és la configuració dominant<sup>1</sup> i, en base a això, demostrarem que la probabilitat d'ocupació dels estats obeeix a la relació (I.2.1). Esbrinarem quina és la distribució dominant a partir de la seva definició: és aquella que té pes màxim. L'especificarem indicant quina és l'ocupació que estableix per a cada estat energètic. El que farem, doncs, és cercar quin és el màxim del valor del pes  $W(\Omega)$  respecta a tots els possibles valors del nombres d'ocupació que compleixen les restriccions (I.4.2) i (I.4.3), és a dir, les condicions de nombre de membres i valor de l'energia total del col·lectiu. Per tal de simplificar la notació, aquí denotarem el pes  $W(\Omega)$  com  $W$ . Es dona per sobreentès que el valor de  $W$  és funció dels nombres d'ocupació de la distribució  $\Omega = \{n_1, n_2, \dots\}$ :  $W = W(n_1, n_2, \dots)$ . Per maximitzar la funció  $W$  ens serà més còmode treballar i maximitzar el seu logaritme,  $\ln W$ , perquè segueix les mateixes pautes de creixement i decreixement de la funció  $W$  i, tal i com veurem, és més manejable algebrícamet.

Aplicant l'aproximació d'Stirling a l'expressió (I.4.8), s'obté (exercici 1)

$$\ln W = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i. \quad (\text{I.5.1})$$

Cercarem el màxim d'aquesta funció respecte les seves variables, és a dir, respecta les poblacions de cada estat  $\{n_1, n_2, \dots\}$ . Una vegada disposem d'expressions explícites per a les variables en el punt màxim, haurem identificat quina és la distribució dominant.

Ens veiem amb la necessitat de cercar un màxim condicionat al compliment de les restriccions (I.4.2) i (I.4.3). És per això que utilitzarem el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange (apèndix J) tot construint la funció augmentada

$$F = F(\{n_i\}, \alpha', \beta') = \ln W + \alpha' \left( \sum_i n_i - N \right) + \beta' \left( \sum_i E_i n_i - E \right), \quad (\text{I.5.2})$$

---

<sup>1</sup> El mètode més elegant és l'atribuït a Darwin i R. H. Fowler. Es tracta d'aplicar un mètode de recerca iterativa del màxim d'una funció. El procediment que es presenta aquí és molt més conegut i es fa més fàcil d'explicar, entre altres coses perquè no requereix tants coneixements matemàtics com el primer. Les dues metodologies permeten arribar als mateixos resultats finals. Precisament el fet que  $N$  sigui un nombre que tendeixi a infinit provoca que alguns paràmetres (poblacions) es pugin prendre com a variables contínues i es puguin tractar com a tals. Aquesta és una altra raó que justifica el punt de vista de Gibbs (secció I.4).

on s'han emprat dos multiplicadors indeterminats de Lagrange,  $\alpha'$  i  $\beta'$ , associats a les dues restriccions (I.4.2) i (I.4.3) de forma respectiva.

Substituint la relació (I.5.1) a (I.5.2) i seguint la metodologia de la secció 0.10, obtenim la derivada de la funció augmentada  $F$  respecte a totes i cadascuna de les seves variables  $\{n_i\}$  i les igualem a zero. L'expressió obtinguda quan es deriva respecte a una variable  $n_k$  és (exercici 2):

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{-\partial}{\partial n_k} (n_k \ln n_k) + \alpha' \frac{\partial n_k}{\partial n_k} + \beta' \frac{\partial E_k n_k}{\partial n_k} = 0$$

d'on

$$-(1 + \ln n_k) + \alpha' + \beta' E_k = 0.$$

Si es defineixen els nous paràmetres  $\alpha = \alpha' - 1$  i  $\beta = -\beta'$  s'obté, per a cadascun dels nombres d'ocupació,  $n_i$ , la relació

$$\ln n_i = \alpha - \beta E_i \quad ; \quad \forall i,$$

és a dir,

$$n_i = e^{\alpha - \beta E_i} \quad ; \quad \forall i. \quad (I.5.3)$$

A partir d'ara se sobreentendrà que aquestes ocupacions  $n_i$  són sempre les corresponents a la distribució més probable o dominant. D'aquesta manera estem emprant una nova formulació que defineix cada nombre d'ocupació com

$$n_i = n_i(\Omega_d) \quad ; \quad \forall i.$$

Prenem, doncs, la distribució dominant com la representant de tot el col·lectiu, i les seves ocupacions com a les ocupacions reals dels diferents estats quàntics del col·lectiu. El comportament d'aquestes ocupacions és similar al que es manifesta en una situació d'equilibri químic quan es fa referència al valor numèric de la concentració de cada espècie: estem parlant d'un equilibri dinàmic, on els diferents pobladors de cada estat (membres del col·lectiu, ja siguin sistemes físics o partícules) poden anar canviant d'un estat a l'altre. Tot i això, el nombre de població sempre es manté constant perquè la fugida de l'estat per part d'algun membre sempre es compensa per l'arribada d'un altre.

Es pot calcular quin és el valor de  $\alpha$  sabent quant val la suma de les ocupacions  $n_i$ :

$$N = \sum_i n_i = e^\alpha \sum_i e^{-\beta E_i}$$

$$e^\alpha = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta E_i}} . \quad (I.5.4)$$

Aquesta expressió ens dona la pauta per definir la **funció de partició canònica**:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} . \quad (I.5.5)$$

A partir de (I.5.3), (I.5.4) i (I.5.5), veiem com la configuració dominant es defineix a través de la població relativa dels diferents estats energètics:

$$n_i = N \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (I.5.6)$$

que és l'anomenada **distribució de Maxwell-Boltzmann** o, simplement, **distribució de Boltzmann**<sup>1</sup>. Aquesta ens defineix les probabilitats d'ocupació de cada estat en funció de l'energia com

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{-\beta E_i}}{Q} . \quad (I.5.7)$$

El terme exponencial  $e^{-\beta E_i}$  rep el nom de **factor de Boltzmann**.

La distribució del Boltzmann no és aplicable a una població estadística reduïda. En augmentar el valor de  $N$ , la distribució cobra sentit perquè la configuració dominant es fa més important respecte les altres, les quals presentaran uns pesos relatius molt petits. Anteriorment ja havíem comentat que una condició addicional per la seva aplicabilitat consisteix en que hi hagi molts més estats accessibles que membres del col·lectiu.

Per fer més còmode el tractament matemàtic i la resolució de problemes, s'utilitzarà la igualtat addicional

$$\beta = \frac{1}{kT} .$$

---

<sup>1</sup> Aquesta expressió també es coneix com a *distribució de Gibbs*. De fet, Gibbs la va deduir per ser aplicada en un context de "parts d'un sistema" o membres d'un col·lectiu, tal i com aquí s'ha fet. Nosaltres aplicarem l'expressió també a nivell molecular (quant de forma momentània s'adopti el segon criteri o punt de vista descrit a la secció I.4). És en aquest context microscòpic i a partir de l'expressió de Gibbs on Boltzmann va basar molts dels seus treballs.

Més endavant, en properes seccions i també a l'exercici 6 d'aquest mateix capítol, es confirma aquesta relació.

És important recordar que, en el col·lectiu canònic, les energies  $E_i$  dels estats són funció del volum i nombre de partícules de cada membre:  $E_i = E_i(V, N)$ . Això vol dir que la funció de partició canònica depèn paramètricament de  $V$  de  $N$  i de la temperatura, atès que  $\beta = 1/kT$ :  $Q = Q(T, V, N)$ .

Per futures aplicacions, es recomana resoldre el problema 8 d'aquesta secció.

## Exercicis de la secció I.5

### 1. Demostrar la relació (I.5.1).

La demostració és immediata si es prenen logaritmes a banda i banda de l'expressió de  $W$  a l'equació (I.4.8):

$$\ln W = \ln \left( \frac{N!}{\prod_i n_i!} \right) = \ln(N!) - \ln \left( \prod_i n_i! \right) = \ln(N!) - \sum_i \ln(n_i!),$$

i llavors podem aplicar l'aproximació d'Stirling a cada terme:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \\ &= N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i. \end{aligned}$$

Gràcies a la condició (I.4.2) se simplifiquen dos termes i s'obté el resultat desitjat:

$$\ln W = N \ln N - N - \sum_i n_i \ln n_i + N = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i.$$

### 2. Reproduir en detall el procés d'obtenció de l'expressió de la distribució de Boltzmann (I.5.3).

Partim de l'expressió de la funció augmentada (I.5.2) on ja s'ha substituït l'expressió de la funció logaritme neperià del pes estadístic (I.5.1):

$$\begin{aligned} F &= F(\{n_i\}, \alpha', \beta') \\ &= N \ln N - \left( \sum_i n_i \ln n_i \right) + \alpha' \left( \sum_i n_i - N \right) + \beta' \left( \sum_i E_i n_i - E \right). \end{aligned}$$

Segons la metodologia exposada a l'apèndix J, s'ha obtenir la derivada de la funció augmentada  $F$  respecte a una variable genèrica  $n_k$  i llavors igualar-la a zero:

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \sum_i n_i \ln n_i \right) + \alpha' \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \sum_i n_i \right) + \beta' \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \sum_i E_i n_i \right) = 0,$$

on ja s'ha considerat que la derivada de les constants és nul·la.

Per tal de derivar els sumatoris, caldrà tenir present la tècnica explicada a l'apèndix A. Ens queda:

$$-\frac{\partial}{\partial n_k} (n_k \ln n_k) + \alpha' \frac{\partial}{\partial n_k} n_k + \beta' \frac{\partial}{\partial n_k} (E_k n_k) = 0,$$

o sia,

$$-\left( \frac{n_k}{n_k} + \ln n_k \right) + \alpha' + \beta' E_k = 0$$

d'on

$$\ln n_k = \alpha' - 1 + \beta' E_k.$$

Definint els dos nous paràmetres  $\alpha = \alpha' - 1$  i  $\beta = \beta'$  es dedueix finalment l'expressió (I.5.3) del text.

### 3. Demostrar que el paràmetre $\alpha$ del text és igual a $\ln N - \ln Q$ .

La demostració és immediata a partir de la relació (I.5.4) juntament amb la definició (I.5.5):  $e^\alpha = N/Q$  i aplicant logaritmes s'obté el resultat desitjat.

### 4. Demostrar que, pel cas d'estats degenerats, a partir de l'expressió deduïda a l'exercici I.4.2, la funció de partició pren la forma

$$Q = \sum_j^{\text{nivells}} g_j e^{-\beta E_j}$$

on la suma es fa sobre nivells. Comprovar llavors que les probabilitats d'ocupació *de nivells* es fan igual a

$$p_i^{\text{nivell}} = \frac{n_i^{\text{nivell}}}{N} = \frac{g_j e^{-\beta E_j}}{Q}.$$

Partim de l'expressió del pes deduïda a l'exercici I.4.2:  $W = N! \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}$ .

Aplicant logaritmes neperians,

$$\ln W = \ln(N!) + \sum_i (\ln g_i^{n_i} - \ln n_i!).$$

Emprant l'aproximació d'Stirling i operant s'obté

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - N + \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i + n_i) \\ &= N \ln N - N + \sum_i (n_i \ln g_i - n_i \ln n_i) + \sum_i n_i. \end{aligned}$$

Tal i com és habitual i degut a la restricció en el nombre de partícules o membres en el col·lectiu, se simplifica el terme  $-N$  amb el darrer sumatori i

$$\ln W = N \ln N + \sum_i n_i (\ln g_i - \ln n_i).$$

L'aplicació del mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange ens condueix a l'equació següent:

$$0 = \frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \left[ \ln W + \alpha' \left( \sum_i n_i - N \right) + \beta' \left( \sum_i n_i E_i - E \right) \right],$$

on s'ha derivat respecte al terme  $n_k$ . Hem de recordar que aquí l'índex  $k$  està associat a un nivell. La seva degeneració és precisament  $g_k$  i la seva energia  $E_k$ . Ara

$$0 = \frac{\partial F}{\partial n_k} = 0 + \frac{\partial}{\partial n_k} [n_k (\ln g_k - \ln n_k)] + \alpha' \frac{\partial n_k}{\partial n_k} + \beta' \frac{\partial E_k n_k}{\partial n_k}.$$

D'aquí trobem que, per a cada índex  $k$ , s'ha de satisfer la relació

$$(\ln g_k - \ln n_k) - n_k \frac{1}{n_k} + \alpha' + \beta' E_k = 0$$

que és

$$\ln n_k - \ln g_k = \alpha - \beta E_k$$

on s'ha definit  $\alpha' - 1 = \alpha$  i  $\beta = -\beta'$ . Llavors,  $\frac{n_k}{g_k} = e^{\alpha - \beta E_k}$  i la població de cada nivell és  $n_k = g_k e^{\alpha - \beta E_k}$ .

La restricció en el nombre de membres del col·lectiu imposa que es compleixi la igualtat

$$N = \sum_k n_k = e^\alpha \sum_k g_k e^{-\beta E_k}$$

i retrobem la funció de partició demanada a l'enunciat:

$$Q = \sum_k g_k e^{-\beta E_k}$$

la qual està definida a partir d'una suma sobre els nivells. La definició de la probabilitat d'ocupació dels nivells en sorgeix immediatament:

$$p_k = \frac{n_k}{N} = \frac{g_k e^{\alpha - \beta E_k}}{e^\alpha Q} = \frac{g_k e^{-\beta E_k}}{Q}.$$

**5.** Demostrar que, sota l'aproximació d'Stirling, el pes (I.4.8) d'una configuració també es pot escriure com

$$W(\Omega) = W(\{n_1, n_2, \dots\}) = \frac{N^N}{\prod_i n_i^{n_i}}.$$

La demostració es pot fer utilitzant primer l'aproximació d'Stirling a (I.4.8) i obtenint l'expressió (I.5.1) fent les mateixes operacions que a l'exercici 1. Treballant a partir de (I.5.1) obtenim:

$$\ln W = \ln N^N - \sum_i \ln n_i^{n_i} = \ln N^N - \ln \left( \prod_i n_i^{n_i} \right),$$

o sia,

$$\ln W = \ln \frac{N^N}{\prod_i n_i^{n_i}}$$

i llavors arribem al resultat demanat aplicant antilogaritmes a banda i banda d'aquesta darrera igualtat. Si es considera el resultat del problema 1 de l'apèndix I, la solució és també immediata:

$$W = \frac{N!}{\prod_i n_i!} = \frac{N^N e^{-N}}{\prod_i n_i^{n_i} e^{-n_i}} = \frac{N^N e^{-N}}{\left(\prod_i n_i^{n_i}\right) \left(\prod_i e^{-n_i}\right)} = \frac{N^N e^{-N}}{\left(\prod_i n_i^{n_i}\right) e^{-\sum_i n_i}}.$$

En tot moment es compleix la restricció (I.4.2) i això provoca que tots els factors on apareix el nombre  $e$  se simplifiquin:

$$W = \frac{N^N e^{-N}}{\left(\prod_i n_i^{n_i}\right) e^{-N}} = \frac{N^N}{\prod_i n_i^{n_i}}.$$

6. Comparar l'expressió de la termodinàmica general (anomenada equació de la pressió interna, primera equació d'estat o primera equació de l'energia),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,T} - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{N,V} = -P$$

amb l'expressió de la Termodinàmica Estadística

$$0 \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{N,\beta} + \beta \left(\frac{\partial P}{\partial \beta}\right)_{N,V} = -P \quad (\text{I.5.8})$$

i deduir la relació que hi ha entre  $\beta$  i la temperatura.

Si es té en compte que treballar a temperatura  $T$  constant és el mateix que fer-ho a  $1/T$  constant i que es compleix la relació entre diferencials següent:

$$T \frac{1}{\partial T} = \frac{-1}{T} \frac{1}{\frac{-1}{T^2} \partial T} = \frac{-1}{T} \frac{1}{\partial(\frac{1}{T})},$$

podem escriure la relació clàssica com:

$$0 \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, \frac{1}{T}} + \frac{1}{T} \left( \frac{\partial P}{\partial(\frac{1}{T})} \right)_{N, V} = -P. \quad (I.5.9)$$

Comparant la forma (I.5.8) amb la (I.5.9) argumentem que la constant  $\beta$  i l'invers de la temperatura  $T$  poden estar relacionades a través d'una constant. Les dues fórmules donades a l'enunciat són equivalents si es compleix una relació del tipus  $\beta=1/kT$ . En aquest cas esbrinem que la forma (I.5.9) és:

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{N, \frac{1}{kT}} + \frac{1}{kT} \left( \frac{\partial P}{\partial(\frac{1}{kT})} \right)_{N, V} = -P,$$

la qual coincideix amb la donada per la Termodinàmica Estadística.

En aquest exercici, però, no hem demostrat que la constant  $k$  que hem emprat sigui la constant de Boltzmann.

**7.** Considerar un sistema format per  $N$  partícules discernibles independents que només poden ocupar un sol nivell d'energia  $\epsilon$  i amb degeneració igual a  $g=m$ . Determinar el nombre de partícules que ocupen cada estat i l'energia total del sistema.

La probabilitat d'ocupació de cada estat ve determinada per la relació

$$p_i = \frac{e^{-\beta E_i}}{\sum_k g_k e^{-\beta E_k}}, \text{ que en aquest cas particular degenera en la forma}$$

$$p_i = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{m e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{1}{m},$$

atès que només es pot parlar d'un sol nivell degenerat. El resultat era del tot esperat: les probabilitats d'ocupació dels estat d'un mateix nivell són idèntiques (segon principi de la Termodinàmica Estadística). En conseqüència, l'ocupació de cada estat és

$$n_i = Np_i = \frac{N}{m}$$

i, òbviament, la població es reparteix uniformement a través dels estats.

És clar que l'energia total del sistema és  $U=N\epsilon$ , atès que les partícules són independents. En el problema III.1.3 es planteja la demostració analítica d'aquest resultat.

**8.** Demostrar que fer una translació en l'energia dels estats es tradueix en un simple escalat de la funció de partició.

Podem resoldre el problema de forma general. Considerem un conjunt d'estats energètics ordenats en una escala d'energies:  $\{E_1, E_2, E_3, \dots\}$ . La funció de partició per aquest sistema és

$$Q = \sum_i e^{\frac{-E_i}{kT}}$$

Si es fa una translació de l'origen de mesura d'energies, l'espectre energètic adopta la forma

$$\{\alpha+E_1, \alpha+E_2, \alpha+E_3, \dots\},$$

on a cada valor de l'energia d'estat s'ha addicionat una quantitat fixa  $\alpha$ . Ara, la nova funció de partició és

$$Q' = \sum_i e^{\frac{-(\alpha+E_i)}{kT}} = e^{\frac{-\alpha}{kT}} \sum_i e^{\frac{-E_i}{kT}} = e^{\frac{-\alpha}{kT}} Q$$

on  $Q$  és la funció de partició corresponent a l'espectre energètic no desplaçat.

## I.6 Altres estadístiques

Aquest capítol és un complement que ens permetrà veure com se situa l'estadística de Maxwell-Boltzmann en el context de les estadístiques més conegudes. En aquesta secció suposarem que els membres dels col·lectius són partícules. Això permetrà atorgar a aquests membres la propietat d'espín  $i$ , per tant, aplicar l'estudi a sistemes quàntics. Així farem intervenir altres estadístiques adaptades a aquests propòsits.

### I.6.1 Introducció i conceptes generals

A les seccions precedents hem desenvolupat una estadística basada en un model senzill. És a dir, totes les partícules s'han considerat idèntiques, la seva funció d'ona és estacionària (no depèn del temps), s'assumeix que són independents i l'energia del sistema és la suma de les energies de cada partícula. En aquest context simplificat, i en funció de les característiques de les partícules sotmeses a estudi, es disposa de tres estadístiques ben diferenciades, les quals classifiquem de la manera següent:

- 1) *Model estadístic per partícules idèntiques discernibles*. Aquest model és precisament el que es desenvolupa en aquest llibre. S'anomena model de Maxwell-Boltzmann o model clàssic. S'empra l'adjectiu clàssic en el sentit que la propietat de discernibilitat té aquestes connotacions. Aquesta estadística és la més adequada per tractar, en general, sistemes moleculars i les aplicacions químiques genèriques, és a dir, els sistemes de **boltzons**.
- 2) *Models estadístics de partícules idèntiques indiscernibles*. Aquests models són els anomenats quàntics perquè prenen en consideració aspectes de les partícules que només es defineixen en el context quàntic. Dins aquesta categoria, es distingeixen dues estadístiques que depenen del tipus de partícula considerada. Bàsicament, cal escollir una o altra en base al tipus de funció d'ona que descriu el sistema. Aquesta funció d'ona estableix correlacions o dependències entre les partícules a través d'interaccions que no són de tipus clàssic sinó quàntic. Ho veiem tot seguit:
  - 2.1) *Estadística de Fermi-Dirac*. S'aplica a les partícules **fermions**, és a dir, aquelles que presenten un valor de spin total semienter. Es tracta de partícules que es descriuen amb funcions d'ona que són antisimètriques respecte al bescanvi de les coordenades de dues d'elles. Pel que respecta a l'ocupació dels estats, en aquest cas, i per imposicions de la naturalesa d'aquestes partícules, la seva ocupació màxima és d'un fermió. Els electrons, els protons i alguns àtoms i molècules són exemples de fermions.

2.2) *Estadística de Bose-Einstein*. S'aplica a les partícules *bosons*, que són aquelles que tenen un valor de spin total nul o enter i són les que es descriuen a través de funcions d'ona simètriques respecte al bescanvi de les coordenades de dues d'elles. Des del punt de vista de l'ocupació dels estats, es tracta de partícules que els poden ocupar lliurement. No hi ha restriccions en quan al valor d'ocupació de cada estat. Com a exemples de partícules que obeeixin a aquesta estadística citem els fotons i alguns àtoms i molècules.

Precisament una partícula es classifica com a boltzó, bosó o fermió segons quina estadística obeeix. A la taula I.6.1 es mostra com a exemple un esquema de quines distribucions es poden obtenir al llarg de diversos estats quàntics segons la naturalesa de les partícules que els poden ocupar.

Estat i nivell	Funció d'ona	Energia $\epsilon_j$	Distribucions						
			Cada casella representa un nivell format per un sol estat						
3	$\phi_3$	2		①	②		○		○
2	$\phi_2$	1	①②					○○	
1	$\phi_1$	0		②	①		○		○
Funció d'ona del microestat			$\Psi_I^{MB}$	$\Psi_{II}^{MB}$	$\Psi_{III}^{MB}$		$\Psi^{FD}$	$\Psi_I^{BE}$	$\Psi_{II}^{BE}$
Model estadístic			MB				FD	BE	

**Taula I.6.1.** Exemple esquemàtic de l'aplicació de les diferents estadístiques en el recompte de pesos de les configuracions. Les sigles MB, FD i BE fan referència a les formulacions de Maxwell-Boltzmann, Fermi-Dirac i Bose-Einstein, respectivament. Vegeu el text per a la seva explicació.

Suposem que es disposa d'un sistema format per dues partícules independents que poden ocupar tres estats amb energies respectives 0, 1, i 2 unitats arbitràries. Imposem la condició addicional que l'energia total del sistema sigui de dues unitats. L'exemple de la taula I.6.1 consisteix a representar els diferents microestats i distribucions que s'obtenen en aplicar cada estadística. Per a cada cas, podem remarcar les característiques que segueixen:

- *Estadística de Maxwell-Boltzmann*. Atès que les dues partícules són distingibles, s'han etiquetat emprant els números 1 i 2. A la taula s'han representat els tres possibles microestats que contempla l'estadística. Les funcions d'ona associades a cada microestat són  $\Psi_I^{MB} = \phi_2(1)\phi_2(2)$ ,  $\Psi_{II}^{MB} = \phi_1(2)\phi_3(1)$  i  $\Psi_{III}^{MB} = \phi_1(1)\phi_3(2)$  i els dos darrers donen lloc a la distribució més probable, en aquest cas amb un pes de 2. Aquest tipus de complexions són les que hem estudiat en les seccions precedents.

- *Estadística de Fermi-Dirac.* La natura dels fermions és tal que s'ha hagut de representar cada partícula sense etiquetar (són indistingibles) i s'accepta com a màxim una sola partícula per estat. En aquest exemple, només hi ha un sol microestat acceptable. La funció d'ona del sistema és  $\Psi^{FD} = \phi_1(1)\phi_3(2) - \phi_3(1)\phi_1(2)$  i és antisimètrica respecte al bescanvi de les dues partícules (exercici 1).
- *Estadística de Bose-Einstein.* Els fermions són també indistingibles i degut al fet que ara cada estat admet qualsevol ocupació, hi ha dues complexions compatibles amb les condicions restrictives dels sistema. En aquest cas,  $\Psi_I^{BE} = \phi_2(1)\phi_2(2)$  i  $\Psi_{II}^{BE} = \phi_1(1)\phi_3(2) + \phi_1(2)\phi_3(1)$  són les dues funcions d'ona a considerar. Aquestes funcions són simètriques respecte al bescanvi de les coordenades de dues partícules (exercici 1).

La distribució dominant de cada estadística està associada a una entitat combinatorial distinta. L'aplicació de diversos números combinatoris ens permetrà saber quin és el pes obtingut en el moment de repartir les  $N$  partícules<sup>1</sup> en els diferents estats en base a una determinada distribució. En general, el pes estadístic de cada distribució a cada tipus d'estadística es calcula efectuant el producte de dos termes. Això, esquemàticament, es pot representar així:

$$W = \left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \right\} \times \left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \begin{array}{l} \text{ordenacions} \\ \text{dins el nivell} \end{array} \right\}.$$

El primer terme dona compte de la repartició de partícules entre els diferents nivells energètics. El segon comptabilitza, per a cada nivell, les possibles ordenacions de les partícules a través dels seus estats degenerats. Aquestes característiques generals prenen formes particulars en el moment de fer-ne una aplicació a cada tipus d'estadística. Ho veurem tot seguit i a les properes seccions i amb l'ajut de la Taula I.6.2:

- Ja hem vist a la secció I.4 que, en l'estadística de Maxwell-Boltzmann, el càlcul dels pesos de cada distribució al llarg de cada nivell es basa en el còmput de permutacions amb repetició. Això és degut al fet que les partícules o sistemes tractats són distingibles. Per tant, en primera instància i si es consideren  $N$  partícules (o sistemes), un terme  $N!$  dona compte de *totes* les permutacions que hi poden haver entre partícules. Per altra banda, i des del punt de vista físic, si hi ha partícules que ocupen un mateix estat o nivell,

<sup>1</sup> A les seccions precedents aplicàvem l'estadística de Maxwell-Boltzmann sobre  $N$  membres d'un col·lectiu. Precisament en tractar amb membres numerats (distingibles, localitzats) ens trobàvem en un cas d'aplicació de l'estadística clàssica sobre boltzons. Per simplificar la notació en aquesta secció emprarem el símbol  $N$ , referit al nombre de partícules. Això ho fem així per poder fer comparacions amb els resultats de les estadístiques quàntiques.

les seves permutacions són irrelevantes. Llavors cal dividir el valor  $N!$  pels factorials dels números d'ocupació de cada estat o nivell. És aquest fet que permet afirmar que el primer terme de l'expressió general del pes  $W$  donada més amunt és

$$\left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \right\} = \frac{N!}{\prod_i^{\text{nivells}} n_i!},$$

Comentarem més avall quina forma adopta el terme romanent

$$\left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \text{ordenacions} \right\} \left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \text{dins el nivell} \right\}.$$

- A les estadístiques quàntiques, el terme numèric que prové de cada nivell és igual a la unitat:

$$\left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \right\} = 1.$$

Això és degut al fet que les partícules que es tracten són indistingibles i, en conseqüència, les permutacions entre partícules són irrelevantes. Caldrà aplicar la tècnica combinatòria (veure l'apèndix B) per avaluar la degeneració de cadascun d'aquests nivells. Per avaluar el terme numèric

$$\left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \text{ordenacions} \right\} \left\{ \prod_i^{\text{nivells}} \text{dins el nivell} \right\} \text{ veurem a les seccions següents que}$$

- A l'estadística de Fermi-Dirac, haurem de recórrer als nombres combinatoris.
- Pel cas dels bosons, atès que cada estat pot trobar-se pluriocupat, ens haurem de remetre a les combinacions amb repetició.

La Taula I.6.2 presenta les maneres diferents (en base a les restriccions físiques del sistema) que disposem per repartir  $n_i$  objectes (les partícules que hi ha en un nivell) en un total de  $g_i$  estats (la degeneració de cada nivell). És a dir, els termes de la taula estan associats al càlcul de la contribució al pes d'una distribució per part d'un nivell. Per obtenir el pes de la configuració caldrà efectuar el producte d'aquests termes al llarg de tots els nivells ocupats en el sistema. A continuació en veurem els tres casos. En donar les fórmules del pes de cada distribució també indicarem quin terme fa referència a un recompte per nivell i quin està associat a les permutacions permeses de les partícules dins de cada nivell.

	Condicions	Recompte per objectes discernibles	Recompte per objectes indiscernibles
Repartició en els nivells	$n_i$ objectes a cada nivell amb la condició $N = \sum_i n_i$	$\frac{N!}{\prod_i n_i!}$ Permutacions amb repetició <b>Estadística de Maxwell-Boltzmann</b>	1 <b>Estadístiques de Fermi-Dirac i de Bose-Einstein</b>
Repartició a cada nivell	Màxim un objecte per nivell. Això obliga a que $g_i \geq n_i$ .  Sense restriccions en relació al número d'objectes per nivell.	$V_{n_i}^{g_i} = \binom{g_i}{n_i} n_i! = \frac{g_i!}{(g_i - n_i)!}$ Variacions sense repetició  $g_i^{n_i}$ Variacions amb repetició <b>Estadística de Maxwell-Boltzmann</b>	$\binom{g_i}{n_i} = \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$ Combinacions <b>Estadística de Fermi-Dirac</b>  $\binom{g_i + n_i - 1}{n_i} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!}$ Combinacions amb repetició <b>Estadística de Bose-Einstein</b>

**Taula I.6.2.** Diverses entitats combinatorials. Aquí  $N$  és el nombre total de partícules,  $n_i$  representa el nombre de partícules que hi ha a cada nivell i  $g_i$  és la corresponent degeneració. En alguns casos, s'ha indicat amb quina estadística està associat el número combinatorial. S'han fet dos grups d'entitats combinatorials: les emprades en el moment de fer un recompte en la repartició de grups de partícules en els nivells (el terme  $\left\{ \prod_i^{nivells} \right\}$  del text) i les que es fan servir per comptabilitzar les possibles maneres d'ordenar un grup de partícules en un mateix nivell (es tracta del terme  $\left\{ \prod_i^{nivells} \text{ordenacions} \right\}$  dins el nivell). Veure el text per a més informació.

## I.6.2 Estadística de Maxwell-Boltzmann

A la secció I.4 (veure el problema I.4.2) es va discutir perquè en l'estadística de Maxwell-Boltzmann en general s'havia de recórrer a efectuar el càlcul del pes estadístic a partir de l'expressió

$$W^{MB}(\{n_i\}, \{g_i\}) = N! \prod_i^{\text{nivells}} \frac{g_i^{n_i}}{n_i!}.$$

En aquesta formulació hem especificat que l'índex  $i$  recorre els diferents nivells del sistema. La fórmula es pot escriure com

$$W^{MB}(\{n_i\}, \{g_i\}) = \underbrace{\left( \frac{N!}{\prod_i^{\text{nivells}} n_i!} \right)}_{\text{recompte per nivells}} \underbrace{\left( \prod_i^{\text{nivells}} g_i^{n_i} \right)}_{\text{ordenacions dins cada nivell}}$$

i aquí veiem com hem combinat dues de les fórmules de la Taula I.6.2. El segon terme ens comptabilitza el pes per nivells i dona compte de les possibles ordenacions que poden presentar les partícules que ocupen el mateix. D'un total de  $N$  partícules n'hi ha  $n_i$  a cada nivell  $i$ . Atès que cada estat de cada nivell pot inquirir qualsevol nombre de partícules, hem de recórrer a les variacions amb repetició, és a dir, al terme  $g_i^{n_i}$ . Per acabar de considerar la característica de discernibilitat de totes les partícules, fins i tot les que ocupen cada nivell, ha estat necessari emprar el primer terme multiplicatiu. A l'apèndix B es mostra que el terme de permutacions amb repetició té en compte la condició de discernibilitat dels objectes quan es comparen entre nivells (concepte de permutacions), mentre que considera com iguals (indiscernibles) els d'un mateix nivell (d'aquí la necessitat d'introduir el concepte de repetició a les permutacions).

A la secció I.5 partíem de l'expressió del pes estadístic i trobàvem quina era la ocupació de cada nivell en la distribució dominant. Aquí denotem aquesta ocupació com

$$n_i^{MB} = g_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i},$$

on per conveniència s'ha escrit un signe menys davant del multiplicador indeterminat  $\alpha$  (en realitat aquest multiplicador és el negatiu del paràmetre  $\alpha$  emprat a la secció I.5).

### I.6.3 Estadística de Fermi-Dirac

En l'estadística de Fermi-Dirac, el pes de cada distribució vindrà donat pels productes del número de maneres distintes en que es poden ubicar les partícules a cada nivell. Atesa la naturalesa dels fermions, cada estat de cada nivell pot estar, com a molt, ocupat per una sola partícula. Així, en un nivell amb degeneració  $g_i$ , les

$n_i \leq g_i$  partícules que el poblen es podran repartir de  $\binom{g_i}{n_i}$  maneres diferents. Podem

considerar un símil com el del problema 3 de l'apèndix B: el número de maneres de fer aquesta repartició és el mateix que el de formes distintes que tenim d'obrir  $n_i$  llums idèntics d'un total de  $g_i$ . En aquest exemple, es pot apreciar com es tenen en consideració les característiques dels sistemes de fermions a cada nivell:

- Els fermions són indistingibles, de la mateixa manera que els llums són idèntics i no importa l'ordre en què s'obrin, només és rellevant saber si el llum està obert o no, la qual cosa és equivalent a dir si l'estat quàntic està ocupat o no.
- S'admet una població màxima de 1 per cada estat, de la mateixa manera que cada llum de l'exemple pot estar només apagat (estat desocupat, població 0) o obert (estat ocupat, població 1).

Per tant, el pes d'una distribució de fermions es calcularà com el producte dels nombres combinatoris associats a cada nivell:

$$W^{FD} = W^{FD}(\{n_i\}, \{g_i\}) = \underbrace{\left( \prod_i^{nivells} 1 \right)}_{\text{recompte sobre nivells}} \underbrace{\prod_i^{nivells} \binom{g_i}{n_i}}_{\text{permutacions en un mateix nivell}} = \prod_i^{nivells} \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}.$$

Alhora, en el moment d'aplicar aquesta fórmula s'han de considerar les restriccions (I.4.2) i (I.4.3) referides, respectivament, al nombre de partícules i a l'energia total del sistema.

A l'exercici 2 es proposa demostrar que, a partir d'aquesta expressió, es troba que l'ocupació òptima de cada nivell (l'ocupació de la distribució dominant) és igual a

$$n_i^{FD} = \frac{g_i}{e^{\alpha - \beta \epsilon_i} + 1}.$$

L'estadística de Fermi-Dirac s'ha aplicat a l'estudi del comportament dels metalls (exercici 5) i en el desenvolupament de la teoria de les estrelles nanes blanques i dels gasos nuclears, entre altres.

## I.6.4 Estadística de Bose-Einstein

Pel que respecta a l'estadística de Bose-Einstein, el pes de cada configuració es calcularà d'una forma molt similar a l'anterior: també vindrà donat pels productes del número de maneres distintes en que es poden ubicar les partícules a cada nivell. Però en aquest cas, i degut al fet que tractem amb bosons, no hi ha restricció en quant al número de partícules que poden ocupar un estat. En conseqüència, l'entitat combinatorial que cal emprar en aquest cas és la de les combinacions amb repetició (apèndix B). Tot seguit interpretem el problema del repartiment de partícules en els estats en els mateixos termes del problema 4 de l'apèndix B.

Cadascuna de les complexions que es generen es poden representar de la manera que segueix:

1. Representem cada partícula amb el símbol •.
2. Dibuixarem per grups tantes partícules com les que ocupin cada estat del nivell.
3. Per representar que cada grup de partícules pertany a un estat del nivell, els separarem escrivint el símbol |.

D'aquesta manera, per exemple, si en un nivell hi ha 3,1,0,2 partícules de forma respectiva a cadascun dels seus 4 estats, això es representa tal i com segueix (les barres separen els diferents estats):

••• | • | | ••

Aquesta regla mnemotècnica ens permet calcular de quantes maneres es poden ubicar les 6 partícules idèntiques bosons en els 4 estats: cada complexió d'un nivell es correspon amb una representació com la que s'acaba de fer. Hi ha tantes representacions com maneres de disposar les 6 partícules en fila i després intercalar les  $4-1=3$  separacions<sup>1</sup>. Si cal, les separacions es poden posar una al costat de l'altre (tal i com passa a l'exemple) i també al principi o al final de la filera de partícules (en aquest cas es representaria, de forma respectiva que el primer o el darrer estat del nivell està buit). Obtenir una d'aquestes disposicions de 3 barres i 6 partícules és equivalent a disposar d'un total de  $3+6=9$  objectes en filera i després seleccionar-ne 6. Els objectes seleccionats s'han d'interpretar llavors com a partícules i els que no ho han estat com a barreres. El nombre total de maneres diferents de fer això és igual a

$$\binom{9}{6} = \binom{3+6}{6} = \binom{(4-1)+6}{6} = \binom{4+6-1}{6}.$$

<sup>1</sup> És rellevant veure que cal intercalar tantes barres de separació com nombre d'estats menys un.

Aquest nombre combinatori es correspon amb el de les combinacions amb repetició de 6 objectes seleccionats en grups de 4.

En general, doncs, en un nivell amb degeneració  $g_i$ , les  $n_i$  partícules que l'ocupen es podran repartir de  $\binom{g_i + n_i - 1}{n_i}$  maneres (veure la Taula I.6.2).

Tal i com hem fet amb els fermions, aquí també podem considerar un símil: en unes eleccions, cada votant d'un districte accedeix al seu col·legi electoral a introduir el seu vot en una urna. Hi ha un total de  $n_i$  votants en el districte. En el col·legi electoral hi ha  $g_i$  urnes i suposarem que cada votant pot introduir el seu vot a la urna que vulgui. En aquest exemple el col·legi electoral fa el paper de nivell, cada urna és un estat quàntic i el vot és un bosó. Es pot apreciar com en aquest exemple es tenen en consideració les característiques dels sistemes de bosons:

- Els bosons són indistingibles, és a dir, no importa l'ordre en què es dipositin els vots a cada urna.
- No hi ha restricció en l'ocupació de cada estat: atès que suposem que cada ciutadà escull lliurement la urna on diposita el seu vot, al final de la jornada electoral cada urna podria arribar a contenir des de zero vots fins a la totalitat dels votants del districte. Cada vot dipositat en una urna es pot associar a l'ocupació d'un estat per part d'una partícula.

Així, el pes d'una distribució de bosons es calcularà com

$$W^{BE} = W^{BE}(\{n_i\}, \{g_i\}) = \underbrace{\left( \prod_i^{\text{nivells}} 1 \right)}_{\text{recompte sobre nivells}} \underbrace{\left( \prod_i^{\text{nivells}} \binom{g_i + n_i - 1}{n_i} \right)}_{\text{permutacions acceptables dins cada nivell}} = \prod_i^{\text{nivells}} \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i! (g_i - 1)!}.$$

A l'exercici 3 es demostra que la població de cada nivell a la distribució dominant és igual a

$$n_i^{BE} = \frac{g_i}{e^{\alpha - \beta \epsilon_i} - 1}.$$

L'estadística de Bose-Einstein s'ha aplicat en el camp de la superconductivitat i del refredament d'heli líquid a temperatures fregant els zero Kelvin. A la fórmula precedent, quan es fan iguals  $\alpha$  i  $\beta \epsilon_i$ , s'obté una singularitat, la ocupació de l'estat  $i$  es fa infinita. Això vol dir que pràcticament totes les partícules ocupen el mateix estat. Aquest efecte és el que es coneix amb el nom de **condensació de Bose** i està relacionat amb el mecanisme de la superfluidesa.

### 1.6.5 Equivalència d'estadístiques. Estadística de Maxwell-Boltzmann corregida

Les tres fórmules donades pels nombre d'ocupació són prou semblants com perquè, sota determinades condicions, les tres estadístiques conduixin pràcticament als mateixos resultats. Concretament, en complir-se que

$$\frac{g_i}{n_i^{FD}} - 1 = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad , \quad \frac{g_i}{n_i^{MB}} = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad \text{i} \quad \frac{g_i}{n_i^{BE}} + 1 = e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad ,$$

en els casos en què la degeneració de cada nivell sigui molt més gran que la seva població, o sia, quan per cada nivell es compleix que  $g_i \gg n_i$ , els quocients de les fórmules precedents són molt més grans que la unitat i els tres s'aproximen molt bé a un mateix terme exponencial:

$$\frac{g_i}{n_i^{FD}} - 1 \approx \frac{g_i}{n_i^{BE}} + 1 \approx \frac{g_i}{n_i^{MB}} \quad \rightarrow \quad e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} \quad .$$

En aquesta situació, les tres estadístiques es fan equivalents i el més comú és estudiar el sistema emprant la formulació de l'estadística de Maxwell-Boltzmann. És per això que, a excepció d'alguns casos (tractament de la radiació, de l'heli líquid, del gas electrònic en metalls, ...), si les condicions de pressió i temperatura no són extremes, és a dir, si la temperatura no és molt baixa o les pressions molt altes, els sistemes usuals es poden estudiar sota el formalisme de l'estadística de Maxwell-Boltzmann, independentment de la naturalesa de la població de partícules que es tracten.

Finalment, podem comentar que s'entén per **estadística de Maxwell-Boltzmann corregida**. Considerem un cas extrem on la població de cada nivell és d'una sola partícula. En aquest supòsit, els pesos calculats a cada estadística són:

$$W^{MB}(\{1, 1, \dots, 1\}, \{g_i\}) = N! \prod_i g_i$$

i també

$$W^{FD}(\{1, 1, \dots, 1\}, \{g_i\}) = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - 1)!} = \prod_i g_i$$

i

$$W^{BE}(\{1, 1, \dots, 1\}, \{g_i\}) = \prod_i \frac{g_i!}{(g_i - 1)!} = \prod_i g_i \quad .$$

Veiem que les estadístiques de Fermi-Dirac i de Bose-Einstein degeneren en el mateix resultat. Pel que respecte a l'estadística de Maxell-Boltzmann, a l'expressió del seu pes hi apareix un terme exponencial addicional  $N!$ . Això és degut al fet que aquesta estadística considera les partícules com a discernibles. El factor del que parlem dóna compte de les possibles ordenacions de les partícules. A la vista d'aquest resultat, és immediat endevinar quina correcció cal fer a l'expressió del pes per tal que sigui aplicable en el cas de considerar partícules indiscernibles: només cal dividir el pes de l'estadística de Maxwell-Boltzmann pel terme  $N!$ . En fer això, es diu que es treballa amb l'estadística de Maxwell-Boltzmann corregida. El pes corresponent es fa igual a

$$W^{MBC}(\{n_i\}, \{g_i\}) = \frac{W^{MB}(\{n_i\}, \{g_i\})}{N!} = \prod_i \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = \underbrace{\left( \prod_i \frac{1}{n_i!} \right)}_{\text{recompte sobre nivells}} \underbrace{\left( \prod_i g_i^{n_i} \right)}_{\text{ordenacions a cada nivell}}.$$

Aquest pes estadístic és el que s'ha de considerar si es vol aplicar l'estadística clàssica a sistemes de partícules indiscernibles o no localitzades. Això és el que, en cert sentit, es farà a la secció II.2 en justificar la relació (II.2.5). Veurem a l'exercici III.8.2 com l'efecte d'aquesta correcció es farà important en considerar, per exemple, les contribucions entròpiques translacionals dels gasos ideals.

## Exercicis de la secció I.6

1. Demostrar que les funcions d'ona  $\Psi^{FD}(1,2) = \phi_1(1)\phi_3(2) - \phi_3(1)\phi_1(2)$ ,  $\Psi_I^{BE}(1,2) = \phi_2(1)\phi_2(2)$  i  $\Psi_{II}^{BE}(1,2) = \phi_1(1)\phi_3(2) + \phi_1(2)\phi_3(1)$  que descriuen els sistemes formats pels dos fermions o els dos bosons dels exemples de la Taula I.6.1, presenten les condicions de simètrica enunciades en el text. Demostrar que la funció antisimètrica es pot expressar en forma de determinant i comentar perquè això és així.

Només cal veure que cada funció d'ona manté o canvia de signe en fer el bescanvi de les coordenades de cada partícula. Per la funció antisimètrica de l'estadística de Fermi-Dirac escrivim

$$\Psi^{FD}(2,1) = \phi_1(2)\phi_3(1) - \phi_3(2)\phi_1(1) = -[\phi_1(1)\phi_3(2) - \phi_3(1)\phi_1(2)] = -\Psi^{FD}(1,2).$$

L'expressió de la funció original en forma de determinant és

$$\Psi^{FD}(1,2) = \phi_1(1)\phi_3(2) - \phi_3(1)\phi_1(2) = \begin{vmatrix} \phi_1(1) & \phi_3(2) \\ \phi_3(1) & \phi_1(2) \end{vmatrix}.$$

Aquesta expressió és possible pel fet que la condició de canvi de signe associada al bescanvi de les coordenades de dues partícules qualssevol es tradueix, de forma automàtica en l'expressió determinantal, en un canvi de signe de la funció. És ben conegut que els bescanvis de fileres o columnes d'un determinant generen canvis en el seu signe.

Pel que respecta a les funcions simètriques de l'estadística de Bose-Einstein obtenim:

$$\Psi_I^{BE}(2,1) = \phi_2(2)\phi_2(1) = \phi_2(1)\phi_2(2) = \Psi_I^{BE}(1,2)$$

i

$$\Psi_{II}^{BE}(2,1) = \phi_1(2)\phi_3(1) + \phi_1(1)\phi_3(2) = \phi_1(1)\phi_3(2) + \phi_1(2)\phi_3(1) = \Psi_{II}^{BE}(1,2).$$

2. Deducir l'expressió de la població dels nivells de la distribució dominant en una estadística de Fermi-Dirac a partir de l'expressió el pes corresponent. Es recomana seguir el mateix procediment del problema I.5.2.

A partir de l'expressió del pes estadístic i aplicant logaritmes en resulta

$$\ln W = \sum_i \{ \ln(g_i!) - \ln(n_i!) - \ln[(g_i - n_i)!] \}.$$

Emprant l'aproximació d'Stirling i simplificant termes:

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)].$$

És el moment d'aplicar el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange. Cal derivar una funció augmentada  $F$  respecte un terme genèric  $n_k$ :

$$0 = \frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \ln W + \alpha \left[ N - \sum_i n_i \right] + \beta \left[ E - \sum_i n_i E_i \right] \right).$$

L'índex  $k$  està associat a un nivell. La seva degeneració és precisament  $g_k$  i la seva energia  $E_k$ . Llavors

$$0 = -\ln n_k + \ln(g_k - n_k) - \alpha - \beta E_k.$$

Aïllant,  $\ln \frac{g_k - n_k}{n_k} = \alpha + \beta E_k$  d'on  $\frac{g_k - n_k}{n_k} = \frac{g_k}{n_k} - 1 = e^{\alpha + \beta E_k}$  i,

finalment,

$$n_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta E_k} + 1}.$$

**3.** Efectuar el càlcul equivalent al del problema anterior, però ara en relació a l'estadística de Bose-Einstein. Considerar que la població de cada nivell és molt més gran que la unitat, és a dir, que  $n_i \gg 1$ .

Prenem logaritmes neperians a banda i banda de l'expressió del pes estadístic escaient:

$$\ln W = \sum_i \{ \ln[(g_i + n_i)!] - \ln(n_i!) - \ln[(g_i - 1)!] \},$$

on, atesa la indicació de l'enunciat, s'ha aproximat  $n_i - 1$  a  $n_i$ .

Aplicant l'aproximació d'Stirling queda:

$$\ln W = \sum_i [(g_i + n_i) \ln(g_i + n_i) - n_i \ln n_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) - 1].$$

La derivada que ara es planteja és:

$$0 = \frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial}{\partial n_k} \left( \ln W + \alpha \left[ N - \sum_i n_i \right] + \beta \left[ E - \sum_i n_i E_i \right] \right)$$

i

$$0 = \ln(g_k + n_k) - \ln n_k - \alpha - \beta E_k .$$

Isolant,

$$\ln \frac{g_k + n_k}{n_k} = \alpha + \beta E_k$$

d'on

$$\frac{g_k + n_k}{n_k} = \frac{g_k}{n_k} + 1 = e^{\alpha + \beta E_k}$$

i obtenim el resultat final:

$$n_k = \frac{g_k}{e^{\alpha + \beta E_k} - 1} .$$

4. Considerar un sistema de 3 partícules sotmès a la restricció que l'energia total ha de ser igual a 2 unitats arbitràries. Les energies dels nivells són les mateixes que apareixen a la Taula I.6.1, cada nivell, però, està doblement degenerat. Construir taules semblants a la I.6.1 que mostrin quins són tots els microestats compatibles amb les restriccions del sistema. Considerar els resultats per a cadascuna de les tres estadístiques. Comprovar per a cada cas que la fórmula del corresponent pes estadístic indica quants microestats formen cada distribució.

En el context de l'estadística de Maxwell-Boltzmann hi ha dues distribucions compatibles amb les condicions del problema. En la primera, per aconseguir l'energia total igual a 2 unitats es posa una partícula a l'estat basal i les altres dues al primer estat excitat. Denotem aquesta distribució com  $\{n_i\} = \{1, 2, 0\}$ . L'aplicació de la fórmula del pes estadístic permet comprovar que hi ha

$$W^{MB}(\{1, 2, 0\}, \{2, 2, 2\}) = 3! \prod_{i=1}^3 \frac{g_i^{n_i}}{n_i!} = 3! \frac{2^1}{1!} \frac{2^2}{2!} \frac{2^0}{0!} = 24$$

microestats possibles. La Taula I.6.3 els mostra esquemàticament.

La segona distribució en l'estadística de Maxwell-Boltzmann consisteix en repartir dos partícules a l'estat basal i una tercera a l'estat de més alta energia. Atès que les poblacions  $\{2,0,1\}$  són una permutació del cas anterior  $\{1,2,0\}$  i que les degeneracions es mantenen, el càlcul formal del pes es igual al del cas anterior. La representació dels microestats és la mateixa que la de la Taula I.6.3 però bescanviant escaientment la posició dels nivells.

Pel que respecta a l'estadística de Fermi-Dirac, els tipus de distribucions són les mateixes que en el cas anterior. La diferència fonamental la trobem en dos aspectes: per una part, ara les partícules són indistingibles (ja no podem etiquetar-les com a partícula 1, 2 o 3) i, per l'altra, atès que cada estat pot estar ocupat com a màxim per una sola partícula, la degeneració dels nivells que acullen a dues partícules ha de ser, almenys, igual a 2. La Taula I.6.4 que segueix mostra els

$$W^{FD}(\{1,2,0\}, \{2,2,2\}) = \prod_{i=1}^3 \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} = \frac{2!}{1!(2-1)!} \frac{2!}{2!(2-2)!} \frac{2!}{0!(2-0)!} = 2$$

microestats possibles compatibles amb la primera distribució:

Nivells	Energia $\epsilon_j$	Microestats			
3	2				
2	1	○	○	○	○
1	0	○			○

**Taula I.6.4.** Els 2 microestats associats a la distribució  $\{n_i\}=\{1,2,0\}$  amb degeneracions igual a  $\{g_i\}=\{2,2,2\}$  i en una estadística de Fermi-Dirac. En relació al significat de la coloració de els caselles, s'apliquen els mateixos criteris que en el cas de la Taula I.6.3.

Pel cas de la distribució  $\{2,0,1\}$  s'obtenen resultats similars.

En considerar l'estadística de Bose-Einstein cada estat pot inquirir qualsevol nombre de partícules. La primera distribució presenta

$$W^{BE}(\{1,2,0\}, \{2,2,2\}) = \prod_{i=1}^3 \frac{(g_i + n_i - 1)!}{n_i!(g_i - 1)!} = \frac{2!}{1!!!} \frac{3!}{2!!!} \frac{1!}{0!!!} = 6$$

microestats, els quals es representen a la Taula I.6.5. Els resultats atribuïbles a la segona distribució són similars.

Nivells	Energia $\varepsilon_i$	Microestats					
		1	2	3	2	1	0
3	2						
2	1	①	②	③	②	③	①
1	0	③	③	③	①	①	②

Nivells	Energia $\varepsilon_i$	Microestats					
		1	2	3	2	1	0
3	2						
2	1	①	①	②	②	③	①
1	0	③	③	③	①	①	②

**Taula I.6.3.** En relació a l'estadística de Maxwell-Boltzmann, es mostren els 24 microestats associats a la distribució  $\{n_i\} = \{1,2,0\}$  amb degeneracions igual a  $\{g_i\} = \{2,2,2\}$  per al sistema de tres partícules plantejat en el problema 4. Cada alternació de color representa un microestat i cadascuna de les dues columnes que aglutina un bloc colorejat representa un estat del nivell. El nombre de microestats és relativament gran degut a la característica de discernibilitat de les partícules. Primer s'han especificat els microestats on cada estat acull a una partícula, en el segon bloc es mostren complexions on un estat pot acollir a més d'una partícula.

Nivell	Energia $\varepsilon_i$	Microestats					
		1	2	3	2	1	0
3	2						
2	1	○	○	○	○	○	○
1	0	○	○	○	○	○	○

**Taula I.6.5.** Els 6 microestats associats a la distribució  $\{n_i\} = \{1,2,0\}$  amb degeneracions igual a  $\{g_i\} = \{2,2,2\}$  en una estadística de Bose-Einstein. En relació al significat de la coloració de les caselles, s'apliquen els mateixos criteris que en el cas de la Taula I.6.3.

5. En el marc de la teoria de bandes dels sòlids metàl·lics, els electrons poblen els orbitals de més baixa energia. Atès que els electrons són fermions, no es poden ubicar tots a l'estat basal i s'emplenen tota una colla d'orbitals formant així l'anomenada *banda de valència*. L'estadística que cal aplicar és la de Fermi-Dirac i en aquest context l'expressió de la probabilitat d'ocupació de cada estat és

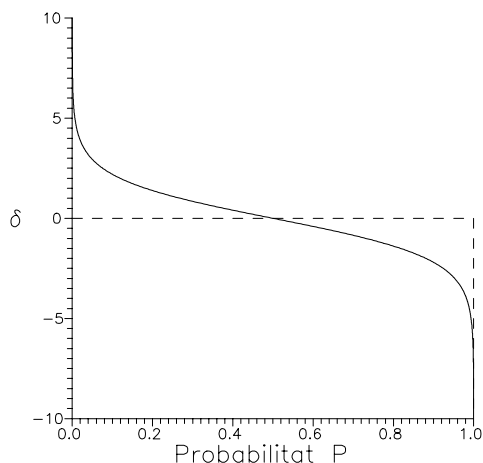
$$P(E, T; E_F) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}.$$

En aquesta fórmula,  $E_F$  té unitats d'energia i defineix l'anomenat *nivell de Fermi*.  $E$  representa l'energia de cada orbital i en la teoria de bandes es tracta com una variable contínua. Analitzar el comportament d'aquesta funció en el cas que la temperatura absoluta sigui zero i quan sigui positiva. Donar una interpretació física del nivell de Fermi en cada cas. Comentar en quines condicions l'estadística es pot aproximar a la de Maxwell-Boltzmann.

En el cas que la temperatura sigui de zero Kelvin, una vegada calculat el límit, la funció probabilitat esdevé igual a

$$P(E, 0; E_F) = \lim_{T \rightarrow 0} P(E, T; E_F) = \begin{cases} 0 & \text{si } E > E_F \\ 1/2 & \text{si } E = E_F \\ 1 & \text{si } E < E_F \end{cases}$$

Aquesta funció esglaonada es representa a la Gràfica I.6.1 (es tracta de la línia discontinua) on s'ha definit la variable adimensional  $\delta = (E - E_F)/kT$ :



**Gràfica I.6.1.** Representació de la probabilitat d'ocupació dels orbitals en relació a la seva energia. S'ha definit la variable adimensional  $\delta = (E - E_F)/kT$ .

De fet, a zero Kelvin, el nivell de Fermi determina l'orbital molecular ocupat de més baixa energia (orbital HOMO). En general, es pot definir el nivell de Fermi com aquella energia que ha de tenir un orbital per tal que la seva probabilitat d'ocupació sigui igual a  $1/2$ . Aquesta definició, però, té més sentit en parlar de la distribució quan la temperatura no és nul·la.

Si es defineix la temperatura de Fermi com el quocient  $T_F = E_F/k$ , en el límit de baixes temperatures (aproximació al comportament descrit per la funció esglaonada), es pot demostrar que la capacitat calorífica electrònica del metall és igual a

$$C_V^{elec} = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_F}.$$

Així es prediu una capacitat calorífica de l'ordre de  $10^{-3} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , la qual es pot observar experimentalment en molts metalls.

Quan la temperatura és positiva,  $T > 0$ , la funció de distribució permet veure com hi ha una certa probabilitat que electrons de la banda de valència es promocionin a la banda de conducció (en aquest exemple estem tractant els materials conductors, és a dir, aquells en què les dues bandes són contigües, però l'estadística també es pot aplicar en altres casos com, per exemple, els semiconductors). A la Gràfica 1.6.1 s'ha representat una línia contínua que representa el que acabem de comentar. En aquest cas es demostra clarament que el nivell de Fermi coincideix amb l'energia de l'orbital que té una probabilitat de  $1/2$  de ser ocupat:

$$P(E_F, T; E_F) = \frac{1}{e^{(E_F - E_F)/kT} + 1} = \frac{1}{e^{0/kT} + 1} = \frac{1}{1 + 1} = \frac{1}{2}.$$

En realitat, però, el nivell de fermi és un paràmetre que, a part de dependre del material tractat, canvia molt lleugerament amb la temperatura.

En el cas de plantejar els càlculs quan la temperatura no és nul·la, si l'energia  $E$  de l'orbital està força unitats  $kT$  per sobre del nivell de Fermi, el terme exponencial de la funció de distribució predomina respecte a la unitat que cal sumar-li. És a dir, quan el paràmetre  $\delta$  es fa prou gran i positiu, es pot fer l'aproximació

$$P(E, T; E_F) = \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT} + 1} \approx \frac{1}{e^{(E - E_F)/kT}} = e^{-(E - E_F)/kT}$$

i considerar que la distribució és la mateixa que la de Boltzmann. Això és el mateix que suposar que, quan la variable  $\delta$  és gran, és a dir, a l'esquerra de la Gràfica 1.6.1, allà la corba contínua té un comportament similar al d'una exponencial.

En aquest exemple, el principal efecte visible de la distribució de Fermi-Dirac en relació a la clàssica el trobem en el fet que, atesa la naturalesa dels fermions, per sota el nivell de Fermi sempre hi ha un gran nombre d'orbitals ocupats (veure la Gràfica I.6.1). En canvi, si el model seguís la distribució de Maxwell-Boltzmann, la tendència natural, i sobretot a baixes temperatures, seria la d'ocupar un sol orbital, el basal.

El 1928 Sommerfeld fora el primer en aplicar l'estadística de Fermi-Dirac a aquest tipus de sistemes. Això va permetre explicar molts fenòmens que no es descrivien bé en aplicar l'estadística clàssica, que era coneguda des de feia molt més temps.

## **Part II: Càlcul de les funcions de partició**

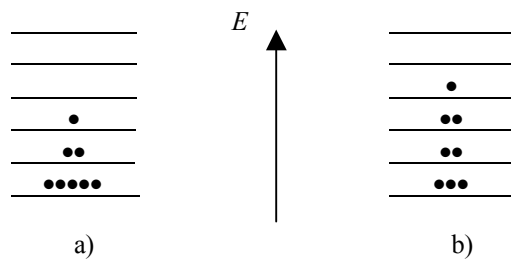
Hem vist a la secció I.5 que la funció de partició canònica sorgeix de forma espontània en el moment de desenvolupar l'estadística de Maxwell-Boltzmann. Ens caldrà saber avaluar aquesta funció per estudiar diversos sistemes. Aquesta segona part del text està dedicada a aprendre a efectuar el seu càlcul. Això ens permetrà, a la tercera part del llibre, considerar aplicacions a sistemes químics.

## II.1 La funció de partició canònica

A la definició de la funció de partició canònica (I.5.5), el sumatori s'estén per tots els estats quàntics que pot assolir cada membre del col·lectiu. S'ha de tenir present que aquesta suma no té en compte per a res les possibles ocupacions de cada estat. La funció de partició es calcula una vegada es coneix la temperatura i l'espectre d'energies que presenta el sistema que s'estudia. A posteriori, a partir d'aquesta informació es pot avaluar quina és la probabilitat d'ocupació de cada estat. Finalment, si es disposa d'una població de membres d'un col·lectiu o de partícules, es pot calcular quants d'aquests elements es troben a cada estat.

La funció de partició s'anomena en un principi **suma d'estats**<sup>1</sup> perquè s'obté en fer el sumatori per a tots els estats essencialment diferents i accessibles que presenta el sistema en estudi.

Tal i com hem descrit els membres dels col·lectius, els estats quàntics als que ara fem referència són els propis de sistemes macroscòpics. Aquests sistemes es tractaran com a ideals. Veurem que, en aquest cas, podem identificar els estats dels membres a partir de les estructures quàntiques translacionals, rotacionals, vibracionals, electròniques i nuclears de les partícules que els formen.



**Figura II.1.1.** Models senzills de representació de la població d'estats quàntics d'un gas per part de les partícules que els formen. L'escala d'energies augmenta verticalment de baix a dalt. Les distribucions de població són sensibles a la temperatura, tal i com indica la llei de distribució de Boltzmann. Si a) i b) representen estats d'equilibri termodinàmic del mateix sistema, la segona opció està associada a una temperatura major que la primera.

En Termodinàmica Estadística el concepte de temperatura està lligat al de la distribució dels sistemes al llarg dels diversos estats energètics. A tall d'exemple, suposem una entitat física microscòpica, una molècula<sup>2</sup>, que pot presentar varis estats de diferent

<sup>1</sup> O bé *suma sobre els estats*, traducció de la paraula alemanya *Zustandsum*, *Zustandsumme* o *Zustandssumme*, tal i com en deien Planck, Boltzmann o Schrödinger. Aquesta circumstància fa que, en molts llibres de text, la funció de partició es simbolitzi amb la lletra *Z*. Fowler utilitzava l'expressió acceptada actualment de *funció de partició*.

<sup>2</sup> Aquest és un exemple d'aproximació del segon criteri descrit a la secció I.4. Ja es va comentar

energia. Si es disposa de diferents molècules formant un sistema (per exemple un gas) al que se li pot associar una temperatura  $T$ , hi ha una tendència quantitativa al fet que les molècules assoleixin, *estadísticament*, estats de major o menor energia en funció de si la temperatura és major o menor, respectivament. Aquesta noció està representada a la Figura II.1.1. Allà es representa un hipotètic gas constituït per 8 molècules (o mols), cadascuna de les quals pot trobar-se en un de 6 estats quàntics. Tant en la situació a) com a la b) les molècules s'han repartit seguint una determinada distribució. En el primer cas s'ocupen preferentment estats de baixa energia mentre que en el segon la mitjana energètica del sistema ha augmentat respecte el primer. Aquest fet està en correspondència amb el comportament dels sistemes reals quan es troben a baixa o alta temperatura, respectivament. La distribució de Boltzmann sempre ens assegura que, en condicions d'equilibri, la població trobada al llarg dels diferents estats té el comportament d'una funció exponencial (veure la Gràfica II.1.1).

La funció de partició és un indicador de *quants* estats energètics del sistema en estudi són accessibles, en mesura la seva accessibilitat per part de les partícules o membres d'un col·lectiu. Aquesta és la interpretació genèrica que es dona a aquesta funció. Aquesta mesura de l'accessibilitat és funció de la temperatura  $T$  del sistema. Per exemple, podem plantejar-nos quin és el valor de la funció de partició associada a un sistema descrit a través d'un nombre infinit d'estats energèticament equiespaiats una quantitat  $\epsilon$ . Un exemple d'això ho constitueix un oscil·lador harmònic (apèndix E). Si prenem l'estat fonamental com el zero d'energies, l'espectre energètic és  $\{E_i\}=\{0,\epsilon,2\epsilon,3\epsilon,\dots\}$ , i es pot calcular fàcilment la funció de partició:

$$Q = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta E_i} = 1 + e^{-\frac{\epsilon}{kT}} + e^{-\frac{2\epsilon}{kT}} + \dots$$

com la suma<sup>3</sup> de termes d'una sèrie geomètrica amb el primer terme igual a 1 i raó  $e^{-\epsilon/kT}$ . La suma en qüestió val (veure apèndix D)

$$Q = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon}{kT}}}.$$

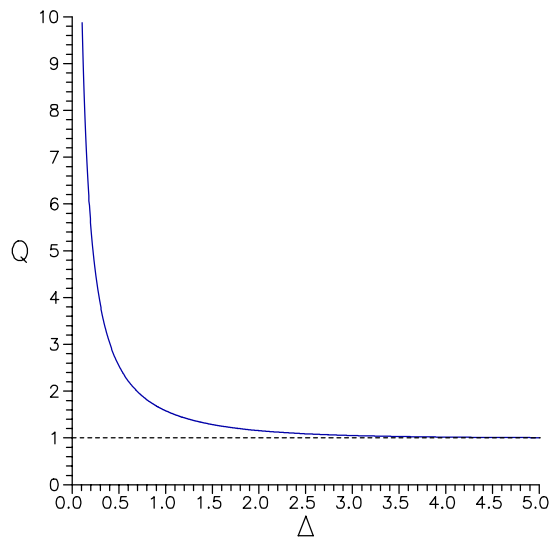
A la Gràfica II.1.1 es representa la variació del valor de la funció de partició en funció del terme adimensional

$$\Delta = \Delta(\epsilon, T) = \frac{\epsilon}{kT},$$

allà que aquest tipus d'aproximació és útil en el moment de posar exemples clarificadors. I això és més interessant en el moment de considerar exemples químics. Les explicacions, però, sempre són generalitzables i aplicables a sistemes termodinàmics macroscòpics de tal manera que el membre del col·lectiu esdevé novament macroscòpic.

<sup>3</sup> S'ha emprat un sumatori que atorga el zero com a primer valor de l'índex. Això és arbitrari. En altres llocs es podrà llegir que el primer valor de l'índex és 1... o qualsevol altre número.

és a dir, l'energia del sistema en unitats de  $kT$ . Es pot apreciar que, quan el valor de  $\Delta$  augmenta (si augmenta la diferència energètica  $\varepsilon$  o bé si disminueix la temperatura  $T$ ), la funció de partició pren el valor límit de 1. Així la funció de partició ens indica que, en aquestes condicions, pràcticament només un estat és assolible, l'**estat basal**, o el de més baixa energia. Per altra banda, quan els estats estan molt propers en l'escala energètica (valor de  $\varepsilon$  molt petit) o, equivalentment, si es treballa a una temperatura molt alta, el paràmetre  $\Delta$  es fa petit i molts estats esdevenen accessibles. Això es correspon amb el fet que, en aquestes circumstàncies, la funció de partició pren valors grans.

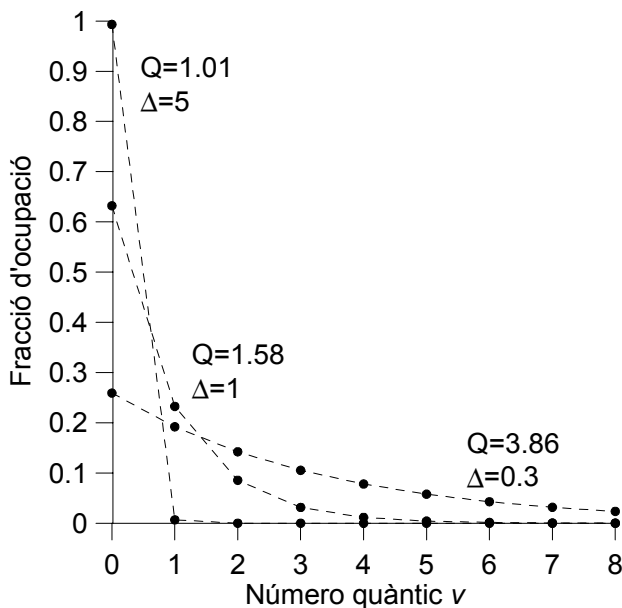


**Gràfica II.1.1.** Variació del valor numèric de la funció de partició d'un oscil·lador harmònic ideal enfront del paràmetre  $\Delta$  definit en el text.

Així doncs, parlar de separacions energètiques grans o petites entre estats s'ha de fer sempre en relació a la temperatura del sistema. No es pot parlar de separacions energètiques entre estats quàntics en termes absoluts. El que acabem de dir es pot il·lustrar a través de la Gràfica II.1.2. Allà s'han representat les fraccions d'ocupació per cada estat quàntic d'un oscil·lador harmònic (els quals identifiquem amb el corresponent número quàntic  $\nu$ ) en funció del quocient  $\Delta$ . S'han representat les diferents ocupacions per a tres valors de  $\Delta$ : 0.3, 1 i 5, que originen, de forma respectiva, un valor de la funció de partició igual a 3.86, 1.58 i 1.01. S'aprecia que, quan el valor de  $\Delta$  és gran, és a dir, quan els estats energètics superiors al basal es fan més inaccessibles, la població bàsicament es concentra en l'estat basal (nombre quàntic  $\nu=0$ ) i el valor de la funció de partició s'atansa a 1 (un sol estat assolible). Per altra banda, quan el valor de  $\Delta$  és petit, el que succeeix és que la temperatura és prou elevada com perquè diversos estats es facin accessibles. Llavors, el valor de la funció de partició es fa gran indicant que, globalment, hi ha força estats assolibles. Els dos casos que s'acaben de comentar,

es poden reproduir en un mateix sistema termodinàmic, això ens indica que la temperatura actua com una mena d'agent modulador respecte a la separació energètica *efectiva* que hi ha entre els diversos estats.

La funció  $Q$  s'anomena *de partició* perquè indica com estan repartides o particionades les partícules o sistemes (o, en general, els membres del col·lectiu) al llarg dels seus estats energètics.



**Gràfica II.1.2.** Fraccions d'ocupació per a cada estat energètic (identificat amb el número quàntic  $\nu$ ) d'un oscil·lador harmònic. Es mostren tres possibilitats en funció del valor del paràmetre  $\Delta$  definit en el text.

Una altra interpretació numèrica i més directa per a la funció de partició la podem extreure del significat de la probabilitat d'ocupació per un estat  $i$  de l'expressió (I.5.6). Si es calcula aquesta probabilitat per un sistema on l'energia de l'estat basal és zero (o es defineix com a tal), s'obté

$$e^{-\beta E_0} = e^{-0} = 1$$

i, atès que la probabilitat d'ocupació d'aquest estat és

$$p_0 = \frac{n_0}{N},$$

de la relació (I.5.7) se n'obté que

$$p_0 = \frac{e^{-\beta E_0}}{Q} = \frac{1}{Q}, \quad (\text{II.1.1})$$

i, en conseqüència,

$$Q = \frac{1}{p_0} = \frac{N}{n_0}.$$

Aquesta expressió ens diu que la funció de partició és la relació entre el nombre total de sistemes respecte als que ocupen l'estat basal. Quan la funció de partició assoleix valors petits, tendint a la unitat, ens indica que pràcticament tota la població està ocupant l'estat basal. Per l'altra banda, quan la funció de partició prengui valors grans, això voldrà dir que hi ha pocs sistemes ocupant l'estat basal i, en conseqüència, n'hi ha una majoria que ocupen estats excitats. Cal remarcar que aquests tipus d'interpretacions només es poden fer quan, ja sigui de forma real o formal, l'energia de l'estat basal sigui nul·la<sup>4</sup>.

Per altra part, de les relacions (I.5.4) i (I.5.5) se'n dedueix que el terme  $e^\alpha$  que apareix a la secció I.5 és

$$e^\alpha = \frac{N}{Q}.$$

Així podem considerar que aquest terme és un indicador de la població mitjana per a cada estat assolible.

A la secció I.5 es remarcava que la validesa de la distribució de Boltzmann va precedida per un requisit: que hi hagi molts més estats accessibles que membres del col·lectiu. Atès el significat de la funció de partició, aquesta condició es pot expressar matemàticament exigint el compliment de la relació

$$\frac{Q}{N} = e^{-\alpha} \gg 1.$$

En el còmput de la funció de partició sempre considerarem tots els estats que, quànticament, estan definits pel sistema. Assumirem que tots aquests estats *són potencialment accessibles*. En aquest cas estem acceptant l'anomenada **hipòtesi ergòdica**: si el sistema es troba en un estat, i se'l deixa evolucionar un temps prou gran, pot arribar a assolir-ne qualsevol altre. Si per alguna raó hi haguessin estats prohibits per restriccions a les que pogués estar sotmès el sistema en estudi, les energies d'aquests estats no s'haurien de comptabilitzar a la funció de partició (veure la secció II.9).

---

<sup>4</sup> Més endavant veurem com molts resultats de la Termodinàmica Estadística són invariants respecte al fet de si l'estat basal es pren com a origen d'energies o no.

## Exercicis de la secció II.1

1. Considerar un sistema que només presenta dos estats no degenerats separats una distància energètica  $\varepsilon$  tot assignant a l'estat basal el valor zero d'energies. Determinar quina és la temperatura formal del sistema si:

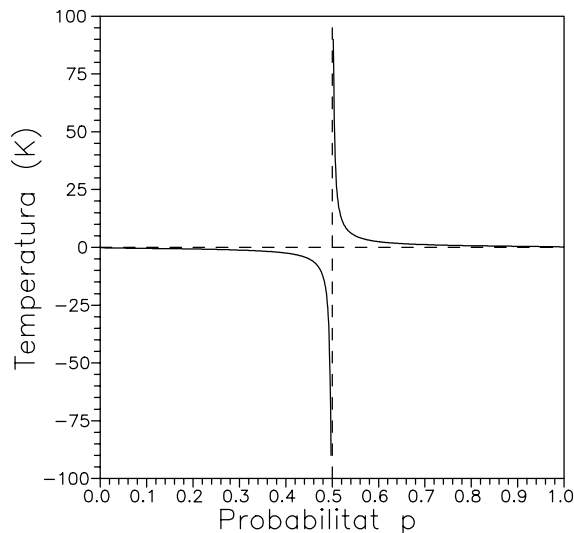
- el nivell basal està totalment ocupat.
- ambdós nivells estan igualment poblats.
- el nivell superior està més poblat que l'inferior.
- el nivell superior acumula tota la població.

Podem referir el resultat a la probabilitat  $p$  d'ocupació del nivell fonamental. Si a aquest nivell li associem una energia zero, aquesta probabilitat ve donada per

$$\text{l'expressió (II.1.1): } p = \frac{1}{Q} = \frac{1}{e^{-0/kT} + e^{-\varepsilon/kT}} = \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon/kT}}.$$

D'aquí en podem aïllar la temperatura  $T$  com a variable dependent de la probabilitat  $p$ :

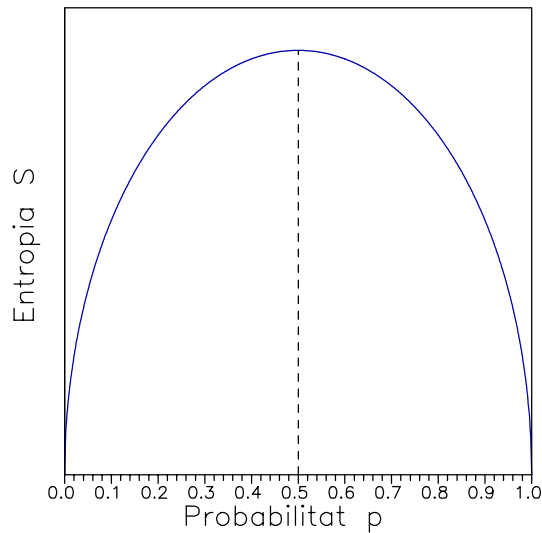
$$T = \frac{-\varepsilon}{k \ln\left(\frac{1}{p} - 1\right)}.$$



**Gràfica II.1.3.** Representació gràfica de la funció temperatura en relació a la probabilitat d'ocupació  $p$  definida en aquest problema.

A la Gràfica II.1.3 s'ha fet una representació d'aquesta funció pel cas on  $\epsilon/k=1K$ . La seva interpretació permet contestar les preguntes sense necessitat d'efectuar el càlcul de límits:

- a) Quan el nivell basal està totalment ocupat  $p=1$  i la temperatura és 0 K. En aquesta situació, i segons el Tercer Principi de la Termodinàmica, l'entropia del sistema esdevé zero (veure la Gràfica II.1.4 en el punt on  $p=1$ ). A mesura que la temperatura creix, la probabilitat d'ocupació de l'estat superior també ho fa. En fer això ens movem en el rang de temperatures experimentals o espectroscòpiques.
- b) S'arriba a un cas particular quan ambdós nivells estan igualment poblats ( $p=1/2$ ). En aquest moment la temperatura formal és infinita i l'entropia del sistema és màxima (veure les gràfiques). En aquest cas els dos nivells es comporten com a degenerats; però si el paràmetre  $\epsilon$  no és nul només podem aconseguir aquest efecte formal de degeneració submergint el sistema en un medi termostàtic de temperatura immensament elevada. Llavors la separació *efectiva* entre nivells es fa negligible.
- c) En el cas que es tractin sistemes especials amb un número de nivells finits com, per exemple, els làsers, màsers, sistemes d'spins nuclears o electrònics amb aplicació de camps magnètics, ... es pot aconseguir el que s'anomena la **inversió de la població**: es pobla majoritàriament l'estat superior i, llavors, la probabilitat d'ocupació de l'estat inferior es  $p < 1/2$ . Veiem a la Gràfica II.1.3 que, quan el nivell superior està més poblat que l'inferior, la temperatura absoluta formal és ... negativa! Al llarg de tot el rang de probabilitats on l'estat superior està més poblat, la temperatura és formalment negativa i tendeix cap a zero (per sota, per l'esquerra del punt 0, o "per la porta del darrera", tal i com diu algun autor) a mesura que la probabilitat d'ocupació de l'estat basal també ho fa. Això indica que un sistema amb temperatura negativa està més "calent" que qualsevol altra a temperatura positiva. El rang complet de temperatures i ordenades de menor a major és  $(+0, +\infty) \cup (-\infty, -0)$ .
- d) El darrer cas el reproduïm quan el nivell superior acumula tota la població i la probabilitat d'ocupació de l'estat basal és  $p=0$ . La temperatura torna a ser zero (però s'hi ha arribat per sota!, passant per temperatures absolutes formalment negatives). L'entropia aquí torna a ser zero.



**Gràfica II.1.4.** Representació esquemàtica de la variació de l'entropia respecte la probabilitat  $p$  associada al model descrit en el text de l'exercici. L'invers del pendent canviat de signe de la recta tangent a la gràfica a cada punt es pot associar al concepte de temperatura formal del sistema.

Hem vist, doncs, que es pot travessar el límit del zero absolut de temperatura<sup>5</sup>, però el camí passa per arribar fins a temperatura infinita. En cap moment la Gràfica II.1.3 precedent presenta un tall a l'eix d'abscisses. És clar que aquests efectes estan condicionats pel tipus particular de sistema que s'estudiï. Alguns sistemes microscòpics, però, admeten la formulació que aquí es presenta. A la Gràfica II.1.4 es presenta un esquema de la variació de l'entropia en funció de la probabilitat  $p$ , definida més amunt. Es poden apreciar els dos casos extrems per  $p=0$  i  $p=1$  on  $S=0$  així com el cas on  $p=1/2$  i l'entropia  $S$  es fa màxima. Es pot associar el valor de la derivada (pendent de la recta tangent a cada punt) de la funció que es representa a la Gràfica II.1.4 com el negatiu de l'invers de la temperatura formal  $T$ .

En realitat, per obtenir una situació de temperatura formal negativa cal sempre disposar d'un nombre *finít* d'estats quàntics per poblar, de tal manera que es pugui aconseguir l'efecte d'inversió de la població. Si el nombre d'estats és infinit, la població de qualsevol estat serà sempre superior a la d'un altre de major energia i no es podrà invertir la població. En aquest darrer cas, el límit el trobem quan la temperatura es fa infinita i totes les poblacions s'igualen.

<sup>5</sup> La temperatura absoluta negativa només s'assoleix formalment. De fet, el sistema no es troba en un estat d'equilibri vertader i no és aplicable l'estadística de Maxwell-Boltzmann.

Una definició formal termodinàmica de la temperatura és

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P > 0,$$

la qual cosa demana, per exemple, que la funció energia interna,  $U$ , sigui monòtona creixent amb  $S$  i que l'espectre energètic no estigui degenerat. A la Gràfica II.1.4, per un sistema de partícules independents, la probabilitat d'ocupació de l'estat superior és proporcional a l'energia  $U$  dels sistema. Així, doncs, l'invers del pendent de la corba allà representada és la temperatura absoluta.

En tots els raonaments que s'han fet, però, cal tenir present que el concepte de temperatura només pot quedar ben definit en situacions d'equilibri termodinàmic.

En relació a l'origen d'aquestes qüestions es recomana llegir l'article de Jaime Wisniak "Negative Absolute Temperatures, a Novelty" al *Journal of Chemical Education*, 77(4), Abril 2000, plana 518 i les referències allà citades. Allà s'afirma que les temperatures extremes assolides fins ara han estat de  $2.8 \cdot 10^{-10} \text{K}$  i  $-7.5 \cdot 10^{-10} \text{K}$ .

**2.** Demostrar que la definició arbitrària d'un zero d'energies dels estats quàntics implica afegir una constant multiplicativa a la funció de partició.

Si  $\{\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots\}$  són les energies absolutes dels estats, la funció de partició s'escriu com  $Q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}$ . Si ara s'estableix un nou zero d'energies,

l'espectre energètic passa a ser  $\{\varepsilon_0 + \gamma, \varepsilon_1 + \gamma, \varepsilon_2 + \gamma, \dots\}$  i la nova funció de partició esdevé un múltiple de l'anterior:

$$Q' = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i + \gamma)} = \sum_i e^{-\beta \gamma} e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \gamma} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\beta \gamma} Q.$$

**3.** Considerar un sistema d'infinites *nivells* energètics. L'energia de cada nivell ve donat per la quantitat  $E_j = bJ(J+1)$ , on  $b$  és una constant i  $J$  és un número quàntic enter que pren els valors 0, 1, 2, 3, ... La degeneració de cada nivell és igual a  $2J+1$ . Representar gràficament quina és la fracció d'ocupació de cada *nivell* en funció del número quàntic  $J$ . Comparar el resultat amb el de la Gràfica II.1.2.

En aquest cas, la funció de partició (suma sobre els *estats*) serà igual a

$$Q = \underbrace{e^0}_{J=0, \text{ 1 terme}} + \underbrace{e^{a^2} + \dots + e^{a^2}}_{J=1, \text{ 3 termes}} + \underbrace{e^{a^6} + \dots + e^{a^6}}_{J=2, \text{ 5 termes}} + \dots$$

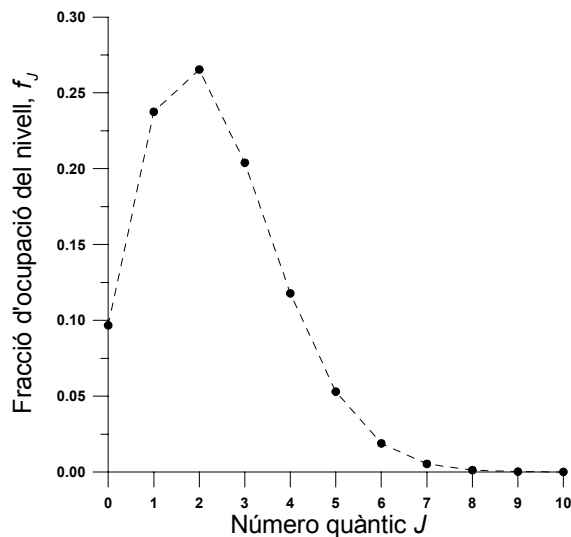
A l'expressió, se suma un terme per a cada estat. Els factors exponencials són iguals a  $-bJ(J+1)/kT$  i s'ha definit la constant  $a$  com  $-b/kT$ . Els termes es poden agrupar en blocs de  $2J+1$  elements, tants com la degeneració del corresponent nivell. El sumatori complet esdevé

$$Q = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{aJ(J+1)}.$$

La fracció d'ocupació de cada nivell és igual a

$$f_J = \frac{(2J+1)e^{aJ(J+1)}}{Q} = \frac{(2J+1)e^{aJ(J+1)}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{aJ(J+1)}}.$$

Amb l'ajut d'un petit programa d'ordinador, i emprant el valor numèric adimensional arbitrari  $a=-0.1$ , s'ha obtingut la representació que es mostra a la Gràfica II.1.5.



**Gràfica II.1.5.** Representació gràfica de la fracció d'ocupació per a cada nivell del sistema descrit en el problema 3.

---

La principal diferència que hi ha entre aquesta gràfica i la II.1.2 es troba en el fet que aquí s'observa un màxim. Aquest és un efecte de la degeneració de cada *nivell*. En realitat, la fracció d'ocupació de cada *estat* és tal que, en comparar-ne dos, sempre està més ocupat el de menor energia. A la Gràfica II.1.5 es pot apreciar com no té perquè succeir el mateix en parlar en termes de nivells.

## II.2 La funció de partició molecular

L'avaluació de la funció de partició canònica està supeditada a la natura de cada membre del col·lectiu i dels estats energètics que aquest presenta. Ara, de forma espontània, ens sorgeix una pregunta: com avaluar l'energia dels diferents estats quàntics de cada membre del col·lectiu canònic? Un exemple paradigmàtic consisteix en considerar que cada membre del col·lectiu canònic representa un sistema físic macroscòpic: un cristall, líquid, gas o mescla en equilibri. Per tant, cada membre podria arribar a estar constituït per un nombre molt gran de molècules,  $N$ . Estrictament parlant, per saber el conjunt de les energies dels estats possibles,  $\{E_i\}$ , que intervenen en el còmput de la funció de partició canònica,  $Q$ , s'hauria de resoldre, per a un membre del col·lectiu (els altres en són una còpia), una equació d'Schrödinger (apèndix E) que presenta un número de variables de l'ordre del nombre d'Avogadro<sup>1</sup>. En aquest cas hipotètic es trobarien totes les funcions d'ona dels estats del sistema així com les seves energies:

$$\hat{H} \Psi_i = E_i \Psi_i \quad ; \quad \forall i$$

on la funció d'ona depèn de  $N$  vectors de coordenades cartesianes moleculars:

$$\Psi_i = \Psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$$

i on, alhora, cada vector de coordenades  $\vec{r}_i$  té com a components les variables que descriuen la posició dels electrons i nuclis que formen cada molècula.

En general, és impossible resoldre exactament aquesta equació per al sistema que es planteja degut a que hi ha massa partícules i totes elles estan correlacionades a través de diversos i complicats potencials d'interacció. Per superar aquesta dificultat i poder fer un tractament adequat al nivell d'aquest text, usualment es recorre a l'anomenada **aproximació de les partícules independents**. En el context d'aquesta simplificació es considera que les molècules o àtoms d'un membre del col·lectiu no interaccionen entre elles. El mètode és aplicable sobretot a sistemes diluïts com, per exemple, un gas real enrarit. És per això que en el marc d'aquesta aproximació s'obtenen resultats comparables als experimentals quan s'estudien gasos a baixa densitat, els quals es comporten quasi idealment.

---

<sup>1</sup> L'equació d'Schrödinger de la totalitat del sistema és irresoluble en general, però això no priva que es pugin considerar conegudes (perquè existeixen!) les energies dels diferents estats quàntics. Per altra banda, entrariem en consideracions filosòfiques en plantejar si un sistema macroscòpic es pot descriure per una funció d'ona quàntica. La teoria és aplicable pel cas del gas ideal, atès que definim el sistema amb les propietats adequades.

En assumir l'aproximació de les partícules independents, en no haver-hi interaccions partícula-partícula, el hamiltonià de tot el sistema es desglossa en suma de hamiltonians independents, un per a cada partícula,  $k$ , del membre:

$$\hat{H} = \sum_{k=1}^N \hat{h}_k .$$

En aquest cas, la teoria quàntica afirma<sup>2</sup> (en base a la teoria matemàtica de l'àlgebra d'operadors) que es poden calcular les funcions i energies pròpies per a cada partícula del membre a través de la seva equació d'Schrödinger particular (veure apèndix E):

$$\hat{h}_k \psi_{i_k} = \varepsilon_{i_k} \psi_{i_k} \quad ; \quad \forall k \quad ; \quad \forall i_k ,$$

on l'índex  $k$  indica quina partícula es descriu quànticament i el conjunt d'índexs  $i_k$  identifica els seus estats. Aleshores, l'energia d'un membre del col·lectiu es pot obtenir sumant les energies que adopten totes i cadascuna de les partícules del membre (les quals estan numerades de 1 a  $N$ ):

$$E = E(\{i_k; \forall k = 1, N\}) = \sum_{k=1}^N \varepsilon_{i_k} . \quad (\text{II.2.1})$$

Aquí, la notació  $\{i_k; \forall k=1, N\}$  indica que cada partícula del membre del col·lectiu es troba en un estat quàntic concret especificat a través del valor que pren l'enter  $i_k$ .

Com a exemple del que s'acaba de dir, podem pensar en un membre format per 3 molècules iguals imaginant que cada molècula pot trobar-se en 4 estats quàntics diferents. Suposem que el conjunt de valors possibles pels índexs  $i_k$  és  $\{1,2,3,4\}$ . Una configuració possible pel sistema es dóna quan les molècules es troben en els estats 1, 2 i 2, respectivament. Podem representar això de la forma següent:

Molècula 1: **1**, 2, 3, 4 :  $k=1$ ,  $i_1=1$   
 Molècula 2: 1, **2**, 3, 4 :  $k=2$ ,  $i_2=2$   
 Molècula 3: 1, **2**, 3, 4 :  $k=3$ ,  $i_3=2$

on s'ha marcat en negreta l'estat que ocupa cada molècula dels 4 possibles. També s'han especificat els valors dels índexs  $k$  i  $i_k$ . Si les energies dels quatre estats són respectivament  $\{-8, -2, 0, 3\}$  (en unitats arbitràries), atès l'estat energètic que ocupa cada partícula, les seves energies són -8, -2 i -2, respectivament i l'energia total del membre del col·lectiu la obtenim per aplicació de l'equació (II.2.1):

---

<sup>2</sup> No entrem aquí en fer consideracions sobre altres propietats que ha de complir la funció d'ona si els sistemes tractats (en aquest cas partícules) són distingibles o indistingibles. S'aclareixen aquests conceptes a la secció I.6. Aquí se'n fa un tractament clàssic.

$$\begin{aligned}
 E &= E(\{i_k ; \forall k = 1, 3\}) = E(\{1, 2, 2\}) = \sum_{k=1}^3 \varepsilon_{i_k} \\
 &= \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \varepsilon_{i_3} = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_2 = -8 + (-2) + (-2) = -12.
 \end{aligned}$$

Veiem que, en l'aproximació de les partícules independents, en cap moment es fa referència als potencials d'atracció, repulsió o, en general, d'interacció entre les molècules. Aquest fet té una altra implicació que s'ha suposat implícita en el tractament de la formulació: els estats que una molècula pot assolir són independents<sup>3</sup> dels estats que assoleixen les altres. Els estats quàntics del membre del col·lectiu s'obtiniran, doncs, per combinació dels diferents estats que poden presentar totes i cadascuna de les partícules que formen el membre. Per tant, fer córrer l'índex del sumatori que apareix a la definició de la funció de partició  $Q$  és el mateix que fer-lo córrer per tots i cadascun dels índexs que podem associar a cada molècula. Això ho anotem simbòlicament així:

$$\{i\} = \{i_1\} \times \{i_2\} \times \dots \times \{i_N\},$$

és a dir, el conjunt d'índexs total  $\{i\}$  s'obté com a producte cartesià dels conjunts d'índexs propis de cada molècula. Aquest fet provoca l'aparició d'un nombre immens de degeneracions, sobretot quan totes les partícules són del mateix tipus.

Tot emprant la recepta (II.2.1), ara podem rescriure la funció de partició de la manera següent:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{i_1} \sum_{i_2} \dots \sum_{i_N} e^{-\beta(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})}.$$

És a dir, en l'aproximació de les partícules independents, és el mateix recórrer tots els estats quàntics que presenta el sistema macroscòpic (membre del col·lectiu) que recórrer la totalitat de les combinacions d'estats que presenten les partícules que el formen.

Les regles bàsiques de l'àlgebra dels sumatoris (veure exercici 3 de l'apèndix A) permeten escriure:

$$Q = Q(T, V, N) = \left( \sum_{i_1} e^{-\beta \varepsilon_{i_1}} \right) \left( \sum_{i_2} e^{-\beta \varepsilon_{i_2}} \right) \dots \left( \sum_{i_N} e^{-\beta \varepsilon_{i_N}} \right). \quad (\text{II.2.2})$$

Si totes les molècules són idèntiques, els termes que es multipliquen també ho són, llavors ens podem referir a un únic espectre molecular d'energies:

<sup>3</sup> Cal tenir present, però, que és possible fer una estadística gràcies al fet que hi ha un lligam que imposa una restricció al sistema termodinàmic col·lectiu canònic: la seva energia és constant. Això condiciona lleugerament la llibertat que té cada partícula en el moment d'ocupar un dels estats quàntics que té assolibles: només es podran ocupar estats quàntics d'alta energia a expenses que altres molècules n'ocupin de menys energètics, i viceversa.

$$\{\epsilon_{i_k}\} = \{\epsilon_i\} \quad ; \quad \forall k = 1, 2, \dots, N$$

i la funció de partició canònica s'expressa com

$$Q(T, V, N) = \left( \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \right)^N,$$

on l'índex  $i$  ara corre per tots els estats energètics de la molècula. En aquest moment definim l'anomenada **funció de partició molecular**:

$$q(T, V) = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (\text{II.2.3})$$

i la funció de partició canònica es pot expressar en funció d'ella:

$$Q(T, V, N) = q(T, V)^N. \quad (\text{II.2.4})$$

La funció de partició molecular és una funció de partició per partícula (d'aquí en prové el seu nom). La funció de partició  $q$  indica, *grosso modo*, quants estats són assolibles per part de cada molècula. Atesa una altra de les interpretacions donades a la secció precedent ( $q=N/n_0$ ), aquesta funció es pot prendre com una mesura de la capacitat "d'escapament" de l'estat basal que tenen les partícules.

L'equació (II.2.4) té una interpretació immediata. En disposar de  $N$  partícules i assumir que totes elles són independents entre si, el conjunt global d'estats assolibles per tot el sistema (membre del col·lectiu) s'obté efectuant l'exponenciació indicada a la relació (II.2.4). La simplificació és notable. Pensem, per exemple, en un sistema ideal format per 1000 partícules idèntiques localitzades i cadascuna d'elles amb un valor de  $q=10$ , atès que cada partícula pot accedir a 10 estats. El valor numèric de la funció de partició del sistema és  $Q=10^{1000}$ . Es tracta de un u seguit de 1000 zeros, una xifra realment astronòmica (i encara no ens acostem, ni de bon tros, als valors que realment pot prendre  $Q$ ). Tot i això, per descriure el sistema en fem prou especificant els 10 estats.

És clar que, en realitat, l'aproximació de les partícules independents no és aplicable gaire vegades (pensem per exemple en un gas real, un vapor, un líquid o un sòlid cristal·lí) i que una expressió més adequada per al càlcul de la funció de partició canònica podria ser del tipus

$$Q = \gamma q^N,$$

on  $\gamma$  és un paràmetre (generalment molt més petit que 1) que actua a tall de terme corrector mitjà. En el marc de la Termodinàmica Estadística, moltes de les investigacions punteres actuals estan relacionades amb el tractament de sistemes reals i de fases condensades.

L'equació (II.2.4) només és vàlida si el sistema a estudiar està format per molècules *distingibles* o *localitzades* que presentin el mateix espectre d'energies. A la pràctica, això vol dir que s'hauran de considerar molècules *idèntiques*. Aquesta funció s'aplicaria, per exemple, en l'estudi de cristalls ideals de substàncies pures, perquè cada àtom o molècula de la xarxa cristal·lina és distingible respecte els altres a través de les seves coordenades espacials<sup>4</sup>.

En el cas del tractament de molècules *indistingibles* o *no localitzades*, per exemple en l'estudi d'un gas<sup>5</sup>, s'arriba a la mateixa suma d'energia  $E_i$  encara que es permutin les posicions de les molècules. Per exemple

$$\begin{aligned} E_i &= \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_2} + \epsilon_{i_3} + \dots + \epsilon_{i_N} = \epsilon_{i_2} + \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_3} + \dots + \epsilon_{i_N} \\ &= \epsilon_{i_1} + \epsilon_{i_3} + \epsilon_{i_2} + \dots + \epsilon_{i_N} = \dots \end{aligned}$$

D'aquesta manera hem comptat massa estats a través de l'equació (II.2.2) en no considerar les possibles reordenacions dels termes que allà es multipliquen. Per partícules o sistemes indistingibles (o sistemes de *bosons* o *fermions*, veure la secció I.6) només caldria comptar una vegada cada configuració energètica. En altres, paraules, cada permutació representa el mateix *estat energètic del sistema* i aquest només ha d'aparèixer un sol cop en el sumatori de la funció de partició  $Q$ . Si bé aquest problema, vist de forma estricta, és un xic més complicat del que s'acaba de dir (veure l'exercici 6 i els texts de McQuarrie o Hill), heurísticament es pot argumentar que el nombre de diferents ordenacions de les partícules és aproximadament igual a  $N!$  (suposant que totes elles es troben en estats diferents)<sup>6</sup> i així caldrà incloure aquest factor a l'expressió final. Per aquest cas, una molt bona aproximació de la funció de partició serà:

<sup>4</sup> El mateix els succeeix als membres d'un col·lectiu: les seves posicions queden fixades a través d'un etiquetatge o numeració (veure, per exemple, la figura I.2.1). Es tracta també de sistemes localitzats distingibles.

<sup>5</sup> En realitat, el caràcter d'indistingibilitat l'aporten els estats quàntics translacionals (apèndix E). Els estats rotacionals, vibracionals, ... es troben localitzats en la pròpia molècula que els exhibeix.

<sup>6</sup> Aquesta condició està associada al fet que, per poder aplicar l'estadística de Maxwell-Boltzmann, cal disposar d'un nombre d'estats molt més gran que de partícules o sistemes. El terme  $N!$  també està relacionat amb l'anomenada estadística de Maxwell-Boltzmann corregida (veure la secció I.6).

$$Q(T, V, N) = \frac{q(T, V)^N}{N!} \quad . \quad (\text{II.2.5})$$

Aquesta expressió està relacionada amb l'estadística de Maxwell-Boltzmann corregida (secció I.6). El que fem en aquest desenvolupament, doncs, és tractar inicialment les partícules com entitats clàssiques (tal i com es fa amb els membres dels col·lectius) i ara al final considerem algunes correccions i exigim el compliment d'algunes restriccions (per exemple, que hi hagi més estats que partícules) per tal d'apropar la notació a la de les estadístiques quàntiques de la secció I.6.

En general, es pot deduir (veure el problema 3) que, per mescles de diferents tipus de partícules no interaccionants (per exemple espècies químiques diferents  $A, B, C, \dots$ ), la funció de partició canònica es calcula com

$$Q = Q_A Q_B Q_C \dots = q_A^{N_A} q_B^{N_B} q_C^{N_C} \dots, \quad (\text{II.2.6})$$

on eventualment es poden fer divisions pels factorials de  $N_A, N_B, N_C, \dots$  (nombres de cada tipus de molècula) si es tracta de partícules indistingibles. A la secció III.12 veurem com en alguns casos serà necessari avaluar la funció de partició anterior considerant un zero d'energies comú a totes les espècies.

Tant aquí com a les seccions I.5 i II.1 fem comentaris relatius al requisit que hi hagi molts més estats accessibles que membres del col·lectiu per tal que la distribució de Boltzmann sigui aplicable. En el context molecular o atòmic, aquesta relació es tradueix en el fet que s'ha de complir, per a cada grup de molècules de la mateixa espècie, que

$$\frac{q}{N} \gg 1.$$

A aquest quocient se l'anomena **relació de dilució estadística**.

## Exercicis de la secció II.2

1. Demostrar que l'aplicació de l'aproximació d'Stirling a l'equació (II.2.5) ens porta al resultat:  $Q = \left(\frac{qe}{N}\right)^N$  on  $e$  representa la base dels logaritmes neperians.

Aquesta expressió s'obté directament si s'aplica el resultat del problema 1 de l'apèndix I.

2. Escriure l'expressió de la funció de partició d'un sistema físic microscòpic que pot assolir tres estats diferents amb energies  $\{0, \varepsilon, \varepsilon\}$  repartits en dos nivells. Tot seguit, obtenir la funció de partició d'un membre del col·lectiu format pel número d'Avogadro d'aquests sistemes. Aplicar l'aproximació de les partícules independents.

La presència del nivell degenerat permet escriure el resultat en funció de la seva degeneració:

$$q = e^{-0/kT} + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-\varepsilon/kT} = 1 + 2e^{-\varepsilon/kT}.$$

Pel que respecta a la funció de partició del membre del col·lectiu i atesa l'aproximació que se'ns permet aplicar, només cal efectuar una potenciació:

$$Q = q^{N_A} = \left(1 + 2e^{-\varepsilon/kT}\right)^{N_A}.$$

3. Demostrar la relació (II.2.6).

Podem fer la demostració per a dos espècies  $A$  i  $B$  que presenten  $N_A$  i  $N_B$  molècules a cada membre del col·lectiu canònic. En el sí del membre del col·lectiu podem definir les energies dels estats quàntics ocupats per molècules de cada classe  $X$ :

$$E^X = \sum_{k=1}^{N_X} \varepsilon_{i_k}^X \quad ; \quad X = A, B.$$

Aquesta darrera definició origina dues expressions que són formes particulars de (II.2.1). Les diferents formes,  $E_b$ , que pot presentar l'energia de cada estat del col·lectiu seran:

$$E_i = E_{i_A}^A + E_{i_B}^B,$$

amb el ben entès que els diversos estats que pot presentar el membre, o sia el conjunt d'estats etiquetats amb l'índex  $i$ , vindran donats per la combinació de tots els estats que puguin generar les molècules de la classe  $A$  (els estats  $i_A$ ) combinats amb tots els originats per l'altre tipus de molècules ( $i_B$ ). Tal i com hem fet en el text, denotem això simbòlicament com

$$\{i\} = \{i_A\} \times \{i_B\}.$$

Aquest resultat és vàlid si és aplicable l'aproximació de les partícules independents. En cas contrari, el fet que unes partícules ocupessin uns estats quàntics determinaria que les altres en poguessin ocupar amb més o menys preferència uns altres. No hi hauria una independència total. Acceptant les condicions de l'aproximació, les energies dels estats del membre del col·lectiu vindran donades per les mateixes combinacions. Això permet escriure la funció de partició com

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_{i_A} \sum_{i_B} e^{-\beta(E_{i_A}^A + E_{i_B}^B)} = \left( \sum_{i_A} e^{-\beta E_{i_A}^A} \right) \left( \sum_{i_B} e^{-\beta E_{i_B}^B} \right),$$

i cada terme entre parèntesi és la funció de partició canònica per a l'espècie corresponent. Finalment doncs,

$$Q = Q_A Q_B = q_A^{N_A} q_B^{N_B}.$$

La generalització pel cas de més de dues espècies és immediata.

**4.** A efectes pràctics, sabem que la funció de partició molecular ha de tenir un valor numèric molt gran per tal de poder obtenir un bon resultat estadístic i per poder aplicar l'estadística de Maxwell-Boltzmann. Si el valor numèric de  $q$  és petit, no solament no és aplicable l'estadística, sinó que es poden obtenir resultats absurds. Per veure això, calcular quina és la funció de partició canònica d'un sistema de  $N$  partícules indistingibles de tal manera que la seva funció de partició individual sigui  $q=e$ . Aplicar llavors l'aproximació d'Stirling.

En aplicar la relació  $Q=q^N/N!$  obtenim  $Q=e^N/N!$ , prenent logaritmes i aplicant la relació d'Stirling arribem a la conclusió que

$$\ln Q = \ln \frac{e^N}{N!} = \ln e^N - \ln(N!) = N - (N \ln N - N) = 2N - N \ln N.$$

Llavors

$$\ln Q = N(2 - \ln N) \ll 0$$

El resultat és inadmissible a partir de  $N=8$  (cas on el logaritme comença a ser negatiu): el valor numèric de la funció de partició és pràcticament igual a zero. Les partícules no presenten prou estats accessibles.

**5.** Un sistema termodinàmic està format per dos tipus de partícules. Els espectres energètics respectius són  $\{\epsilon_i^{(1)}\}$  i  $\{\epsilon_i^{(2)}\}$ . En l'aproximació de les partícules independents, les energies de cada tipus de partícula no estan correlacionades, és a dir, el valor esperat del producte d'energies mitjanes de cada tipus de partícula,  $\langle \epsilon^{(1)} \epsilon^{(2)} \rangle$ , és igual al producte de valors esperats  $\langle \epsilon^{(1)} \rangle \langle \epsilon^{(2)} \rangle$ . Demosta que aquesta igualtat es pot obtenir a partir de les expressions de la Termodinàmica Estadística.

En considerar la totalitat del sistema, el valor esperat del producte d'energies de cada tipus de partícula es calcula com

$$\langle \epsilon^{(1)} \epsilon^{(2)} \rangle = \frac{1}{Q} \sum_i \sum_j \epsilon_i^{(1)} \epsilon_j^{(2)} e^{-\beta(\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)})}.$$

Aquesta darrera fórmula es pot escriure com

$$\langle \epsilon^{(1)} \epsilon^{(2)} \rangle = \sum_i \sum_j \epsilon_i^{(1)} \epsilon_j^{(2)} \frac{e^{-\beta(\epsilon_i^{(1)} + \epsilon_j^{(2)})}}{Q} = \sum_i \sum_j \epsilon_i^{(1)} \epsilon_j^{(2)} p_{ij},$$

on s'han definit unes probabilitats d'ocupació conjunta alhora dels estats  $i$  i  $j$ ,  $p_{ij}$ .

Els sumatoris fan un recorregut per tots els estats de cada partícula, de tal manera que així es recorren tots els estats del sistema. Atès que considerem l'aproximació de les partícules independents, en el terme exponencial l'energia de cada partícula es suma per tal d'obtenir l'energia total de l'estat conjunt. Per la mateixa raó, i tal i com ja s'ha vist en el text, la funció de partició del sistema

és el producte de funcions de partició de cada sistema:  $Q=Q^{(1)}Q^{(2)}$ . Per tant, fent ús d'aquesta propietat i operant el terme exponencial i els sumatoris escrivim

$$\begin{aligned}\langle \epsilon^{(1)}\epsilon^{(2)} \rangle &= \frac{1}{Q} \sum_i \sum_j \epsilon_i^{(1)} \epsilon_j^{(2)} e^{-\beta\epsilon_i^{(1)}} e^{-\beta\epsilon_j^{(2)}} \\ &= \frac{1}{Q^{(1)}Q^{(2)}} \left( \sum_i \epsilon_i^{(1)} e^{-\beta\epsilon_i^{(1)}} \right) \left( \sum_j \epsilon_j^{(2)} e^{-\beta\epsilon_j^{(2)}} \right),\end{aligned}$$

i així,

$$\langle \epsilon^{(1)}\epsilon^{(2)} \rangle = \left( \frac{\sum_i \epsilon_i^{(1)} e^{-\beta\epsilon_i^{(1)}}}{Q^{(1)}} \right) \left( \frac{\sum_j \epsilon_j^{(2)} e^{-\beta\epsilon_j^{(2)}}}{Q^{(2)}} \right) = \langle \epsilon^{(1)} \rangle \langle \epsilon^{(2)} \rangle,$$

tal i com es volia demostrar.

**6.** Considerar un sistema de 2 molècules indistingibles. Obtenir els diferents termes energètics que apareixen a la funció de partició canònica  $Q$  quan cada molècula pot accedir a 3 estats. Fer el mateix per 5 estats. Establir comparacions entre els dos casos i extrapolar que succeeix quan el nombre d'estats és molt superior al nombre de molècules. Justificar d'aquesta manera el terme  $N!$  que s'utilitza en calcular la funció de partició canònica.

Admetem que no hi ha cap tipus de restricció ni de correlació quàntica alhora d'assignar cada molècula a un estat. En el cas de considerar 3 estats per molècula, hi ha  $3^2=9$  possibilitats d'ocupació d'estats (microestats). Cada possibilitat origina un terme a afegir en el sumatori de la funció de partició canònica. Vegem-ho: simbòlicament, els índexs dels termes són

11, 12, 13, 21, 22, 23, 31, 32 i 33

el sumatori del que parlem és

$$\begin{aligned}Q \leftarrow & e^{-\beta E_{11}} + e^{-\beta E_{12}} + e^{-\beta E_{13}} + e^{-\beta E_{21}} + e^{-\beta E_{22}} \\ & + e^{-\beta E_{23}} + e^{-\beta E_{31}} + e^{-\beta E_{32}} + e^{-\beta E_{33}}.\end{aligned}$$

En el context de les partícules independents, cada terme del tipus  $E_{ij}$  (l'energia associada a cada microestat) es calcula com

$$E_{ij} = \epsilon_i + \epsilon_j,$$

és a dir, la suma de les energies de cada molècula. Precisament aquest fet és el que permet escriure la suma dels nou termes com un quadrat on intervé la funció de partició molecular:

$$Q \leftarrow \left( e^{-\beta\epsilon_1} + e^{-\beta\epsilon_2} + e^{-\beta\epsilon_3} \right)^2.$$

Dels 9 termes escrits més amunt se n'han marcat en negreta 6. Aquests 6 termes es poden agrupar en 3 parelles:

$$12 - 21, 13 - 31, 23 - 32,$$

de tal manera que cadascuna dona compte (per duplicat) de l'energia d'un macroestat. Aquesta informació és redundant, pel fet que, per hipòtesi, les molècules són idèntiques i indistingibles.

En aquest cas es comet un error apreciable en dividir la suma dels 9 termes per  $2!=2$ , perquè encara que això elimini la redundància de les 6 parelles, hi ha 3 microestats (el 11, el 22 i el 33) que no es repeteixen. Del total de 9 termes n'hi ha 2 tercers parts (66.7%) als que cal aplicar la divisió per  $2!=2$ .

Per altra banda, si ara considerem el cas d'ocupació de 5 estats moleculars, els  $5^2=25$  microestats que s'originen són

$$11, \mathbf{12}, \mathbf{13}, \mathbf{14}, \mathbf{15}, \mathbf{21}, 22, \mathbf{23}, \mathbf{24}, \mathbf{25}, \mathbf{31}, \mathbf{32}, 33, \mathbf{34}, \mathbf{35}, \\ \mathbf{41}, \mathbf{42}, \mathbf{43}, 44, \mathbf{45}, \mathbf{51}, \mathbf{52}, \mathbf{53}, \mathbf{54} \text{ i } 55.$$

Ara, en canvi, hi ha 10 parelles d'estats redundants (les marcades en negreta) i només hi ha 5 parelles (11, 22, 33, 44 i 55) que no tenen un terme homòleg repetit. Hi ha hagut un canvi quantitatiu en relació a l'exemple anterior: en aquest cas, ara ja són el 80% (20 de 25) dels microestats que admeten un factor corrector igual a  $2!=2$ .

Podem extrapolar el resultat dient que, quan el nombre d'estats moleculars es faci molt més gran que el de molècules disponibles, la fracció de microestats redundants serà pràcticament la totalitat, atès que hi haurà moltes combinacions de parelles de molècules que ocupin estats diferents i serà més difícil trobar microestats on les dues molècules ocupen el mateix estat. En aquesta situació es lícit calcular la funció de partició canònica (és a dir comptabilitzar termes exponencials amb microestats no redundants) fent dues operacions:

- 1) Obtenir tots els microestats, fins i tot els redundants, efectuant el càlcul  $q^N$  (en el nostre exemple  $N=2$ ).

- 2) Dividir per factor corrector  $N!$  per tal de comptabilitzar només els microestats que són essencialment distints entre ells.

D'aquesta manera es justifica l'avaluació de la funció de partició canònica a través del terme  $Q=q^N/N!$ . El terme factorial dona compte del pas a l'estadística de Maxwell-Boltzmann corregida clàssica (secció I.6).

## II.3 Càlcul de la funció de partició molecular

A la secció precedent hem vist que, per efectuar el càlcul de la funció de partició canònica, s'ha de recórrer a l'avaluació de la funció de partició molecular. Aquí veurem com es calcula aquesta darrera.

L'estat energètic  $i$  que apareix en el sumatori de la definició de la funció de partició molecular (II.2.3) fa referència als estats quàntics que pot adquirir una molècula. Una nova aproximació que es fa (tant aquí com en el camp de l'espectroscòpia, d'entre altres) és suposar que l'energia de cada tipus d'estat quàntic molecular (translacional, rotacional, vibracional, ...) és independent dels altres. És a dir, es considera que no hi acoblament entre els diferents tipus d'estats. En aquest cas es pot expressar l'energia d'una partícula, o sia, el valor numèric  $\epsilon_i$  que apareix a (II.2.3), com la suma de les diferents energies translacional, rotacional, vibracional, electrònica i nuclear. Aquesta **partició de l'energia**<sup>1</sup> (apèndix F) és:

$$\epsilon_i = \epsilon_{trans} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} + \epsilon_{el} + \epsilon_{nuc} = \epsilon_n + \epsilon_J + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_g . \quad (\text{II.3.1})$$

Això vol dir que un estat molecular es defineix indicant quins són els seus estats quàntics translacional, rotacional, vibracional, electrònic i nuclear. Simbòlicament:

$$\{\epsilon_i\} = \{\epsilon_{trans}\} \times \{\epsilon_{rot}\} \times \{\epsilon_{vib}\} \times \{\epsilon_{el}\} \times \{\epsilon_{nuc}\} = \{\epsilon_n\} \times \{\epsilon_J\} \times \{\epsilon_v\} \times \{\epsilon_e\} \times \{\epsilon_g\}.$$

Per tal de simplificar el tractament que desenvoluparem, i tal i com es veu en les darreres expressions, prenem els valors d'aquestes energies basant-nos en models quàntics senzills. Es demostra que en considerar els models següents no es comet cap error greu en els càlculs:

- 1) Es modelitzen els estats translacionals de la molècula a través del paradigma de la caixa quàntica tridimensional. Utilitzarem com a índexs d'aquests estats els tres nombres quàntics  $n_x$ ,  $n_y$  i  $n_z$  i els agrupem en el vector  $\mathbf{n}$  (apèndix E).
- 2) Es modelitzen els estats rotacionals de la molècula (lineal i, generalment, diatòmica) a través del sistema del rotor rígid juntament amb les constants rotacionals extretes dels espectres de microones o calculats teòricament. Tal i com és habitual, s'utilitzarà el número quàntic  $J$  per especificar els diferents nivells rotacionals.

---

<sup>1</sup> Per exemple, assumirem el model del rotor rígid per tractar la rotació molecular. Això ha d'estar d'acord amb el fet que la rotació és independent de la vibració molecular. Per altra part, en aplicar l'aproximació de Born-Oppenheimer, s'assumeix indirectament que la vibració molecular no està acoblada amb els graus de llibertat electrònics. L'energia translacional de la molècula depèn només de la seva massa (la massa del seu centre de masses) i, en conseqüència, el moviment translacional és estrictament separable dels altres.

- 3) Es modelitzen estats dels modes normals de vibració a partir de dos tipus de descripcions:
  - 3.1) Els ideals a través de l'oscil·lador harmònic (eventualment amb correccions) i utilitzant els seus nombres quàntics  $v$  i una freqüència característica de vibració  $\nu$ .
  - 3.2) Els moleculars reals a través de les dades espectroscòpiques.
- 4) S'utilitzarà l'índex  $e$  per especificar els estats electrònics. Les dades necessàries per avaluar la corresponent funció de partició es troben efectuant un càlcul teòric o bé recorrent a les aportades pels espectres electrònics.
- 5) S'utilitzarà el símbol  $g$  per especificar els diferents estats nuclears. Veurem que la contribució d'aquests estats a la funció de partició es redueix a un terme constant, el qual no és rellevant per la gran majoria dels nostres propòsits.

En conseqüència, simbolitzarem l'estat quàntic molecular  $i$  a través del següent conjunt d'índexs:

$$\{i\} = \{n\} \times \{J\} \times \{v\} \times \{e\} \times \{g\}.$$

Aquesta notació vol dir que per especificar un estat quàntic molecular cal indicar quins són els valors numèrics dels nombres quàntics translacionals, rotacionals, vibracionals, electrònics i nuclears<sup>2</sup>. En el marc de l'aproximació de les partícules independents això implica que un estat energètic d'un membre del col·lectiu vindrà especificat pel conjunt de tots els estats de totes les molècules que el formen:  $\{\{n\} \times \{J\} \times \{v\} \times \{e\} \times \{g\}\}$ . Aquest conjunt de producte cartesià de conjunts té un nombre d'elements immens. Això proporciona un gran nombre de graus de llibertat (i de degeneracions) a les energies dels estats  $E_i$  que poden assolir els membres del col·lectiu. L'únic lligam que hi ha, una vegada es coneix el nombre de molècules que componen el membre del col·lectiu canònic, és el referent a la condició que la suma de les energies de tots els membres ha de ser una constant predeterminada.

En el marc de la partició de l'energia es demostra (veure exercici 1) que la funció de partició molecular es pot obtenir com a producte de les anomenades funcions de partició translacional, rotacional, vibracional, electrònica i nuclear:  $q_{trans}$ ,  $q_{rots}$ ,  $q_{vibs}$ ,  $q_{el}$  i  $q_{nuc}$ , les quals denotarem de forma abreujada com  $q_t$ ,  $q_r$ ,  $q_v$ ,  $q_e$  i  $q_n$ . Així

$$q = q_t q_r q_v q_e q_n, \quad (\text{II.3.2})$$

on cada funció de partició subindexada es defineix de forma anàloga a la de l'equació (II.2.3) però fent intervenir com a paràmetre energètic només la contribució dels estats quàntics d'un determinat tipus. Explícitament:

---

<sup>2</sup> No sempre s'especifiquen tots aquests estats. La tria depèn de quin sistema es vulgui descriure. Per exemple, veurem que per estudiar un gas ideal monoatòmic format per partícules sense estructura interna només cal considerar els estats translacionals. En canvi, en estudiar una molècula diatòmica, a més a més, ja cal prendre en consideració els estats vibracionals, rotacionals i, eventualment els electrònics o, fins i tot, els nuclears.

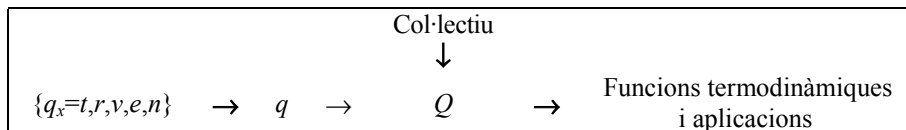
$$\begin{aligned}
 q_t &= \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \varepsilon_{\mathbf{n}}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\beta(\varepsilon_{n_x}^{(x)} + \varepsilon_{n_y}^{(y)} + \varepsilon_{n_z}^{(z)})} ; & q_e &= \sum_e e^{-\beta \varepsilon_e} ; \\
 q_v &= \sum_v e^{-\beta \varepsilon_v} ; & q_r &= \sum_J g_J e^{-\beta \varepsilon_J} = \sum_J (2J+1) e^{-\beta \varepsilon_J} ; & (II.3.3) \\
 q_n &= \sum_g e^{-\beta \varepsilon_g} ,
 \end{aligned}$$

on s'ha fet ús de la notació emprada a l'apèndix E en denotar l'expressió de les energies dels estats de la caixa quàntica tridimensional. Per altra banda, en escriure la funció de partició rotacional s'ha fet una suma sobre els *nivells* especificant quina és la degeneració de cadascun d'ells.

La funció de partició canònica depèn, a part del sistema estudiat i del número de partícules, de la temperatura i del volum. Aquesta dependència també l'exhibeix la funció de partició molecular, tot i que, tal i com veurem més endavant, només la funció de partició translacional és la que depèn del volum:

$$q(V, T) = q_t(V, T) q_r(T) q_v(T) q_e(T) q_n(T) .$$

Ara és un bon moment per reflexionar, segons tot el que hem vist fins aquí, com el coneixement de les diferents funcions de partició definides a (II.3.3) permet calcular la funció de partició molecular i, aquesta, la funció de partició canònica. Més endavant veurem com la funció de partició canònica permet avaluar les funcions termodinàmiques. En última instància, doncs, el coneixement de les funcions de partició translacional, rotacional, vibracional, ... ens porta a poder calcular les funcions termodinàmiques i desenvolupar-ne aplicacions. Caldrà doncs, tenir sempre present el següent esquema:



Una vegada siguem conscients de la funcionalitat d'aquest diagrama haurem assolit un dels objectius bàsics de la Termodinàmica Estadística: arribar a descriure els sistemes macroscòpics (a través de les funcions termodinàmiques i l'estudi d'algunes aplicacions) a partir del coneixement dels paràmetres íntims (quàntics) de la matèria. Aquests paràmetres són els que permeten el càlcul de les diferents contribucions a les funcions de partició molecular i canònica. D'aquesta manera veurem com la Termodinàmica Estadística és el pont d'unió entre la teoria quàntica i la descripció dels fenòmens macroscòpics.

A la Part I d'aquest llibre hem estudiat el lligam que hi ha entre el col·lectiu i la funció  $Q$  (la via vertical de l'esquema anterior). En aquesta Part II aprendrem a avaluar  $Q$  a

partir del coneixement de la funció de partició  $q$  (primer tram horitzontal a l'esquerra de l'esquema). De fet, la resta de seccions d'aquesta segona part del text es dedicarà a calcular les diferents funcions de partició que apareixen a (II.3.3). Finalment, a la Part III, desenvoluparem la secció de Termodinàmica i d'aplicacions (tram final a la dreta de l'esquema).

### Exercici de la secció II.3

1. Demostrar la relació (II.3.2).

Si es parteix de la separació de graus de llibertat energètics (II.3.1), veiem que la funció de partició molecular es pot escriure com

$$q = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} = \sum_n \sum_J \sum_v \sum_e \sum_g (2J+1) e^{-\beta(\epsilon_n + \epsilon_J + \epsilon_v + \epsilon_e + \epsilon_g)},$$

on el terme de degeneració  $2J+1$  prové de la funció de partició rotacional (atès que aquí fem una suma sobre nivells rotacionals i no sobre estats). Així,

$$q = \left( \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} \right) \left( \sum_J (2J+1) e^{-\beta \epsilon_J} \right) \left( \sum_v e^{-\beta \epsilon_v} \right) \left( \sum_e e^{-\beta \epsilon_e} \right) \left( \sum_g e^{-\beta \epsilon_g} \right)$$

i considerant les definicions (II.3.3) s'arriba a l'expressió (II.3.2), que és la que deixem demostrada.

## II.4 La funció de partició translacional

En aquesta secció considerarem els estats quàntics translacionals que pot presentar una partícula. Obtenim el corresponent espectre d'energies a partir del model de la caixa quàntica tridimensional: Tal i com s'especifica a l'apèndix E, cada estat translacional ve determinat per un vector de tres nombres quàntics,  $\mathbf{n}=(n_x, n_y, n_z)$ . Cada nombre quàntic és relatiu a una dimensió espacial. A l'apèndix E també es comenta que l'energia de cada estat s'expressa en termes d'aquests nombres quàntics:

$$\epsilon_{\mathbf{n}} = \epsilon_{n_x}^{(x)} + \epsilon_{n_y}^{(y)} + \epsilon_{n_z}^{(z)} \quad ; \quad n_x, n_y, n_z=1,2,\dots,\infty.$$

A partir de la definició que apareix a (II.3.3), avaluem la funció de partició translacional a través de la suma

$$q_t = \sum_{\mathbf{n}} e^{-\beta \epsilon_{\mathbf{n}}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} e^{-\beta(\epsilon_{n_x}^{(x)} + \epsilon_{n_y}^{(y)} + \epsilon_{n_z}^{(z)})},$$

on considerem que sumar al llarg del vector  $\mathbf{n}=(n_x, n_y, n_z)$  és el mateix que fer-ho a través dels índexs  $n_x$ ,  $n_y$  i  $n_z$  de forma independent. Així doncs,

$$\begin{aligned} q_t &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{n_x}^{(x)} + \epsilon_{n_y}^{(y)} + \epsilon_{n_z}^{(z)})} \\ &= \left( \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{n_x}^{(x)}} \right) \left( \sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{n_y}^{(y)}} \right) \left( \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{n_z}^{(z)}} \right), \end{aligned} \quad (\text{II.4.1})$$

o sia,

$$q_t = q_x q_y q_z,$$

on la definició de la funció de partició associada a cada dimensió espacial és òbvia. Per calcular cada funció de partició monodimensional es procedeix de forma anàloga. Veurem el tractament per a una d'elles.

El model de la caixa quàntica monodimensional de longitud  $X$  que conté una partícula de massa  $m$  presenta l'espectre d'energies següent (apèndix E):

$$\epsilon_{n_x}^{(x)} = \frac{n_x^2 \hbar^2}{8mX^2} \quad ; \quad n_x=1,2,\dots,\infty. \quad (\text{II.4.2})$$

El coneixement de l'energia dels diferents estats quàntics ens permet escriure quina és la funció de partició translacional monodimensional en la direcció de l'eix de les  $X$ :

$$q_X = \sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-a n_x^2} \quad (\text{II.4.3})$$

on s'ha definit el paràmetre  $a$  com

$$a = \frac{\beta h^2}{8mX^2} . \quad (\text{II.4.4})$$

Els nombres quàntics translacionals que s'assoleixen a temperatura ordinària són molt elevats, de l'ordre de  $10^{10}$ ,  $10^{20}$  o molt més (veure l'exercici 1 d'aquest apartat i el 3 de l'apèndix E). Llavors, les variacions d'unitat en unitat en el paràmetre enter  $n_x$  es poden considerar infinitesimals atesa l'amplada infinita de l'interval que es considera. Aquest fet permet considerar el conjunt dels nombres quàntics translacionals un continu. Per altra banda, el valor del paràmetre  $a$  que apareix a l'equació (II.4.3) és molt petit, de l'ordre de  $10^{-20}$  (veure l'exercici 2), provocant també variacions infinitesimals per al valor de la funció en relació a la suma global de la sèrie. Les dues característiques que s'acaben de descriure justifiquen aproximar la sèrie (II.4.3) a una integral on s'han redefinit els límits de integració (apèndix D):

$$q_X \approx \int_0^{\infty} e^{-a n_x^2} dn_x = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} . \quad (\text{II.4.5})$$

Fent les substitucions en el valor de  $a$  s'obté finalment que

$$q_X = \frac{X}{\Lambda} \quad (\text{II.4.6})$$

on s'ha definit la **Longitud d'ona termal** o **Longitud d'ona tèrmica**<sup>1</sup>,  $\Lambda$ :

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mkT)^{\frac{1}{2}}} . \quad (\text{II.4.7})$$

L'expressió de  $q_X$  s'identifica amb la funció de partició translacional d'una partícula de massa  $m$  que es mou en un segment monodimensional d'allargada  $X$  i que es troba a la temperatura  $T$ . Podríem fer el mateix càlcul per les altres dues direccions de la caixa, de dimensions  $Y$  i  $Z$ , i obtindríem que la funció de partició translacional és

---

<sup>1</sup> Aquest paràmetre és de l'ordre de la longitud d'ona de De Broglie,  $h/mv$ .

$$q_t = \frac{XYZ}{\Lambda^3}.$$

El producte  $XYZ$  no és res més que el volum  $V$  del paral·lelepípede recte<sup>2</sup> que conté el gas estudiat. Per tant, l'expressió final per la funció de partició translacional és

$$q_t = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (\text{II.4.8})$$

o bé, utilitzant la definició de la longitud d'ona termal,

$$q_t = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \quad (\text{II.4.9})$$

o també

$$q_t = \frac{V}{h^3} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Es pot comprovar fàcilment que la funció de partició és adimensional.

El quocient que apareix a l'expressió (II.4.8) és una relació entre dos volums: el del recipient continent del gas i el definit per un cub que té per aresta a la longitud d'ona termal. Aquesta longitud termal pren valors molt petits. Per exemple, a 25 °C i pel gas  $\text{H}_2$ ,  $\Lambda=71,5$  pm i pel  $\text{O}_2$   $\Lambda=18$  pm (veure exercici 7). Aquest és el moment per prendre consciència del fet que, en les situacions habituals en les que es consideren sistemes termodinàmics de dimensions macroscòpiques, la funció de partició translacional pren valors molt grans<sup>3</sup>. El nombre d'estats translacionals accessibles és grandíols (exercici 7). Apreciem a la relació (II.4.9) que, quan la temperatura es fa alta, el valor numèric de la funció de partició translacional també creix. En augmentar la temperatura, més estats esdevenen accessibles: la separació efectiva entre estats es fa més petita, tal i com es comentava a la secció II.1.

El coneixement de la funció de partició translacional permet avaluar la funció de partició canònica d'un gas ideal compost per partícules *sense estructura interna* (això és, sense estructura rotacional, vibracional, electrònica, ...). En aquest cas, la funció de

<sup>2</sup> Les propietats termodinàmiques del gas no depenen de la forma del recipient que el conté. Per això és arbitrari considerar una o altra forma del contenidor.

<sup>3</sup> La teoria de la Termodinàmica Estadística és aplicable a qualsevol tipus de sistema, ja sigui macroscòpic o microscòpic. Però és en el cas de l'aplicació a sistemes grans (l'objectiu d'aquest llibre) on es poden fer el tipus de comentaris que s'enuncien en el text. En les aplicacions a sistemes físics de reduïdes dimensions cal fer un altre tipus de consideracions. A vegades, per exemple, no es poden avaluar les funcions de partició efectuant integracions.

partició translacional coincideix amb la funció de partició molecular ( $q=q_t$ ) i per aquest sistema gasós la funció de partició canònica val

$$Q = \frac{q_t^N}{N!}, \quad (\text{II.4.10})$$

essent  $N$  el nombre de molècules que formen el gas.

## Exercicis de la secció II.4

1. Una molècula de  $H_2$  es troba dins un recipient monodimensional de 1 m de longitud i es mou a una velocitat de 1000 m/s (aquest valor és real, veure la secció III.14). Quant val la seva energia cinètica? Quin és el nombre quàntic translacional al que està associada?

La velocitat de la molècula implica una certa energia cinètica. El seu càlcul ens proporciona un valor de

$$\varepsilon_{n_x} = \frac{1}{2} m v^2 = 1.66 \cdot 10^{-21} \text{ J.}$$

Igualant l'expressió de l'energia cinètica amb la (II.4.2) obtenim la relació

$$n_x = \frac{2m v X}{h}, \text{ d'on el valor del nombre quàntic translacional és } n_x = 1.00 \cdot 10^{10}.$$

Veiem doncs que, pels sistemes de dimensions macroscòpiques, els nombres quàntics translacionals associats a les partícules són molt grans.

2. Calcular el valor del paràmetre  $a$  de l'equació (II.4.4) per un gas constituït per àtoms d'heli i que es troba a 25 °C dins un cilindre molt prim d'1 metre d'allargada.

L'enunciat permet aplicar les equacions associades a un problema monodimensional. Prenem com a massa de l'àtom d'heli  $m=4$  u.m.a., que són  $6.64 \cdot 10^{-27}$  Kg. El valor de  $\beta$  és  $1/kT=2.43 \cdot 10^{20}$  J i llavors el valor del paràmetre  $a$  es fa igual a  $2.01 \cdot 10^{-21}$  (adimensional).

Tot i recordant l'apèndix D, hem vist aquí que, en ser aquest paràmetre  $a$  tant petit, el pas del sumatori a la integral que s'ha fet en el desenvolupament teòric està plenament justificat.

3. Avaluar la funció de partició translacional pel sistema d'una partícula de massa  $m$  continguda en una caixa quàntica bidimensional rectangular de superfície  $S=X \cdot Y$ .

El procediment a seguir és el mateix que l'indicat en el text per obtenir la funció de partició translacional per una caixa tridimensional. Partint de l'expressió (II.4.6), aquesta també s'aplica a la segona dimensió espacial i s'obté:

$$q_t = \frac{XY}{\Lambda^2} = \frac{S}{\Lambda^2}.$$

Aquí la funció de partició translacional és el quocient entre la superfície  $S$  i la definida com el quadrat de la longitud d'ona termal.

4. Considerar una partícula de massa  $m$  ubicada en un espai  $n$ -dimensional de dimensió  $X_1 \cdot X_2 \cdots X_n$ . Donar una expressió per la seva funció de partició translacional.

Segons els resultats del text i de l'exercici anterior, s'infereix que la funció de partició translacional serà:

$$q_t = \frac{X_1 X_2 \cdots X_n}{\Lambda^n}$$

on apareix el volum  $n$ -dimensional i la longitud d'ona termal elevada a la dimensió en qüestió.

5. En el text i en exercicis anteriors hem avaluat les funcions de partició translacional de la partícula en una caixa quàntica d'una, dos i tres dimensions. Comentar de quina manera s'ha tingut en compte la possible degeneració d'estats en el moment d'avaluar la funció de partició.

És interessant recordar aquí la solució del problema 5 de l'apèndix E. En el moment d'avaluar la funció de partició s'ha fet una suma sobre els estats i no sobre els diferents nivells. És per això que en aquesta secció II.4 mai ha aparegut el concepte de degeneració en el tractament matemàtic del text. La suma sobre els estats s'ha efectuat en el moment d'integrar de *forma independent* respecte a cada nombre quàntic. En altres paraules, s'ha efectuat la suma fent prendre a cada nombre quàntic tots els valors possibles que pot assolir. Això s'ha fet a través dels 3 sumatoris independents a (II.4.1) o en considerar els límits d'integració a expressions com la (II.4.5). I s'ha fet de forma independent respecte als altres nombres quàntics: les tres integrals del tipus (II.4.5) s'han avaluat per separat tractant les variables de integració com a independents.

A la secció III.14 es fa un tractament de la degeneració a les caixes quàntiques de dos i tres dimensions.

6. Deducir la funció de partició translacional d'una partícula que es troba en un contenidor cúbic d'aresta  $L$ . Fer-ne l'avaluació efectuant un recorregut a través de tots els valors dels nombres quàntics mitjançant una integració en les tres dimensions de

l'espai i emprant el sistema de coordenades esfèriques. Es coneix el valor de la integral següent:

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{a^3} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Pel cas del recipient cúbic, la funció de partició translacional és

$$q_t = \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{\frac{-\beta h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}.$$

S'ha tret com a factor comú el valor numèric del quadrat de l'aresta del cub,  $L^2$ . Això permet reescriure aquest sumatori com una integral en variables esfèriques perquè es pot substituir la suma dels quadrats dels nombres quàntics per un radi  $r$  també elevat al quadrat:

$$r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$$

i llavors

$$q_t = \frac{1}{8} \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{\frac{-\beta h^2}{8mL^2} r^2} r^2 \sin \theta dr d\phi d\theta.$$

Hem considerat el diferencial de volum en coordenades esfèriques i un factor de 1/8 perquè la integració només s'ha de fer en un sol octant: el primer, el qual està associat al fet que els tres nombres quàntics són sempre positius. Aquest aspecte també s'hauria tractat correctament si els límits d'integració haguessin estat de 0 a  $\pi/2$  per ambdós angles. La integració de les parts angulars és immediata:

$$q_t = \frac{\pi}{2} \int_0^{\infty} e^{\frac{-\beta h^2}{8mL^2} r^2} r^2 dr.$$

Ara només cal utilitzar el valor de la integral que es proporciona a l'enunciat:

$$q_t = \frac{\pi}{2} \frac{1}{4} \left( \frac{\pi}{\left( \frac{\beta h^2}{8mL^2} \right)^3} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{L^3}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} = \frac{L^3}{\Lambda^3}$$

on s'ha substituït  $\beta$  per  $1/kT$ . El resultat és el corresponent a una caixa cúbica. Apreciem que el volum  $V$  del paral·lelepípede recte que apareix a l'equació (II.4.8) ha estat substituït pel volum del cub,  $L^3$ .

**7.** Calcular el valor de la funció de partició translacional de la molècula  $H_2$  confinada dins un recipient de  $100\text{ cm}^3$  a  $25^\circ\text{C}$ . Fer el mateix a una temperatura d'1 K. Repetir els càlculs per la molècula de  $O_2$ .

El procediment més senzill consisteix en avaluar primer la longitud d'ona termal: Prendrem com a massa del  $H_2$   $m=2$  u.m.a. i en ser  $kT=1/\beta=4.115\cdot 10^{-21}\text{J}$ , de (II.4.7) en resulta  $\Lambda = 7.150\cdot 10^{-11}\text{m} = 71.50\text{ pm}$ . Veiem que el volum termal és molt petit:  $\Lambda^3=3.655\cdot 10^{-31}\text{ m}$ .

Utilitzant (II.4.8) és immediat obtenir el valor  $q_t=2.736\cdot 10^{26}$ . Aquest resultat és un indicador del diferent ordre de magnitud que presenta els volum macroscòpic de l'experiment en relació al volum termal,  $\Lambda^3$ .

Quan la temperatura és de 1 K llavors  $\Lambda=1.234\cdot 10^{-9}\text{m}=1234\text{ pm}$  i  $q_t=5.318\cdot 10^{22}$ . Un valor també extremadament alt, a despit de la temperatura tan baixa. En els propers capítols es veurà que els altres tipus de funcions de partició (rotacionals, vibracionals, ...) mai assoleixen valors numèrics tan elevats.

Els resultats per la molècula de  $O_2$  són  $\Lambda=17.88\text{ pm}$ , i  $q_t=1.75\cdot 10^{28}$  a  $25^\circ\text{C}$ , mentre que a 1K s'obté  $\Lambda=308.6\text{ pm}$  i  $q_t=3.4\cdot 10^{24}$ .

**8.** Calcular el valor numèric de la funció de partició translacional d'un àtom d'hidrogen a  $25^\circ\text{C}$  contingut en un recipient de 1 litre.

La resolució és immediata aplicant la fórmula de la funció de partició. El resultat és  $q_t=9.67\cdot 10^{26}$ . Si s'utilitza directament la fórmula explícita (II.4.9) cal tenir cura alhora de fer les manipulacions numèriques. Una calculadora científica convencional no sempre permetrà fer el càlcul directe si no es té la precaució de considerar els termes en un ordre escaient o d'agrupar convenientment les potències de 10. Cal anar en compte especialment en el moment d'avaluar el terme  $h^3$ .

**9.** Calcular el valor de la funció de partició translacional de la molècula de  $HBr$  a  $25^\circ\text{C}$  continguda en un recipient de  $1\text{ dm}^3$ . Aprofitar el resultat obtingut en el problema anterior.

Si inspeccionem la fórmula de la funció de partició (II.4.9) veiem que, respecta el càlcul anterior, només caldrà afegir un factor multiplicatiu igual a la massa (en u.m.a.) del HBr elevat a  $3/2$ , o sia  $81^{3/2}=729$ . El resultat demanat és:  $q_t=7.051 \cdot 10^{29}$ .

**10.** Calcular el valor del logaritme natural de la funció de partició canònica per un mol de gas ideal<sup>4</sup> constituït per partícules puntuals sense estructura interna i de massa  $m=10^{-26}$  Kg i que es troba a  $20^\circ\text{C}$  ocupant un volum de 1 litre.

Prenent logaritmes a l'expressió (II.4.10) i considerant (II.4.9) s'obté

$$\ln Q = N \ln q_t - \ln(N!) = N \ln q_t - N \ln N + N$$

on hem aplicat l'aproximació d'Stirling. Operant

$$\ln Q = N(\ln q_t - \ln N + 1) = N(\ln q_t - \ln N + \ln e) = N \ln \frac{q_t e}{N}$$

i llavors

$$\ln Q = N \ln \frac{eV(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3}.$$

En el cas de disposar de 1 mol de partícules cal substituir  $N$  per  $N_A$  i, juntament amb els altres valors numèrics de l'enunciat, es troba que

$$\ln Q = N_A \ln 62901.527$$

amb la qual cosa  $\ln Q = 6.65 \cdot 10^{24}$ . Això indica que el valor numèric de  $Q$  és immens ... D'aquests resultats parcials en deduïm que el valor numèric de la funció de partició canònica és

$$Q = 62901.527^{N_A} \approx (10^{4.8})^{N_A} = 10^{4.8N_A}.$$

Es tracta d'un número que té uns 4.8 mols de xifres!

<sup>4</sup> Hem vist que el nombre d'estats translacionals per partícula és molt gran. Atès que els estats d'un sistema macroscòpic es calculen per combinació dels de les partícules constituents, el nombre d'estats per un mol de gas ideal és immens, tal i com es veurà en obtenir el resultat numèric d'aquest problema.

11. La funció de partició clàssica per a un sistema descrit per un hamiltonià que depèn de  $N$  coordenades contínues de posició i de moment,  $H(q_1, q_2, \dots, q_N; p_1, p_2, \dots, p_N)$ , s'escriu com

$$q = \frac{1}{h^N} \int \dots \int e^{-\frac{H(q_1, q_2, \dots, q_N; p_1, p_2, \dots, p_N)}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_N dp_1 dp_2 \dots dp_N,$$

on el terme  $h^N$  provoca que el valor de  $q$  sigui adimensional<sup>5</sup>. Demostrar que, per a una partícula de massa  $m$  descrita pel hamiltonià clàssic

$$H(x, y, z; p_x, p_y, p_z) = H(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2),$$

la funció de partició clàssica és la mateixa que la translacional obtinguda amb càlculs fets a nivell quàntic. Els dos resultats han de coincidir perquè, de fet, la funció de partició és única en la seva definició, poden canviar les maneres d'expressar-la (quànticament o clàssicament) però els resultats obtinguts sempre seran els mateixos! ... sempre i quan les aproximacions subjacents en la notació siguin també les mateixes. Es pot emprar el següent resultat integral:

$$\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{a^{2n+1}}}.$$

Pel cas tridimensional  $N=3$  i aplicant la definició integral de la funció  $q$  de l'enunciat s'obté

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{kT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{h^3} \left\{ \int \dots \int e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z \right\} \left\{ \int \dots \int dx dy dz \right\} \end{aligned}$$

La integració en les coordenades de posició retorna el volum  $V$  del sistema i així

<sup>5</sup> Atès que la funció exponencial que s'integra no té unitats, les unitats de la integral provenen del producte de les unitats de posició i moment dels diferencials. Es tracta d'unitats d'acció, les mateixes que té la constant  $h$ . Per a més informació, veure la secció II.11.

$$q = \frac{V}{h^3} \int e^{-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z .$$

De nou efectuarem la integració en coordenades esfèriques a partir d'una nova variable

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2 .$$

Cada variable de moment,  $p_x$ ,  $p_y$  o  $p_z$ , està definida en el rang  $(-\infty, +\infty)$  perquè aquestes són el producte d'una massa (sempre positiva) per una velocitat (amb el seu signe). Llavors la variable  $p^2$  que s'acaba de definir presenta un interval de variació de 0 a  $+\infty$  i els angles esfèrics també s'integren en tot l'espai de definició habitual. Integrant en aquest nou sistema de coordenades escrivim

$$q = \frac{V}{h^3} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 \sin \theta d\phi d\theta dp = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^\infty e^{-\frac{p^2}{2mkT}} p^2 dp .$$

Utilitzant la integral donada al final de l'enunciat per  $n=1$  i  $a=(2mkT)^{-1}$ , es calcula

$$q = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{(2mkT)^{-3}}} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} ,$$

que és el mateix resultat obtingut a (II.4.9).

**12.** Considerar el gas ideal format per àtoms (partícules) d'heli. Es pot aplicar l'estadística de Maxwell-Boltzmann quan aquest gas es troba a seva temperatura normal d'ebullició de 4.22K? L'heli és el gas noble més lleuger, té una massa atòmica de 4 u.m.a. i en aquestes condicions té un volum molar de  $3.46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$ . Què podem dir si s'augmenta la temperatura o es considera un gas més pesat que l'heli?

A partir de (II.4.9) s'obté  $q=4.5 \cdot 10^{24}$ . Aquest valor és relativament baix. En relació al comentari fet a la secció II.2, en aquest cas, el quocient

$$\frac{q}{N} = \frac{q}{N_A} \approx 7.5$$

i no es pot considerar que es disposi de molts més estats que àtoms.

Per estudiar el gas Heli a baixes temperatures i a pressions moderades, cal aplicar alguna de les **estadístiques quàntiques** comentades a la secció I.6.

El quocient  $q/N$  augmenta amb la temperatura. Per tant, es podrà aplicar l'estadística clàssica si s'escalfa la mostra. Alhora, el quocient també augmenta amb la massa de la partícula.

**13.** El cristall de sodi pertany al sistema cúbic compacte i conté dos àtoms per cel·la unitat, la qual té un volum de  $76.1 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ . Calcular a 300K la relació de dilució estadística considerant que cada àtom aporta un electró en el marc de la teoria del gas d'electrons.

A partir de (II.4.9) s'obté  $q/N=9.54 \cdot 10^{-4}$ . Aquest valor obliga a emprar una estadística quàntica.

## II.5 La funció de partició rotacional

En aquesta secció veurem com s'efectua el càlcul de la funció de partició rotacional molecular. Els problemes i aplicacions que considerarem prenen com a sistemes model a les molècules diatòmiques.

### 1. Cas de les molècules lineals

La funció de partició d'un rotor lineal s'obté a partir de l'espectre dels seus nivells energètics. Aquestes dades poden provenir d'experiments espectroscòpics, però aquí emprarem una aproximació teòrica senzilla<sup>1</sup> i prou acurada pels nostres propòsits. L'energia de cada estat quàntic rotacional i la seva degeneració és (apèndix E):

$$\{ \epsilon_J = hc\bar{B}J(J+1) ; g_J = 2J+1 \} ; J=0,1,2,\dots$$

on  $h$  és la constant de Planck,  $c$  la velocitat de la llum i la constant rotacional  $\bar{B}$  s'ha expressat en nombres d'ona. Els números quàntics  $J$  prenen valors enters no negatius. La constant rotacional és funció del moment d'inèrcia molecular  $I$ :

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 Ic} \quad (\text{II.5.1})$$

Per una molècula diatòmica, si el moment d'inèrcia  $I$  es calcula respecte l'eix que passa per el centre de masses molecular i és perpendicular a l'internuclear, s'obté

$$I = \mu R^2,$$

essent  $\mu$  la massa reduïda molecular i  $R$  la distància internuclear.

El càlcul de la funció de partició rotacional es fa equivalent a trobar el valor numèric de la sèrie

---

<sup>1</sup> No considerarem l'efecte de l'acoblament rotació-vibració. Tampoc considerarem el tractament de la distorsió centrífuga. En aquest context, una primera correcció a l'espectre energètic del rotor rígid es basa en la introducció de l'anomenada *constant de distorsió centrífuga*,  $D_J$ . Aquesta constant depèn de cada molècula o rotor. Si a  $D_J$  se li atribueixen unitats d'energia per molècula, l'energia dels estats quàntics rotacionals s'escriu com  $\epsilon_J = hc\bar{B}J(J+1) - D_J [J(J+1)]^2$ . La inclusió d'aquest factor només afecta al valor de la funció de partició rotacional en un 0.1%, a temperatures per sota de 500K.

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} g_J e^{\frac{-\epsilon_J}{kT}} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{\frac{-hc\bar{B}J(J+1)}{kT}}. \quad (\text{II.5.2})$$

Definim la **Temperatura característica rotacional** com<sup>2</sup>

$$\Theta_r = \frac{hc\bar{B}}{k}. \quad (\text{II.5.3})$$

En funció de la temperatura característica, disposem de la fórmula més pràctica que segueix:

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{\frac{-\Theta_r J(J+1)}{T}}. \quad (\text{II.5.4})$$

La temperatura característica de rotació és la que dóna la pauta per poder dir si la temperatura  $T$  a la que es troba el sistema en estudi es pot considerar alta o baixa. Es parla de temperatures altes quan  $T \gg \Theta_r$ , mentre que en els altres casos es considera que la temperatura és baixa o moderada. Més endavant definirem un paràmetre similar a aquesta temperatura característica pel cas vibracional. La Taula II.5.1 presenta valors de constants rotacionals d'algunes molècules i espècies químiques lineals així com les seves temperatures rotacionals característiques.

Tal i com es veu a la Taula II.5.1, els valors de  $\Theta_r$ , normalment són força petits, sobretot per a molècules grans (exercici 8). Això vol dir que a temperatures ordinàries, i segons els comentaris fets a l'apèndix D, es pot considerar que els nivells energètics són molt propers i que permeten aproximar el sumatori de la funció de partició (II.5.4) a una integral. Fent el canvi de variable  $y=J(J+1)$ , llavors  $dy=(2J+1)dJ$  i en deduïm l'anomenada **aproximació clàssica de la funció de partició rotacional**:

$$q_r^c = \int_0^{\infty} e^{\frac{-\Theta_r y}{T}} dy = \left[ \frac{-T}{\Theta_r} e^{\frac{-\Theta_r y}{T}} \right]_0^{\infty} \quad \text{o sia} \quad q_r^c = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{kT}{hc\bar{B}}.$$

Emprem el superíndex  $c$  per indicar que es tracta d'una expressió clàssica.

<sup>2</sup> El factor que relaciona un número d'ona expressat en  $\text{cm}^{-1}$  amb una temperatura característica és  $hc/k=1.4388 \text{ cmK}$ .

Molècula	$\bar{B} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta_r / \text{K}$
I <sub>2</sub>	0.0373	0.05369
Br <sub>2</sub>	0.08	0.116
Na <sub>2</sub>	0.1542	0.2220
<sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	0.243	0.350
CO <sub>2</sub>	0.39	0.56
O <sub>2</sub>	1.437	2.069
NO	1.6	2.3
CO	1.92	2.77
N <sub>2</sub>	1.988	2.862
HI	6.5	7.5
HBr	8.53	12.28
H <sup>35</sup> Cl	10.43	15.013
OH	18.	26.
HF	20.9	30.09
D <sub>2</sub>	29.	42.
HD	43.	63.
H <sub>2</sub>	59.3	85.35

**Taula II.5.1.** Constants rotacionals i temperatures característiques d'algunes molècules o espècies químiques lineals.

Quan es consideren molècules diatòmiques homonuclears cal introduir l'anomenat **número de simetria**<sup>3</sup>  $\sigma$ . Aquest paràmetre representa el nombre de posicions indistingibles que, per rotació, pot adoptar la molècula. Clàssicament i heurística es diu que el número de simetria s'introdueix per tal de no comptar repetides vegades els mateixos estats. Per exemple, si representem la molècula de H<sub>2</sub> com H<sub>a</sub>-H<sub>b</sub>, l'estat quàntic i energètic d'aquesta orientació és el mateix que presenta la orientació H<sub>b</sub>-H<sub>a</sub>, la

<sup>3</sup> En alguns llocs de la bibliografia (per exemple Maczek), a aquest paràmetre se l'anomena *factor de simetria*.

qual s'obté quan la molècula ha estat rotada  $180^\circ$  respecte un eix perpendicular a l'internuclear.

El número de simetria és 2 per les molècules diatòmiques homonuclears (o les lineals que tinguin un centre d'inversió<sup>4</sup>) mentre que per molècules diatòmiques heteronuclears  $\sigma$  val 1 (veure la Taula II.5.2). L'expressió final per a la funció de partició rotacional clàssica és, doncs:

$$q_r^c = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{T}{\sigma \Theta_r}. \quad (\text{II.5.5})$$

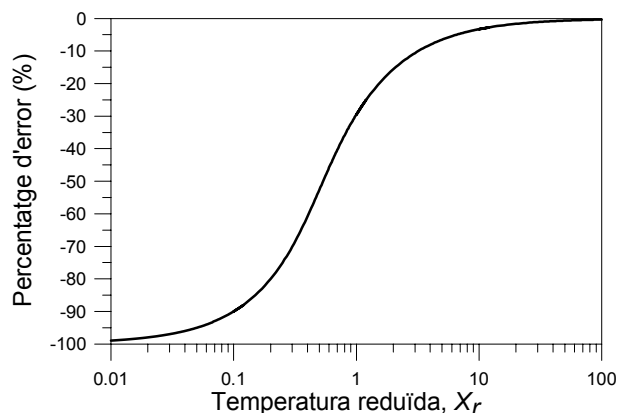
No cal escriure el número de simetria a la sèrie (II.5.4) perquè allà es fa referència a la funció de partició i en ella, per definició, només es comptabilitzen els estats energètics essencialment diferents i accessibles que presenta el sistema (això serà del tot rellevant a la secció II.9). Cal recordar que a la funció de partició també se l'anomena suma sobre els estats: els estats equivalents només es comptabilitzen una sola vegada en el sumatori de la funció de partició. Quan s'estudiï la funció de partició nuclear (a les seccions II.8 i II.9) aquest concepte i el del número de simetria s'aclariran i es tractaran formalment i d'una manera més correcte. Allà veurem com realment l'origen del número de simetria és quàntic i no clàssic.

A la Gràfica II.5.1 es representa el percentatge d'error que es comet en considerar el valor de la funció de partició clàssica per un rotor heteronuclear ( $\sigma=1$ ) enlloc de la corresponent expressió exacta (II.5.4). En l'eix d'abscisses s'ha representat la variable  $X_r=T/\theta_r$ , que no és res més que una temperatura reduïda que coincideix amb l'invers de la funció de partició clàssica. Cal notar que, a la gràfica, l'escala en aquest eix és logarítmica.

De la gràfica s'observa que la funció de partició clàssica sempre ens dóna un valor subestimat del valor ideal exacte. Per altra part, i això és més important, l'error esdevé petit quan la temperatura de treball és 10 o més vegades més gran que la característica rotacional ( $X_r=T/\theta_r > 10$ ). Quan les molècules tenen un moment d'inèrcia prou gran, és fàcil superar en 100 o més vegades la temperatura característica rotacional. A partir d'aquest moment l'error comès es pot ignorar.

---

<sup>4</sup> Una molècula té un punt centre d'inversió quan, per a cada àtom, en la seva posició simètrica respecta a aquell punt hi ha un altre àtom del mateix tipus.



**Gràfica II.5.1.** Percentatge d'error comès en considerar el valor de la funció de partició clàssica per un rotor diatòmic heteronuclear ( $\sigma=1$ ) en lloc de la corresponent expressió exacta (II.5.4). En l'eix d'abscisses s'ha representat la temperatura reduïda  $X_r=T/\theta_r$ . L'escala en aquest eix és logarítmica.

## 2. Cas de les molècules no lineals

Pel cas de les molècules no lineals disposem, en general, de tres constants rotacionals,  $\bar{A}$ ,  $\bar{B}$  i  $\bar{C}$ , associades a cada moment d'inèrcia. L'expressió clàssica per a la funció de partició és

$$q_r^c = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{kT}{hc} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\pi}{\bar{A}\bar{B}\bar{C}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (\text{II.5.6})$$

on  $\sigma$  també és el número de simetria. La Taula II.5.2 també presenta els números de simetria per algunes molècules no lineals.

En realitat, el grup puntual de simetria al que pertany la molècula és el que determina el número de simetria. Aquest ve determinat pel número de rotacions pròpies del grup puntual. A la Taula II.5.3 es pot llegir quin número de simetria imposa cada grup.

El número de simetria té efectes remarcables en el moment de calcular paràmetres termodinàmics<sup>5</sup>. Per exemple, si bé les temperatures característiques rotacionals del metà (15K) i de la molècula d'hidrogen (88K) són molt diferents, el valor numèric de la seva funció de partició a 300K és molt similar. El factor de 6 introduït a través del quocient dels seus números de simetria juga un paper molt important en aquest fet.

Molècula	Diatòmiques		Poliatòmiques						
	Hetero-nuclear AB	Homo-nuclear A <sub>2</sub>	NNO N <sub>2</sub> O HCN NH <sub>2</sub> X	CO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> S C <sub>2</sub> X <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> X <sub>2</sub> CS <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> X NH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> alter-nada eclip-sada	CH <sub>4</sub> C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	SF <sub>6</sub>
$\sigma$	1	2	1	2	3	4	6	12	24

**Taula II.5.2.** Números de simetria d'algunes molècules.

Grup puntual molecular	$\sigma$
$C_1, C_s, C_i, C_{\infty v}$	1
$C_n, C_{nv}, C_{nh}$	$n$
$D_{\infty h}$	2
$D_n, D_{nd}, D_{nh}$	$2n$
$T_d$	12
$O_h$	24

**Taula II.5.3.** Els números de simetria vénen determinats pel grup puntual al que pertany cada molècula. El número coincideix amb l'ordre del subgrup rotacional del grup.

<sup>5</sup> Veure, per exemple, l'article de W. F. Bailey i A. S. Monahan al Journal of Chemical Education, 55(8), d'agost de 1978, planes 489-493 titulat "Statistical Effects and the Evaluation of Entropy Differences in Equilibrium Processes. Symmetry Corrections and Entropy of Mixing".

## Exercicis de la secció II.5

1. Justificar els valors numèrics dels números de simetria  $\sigma$  d'algunes de les molècules poliatòmiques que apareixen a la Taula II.5.2 que es dona en el text.

El número  $\sigma$  està relacionat amb la simetria que presenta la molècula. Les orientacions moleculars equivalents es poden comptabilitzar a través dels diferents eixos de rotació<sup>1</sup>  $C_n$  que té la molècula.

- L'aigua té un eix  $C_2$  (eix de rotació binari) que passa per l'àtom d'oxigen, tots els punts d'aquest eix equidisten dels dos hidrògens i està contingut en el pla que defineix la pròpia molècula. Per tant, la molècula d'aigua presenta 2 orientacions espacials equivalents. Pertany al grup puntual  $C_{2v}$ .
- L'amoniac té un eix  $C_3$  que passa pel nitrogen i tots els seus punts equidisten dels 3 hidrogens. És per això que el número de simetria d'aquesta molècula és 3. Pertany al grup puntual  $C_{3h}$ .
- L'età, tant en les seves formes eclipsada (grup puntual  $D_{3h}$ ) com alternada (grup puntual  $D_{3d}$ ) presenta un eix de rotació ternari (que conté l'enllaç C-C) i tres eixos de rotació binaris perpendiculars a aquest. En la seva forma eclipsada els eixos estan continguts en els plans definit pels enllaços H-C-C-H on intervenen hidrògens eclipsats mútuament. En la forma alternada, els eixos binaris son perpendiculars als plans definit pels enllaços H-C-C-H on intervenen hidrògens totalment oposats (relacionats a través del centre d'inversió del seu grup puntual). En ambdós casos, l'eix de rotació ternari defineix 3 posicions equivalents (rotacions de  $60^\circ$ ) i, alhora, per cada orientació d'aquestes, l'eix de rotació binari en defineix dues més. Així, el número de simetria val  $3 \cdot 2 = 6$ .
- El metà té 4 eixos  $C_3$ . Cadascun d'ells conté a un dels 4 enllaços C-H: el número de simetria val  $3 \cdot 4 = 12$ . Pertany al grup puntual  $T_d$ .
- El benzè té 12 eixos  $C_2$  coplanars a la molècula. Sis d'ells passen per cada parella de carbonis oposats<sup>6</sup>. Així  $\sigma = 2 \cdot 6 = 12$ .

<sup>1</sup> La presència d'un eix de rotació  $n$ -ari,  $C_n$ , indica que si la molècula fa un gir de  $360/n$  graus sobre aquest eix, la seva geometria es manté inalterada i és impossible distingir entre les dues posicions moleculars d'abans i després d'efectuar la rotació. L'eix de rotació és un *element de simetria* (un element geomètric que presenta la molècula) mentre que la operació d'efectuar la rotació sobre aquest eix s'anomena *operació de simetria*.

<sup>6</sup> Per on passen els altres 6 eixos  $C_2$ ?

2. En aquesta secció s'ha definit un paràmetre dels que genèricament es coneixen com a temperatures característiques. Quina és la temperatura característica associada a la funció de partició translacional? Avaluar el seu ordre de magnitud i comentar-ne el seu significat.

Tal i com ja s'ha vist a la secció precedent, el nombre d'estats translacionals assolibles és molt gran a pràcticament qualsevol temperatura (veure per exemple el problema II.4.7). Això es pot interpretar associant al grau de llibertat translacional una temperatura característica molt propera a zero.

Analitzant la fórmula (II.4.9) i rescrivint-la com

$$q_t = \left( \frac{T}{\frac{h^2}{2\pi mk V^{\frac{2}{3}}}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

podem definir la **temperatura característica translacional** com el terme

$$\Theta_t = \frac{h^2}{2\pi mk V^{\frac{2}{3}}} \quad (\text{II.5.7})$$

complint-se llavors que

$$q_t = \left( \frac{T}{\Theta_t} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

És a dir, a la funció de partició translacional se li assigna un factor  $\left( \frac{T}{\Theta_t} \right)^{\frac{1}{2}}$  per a cada dimensió espacial. En el tractament de sistemes de dimensions macroscòpiques la temperatura característica translacional pren un valor molt petit (de l'ordre de  $10^{-17}$  K!). Els resultats respectius per a les dades dels problemes 7, 8 i 9 de la secció anterior són:

- 1.41 · 10<sup>-15</sup> K per l'àtom d'hidrogen.
- 7.07 · 10<sup>-16</sup> K per la molècula de H<sub>2</sub>.
- 4.42 · 10<sup>-17</sup> K per la molècula de O<sub>2</sub>.
- 1.75 · 10<sup>-17</sup> K per la molècula de HBr.

D'aquests resultats inferim que, en augmentar la massa de la partícula, el sistema adopta un tarannà encara "més clàssic" i la temperatura característica tendeix més cap a zero. La temperatura habitual de treball en el laboratori és molt gran en relació a ella. Això justifica que els estats quàntics translacionals es pugin tractar com un continu i que la funció de partició es calculi sense error efectuant una integració.

Per altra banda, quan es consideren sistemes de dimensions microscòpiques, la temperatura translacional característica pot arribar a tenir un valor apreciable (ja es veu a la definició (II.5.7) que, en disminuir el volum, el valor de  $\Theta_t$  creix). Podem considerar el cas de l'estudi d'un àtom d'hidrogen que es troba dins una cavitat o cluster molecular cúbic de 100 Å de costat (volum de  $10^{-24}\text{m}^3$ ): aquest sistema ara té associada una temperatura característica translacional igual a 0.03 K i la funció de partició corresponent té un valor igual a  $q_r=967206$ . Aquest resultat numèric indica que, per aquest sistema, hi ha *pocs* estats translacionals assolibles. És normal que això sigui així: si ens movem dins aquestes magnituds físiques ens hem en el món quàntic i n'experimentem els efectes. El valor numèric de la funció de partició ens indica que, en aquestes circumstàncies, la població de l'estat basal translacional és de l'ordre d'una milionèsima part de la població total (revisar la interpretació de (II.1.1) a la secció corresponent).

3. Per la molècula de CO, la temperatura característica rotacional és de  $\Theta_r=2.77$  K. Calcular, a 25°C, tot considerant-la un rotor rígid:

- El valor clàssic de la funció de partició rotacional.
- El valor exacte ideal de la funció de partició rotacional.
- L'error que es comet en el primer cas.
- La fracció de molècules que ocupa cada nivell i estat.
- Quin és el nivell més poblat a aquesta temperatura.

- El càlcul de la funció de partició clàssica és immediat:

$$q_r^c = \frac{T}{\Theta_r} = 107.6.$$

- El valor exacte de la funció de partició s'obté emprant la recepta (II.5.4). A la Taula II.5.4 se sumarien els resultats. La seva confecció s'ha simplificat en utilitzar un calculador programable. A la taula, cada terme a afegir al sumatori és

Nombre quàntic $J$	$a(J)$	$S(J)$
0	1.00000	1.00000
1	2.94474	3.94474
2	4.72877	8.67352
3	6.26117	14.9347
4	7.47316	22.4078
5	8.32311	30.7310
6	8.79820	39.5292
7	8.91302	48.4422
8	8.70547	57.1476
9	8.23062	65.3783
10	7.55371	72.9320
11	6.74306	79.6750
12	5.86386	85.5389
13	4.97334	90.5123
14	4.11765	94.6299
15	3.33047	97.9604
16	2.63316	100.594
17	2.03600	102.630
18	1.54022	104.170
19	1.14036	105.310
20	0.826583	106.137
21	0.586707	106.723
22	0.407889	107.131
23	0.277799	107.409
24	0.185378	107.594
25	0.121223	107.716
26	0.0776914	107.793
27	0.0488054	107.842
28	0.0300548	107.872
29	0.0181447	107.890
30	0.0107402	107.901
31	0.0062336	107.907
32	0.0035477	107.911
33	0.0019800	107.913
34	0.0010838	107.914
35	0.0005818	107.915
36	0.0003063	107.915

**Taula II.5.4.** Resultats parcials de l'apartat b) del problema 3.

$J$	Població per Nivell (%)	Població per estat (%)
0	0.9267	0.9267
1	2.7288	0.9096
2	4.3819	0.8764
3	5.8019	0.8288
4	6.9250	0.7694
5	7.7126	0.7011
6	8.1529	0.6271
7	8.2593	0.5506
8	8.0670	0.4745
9	7.6269	0.4014
10	6.9997	0.3333
11	6.2485	0.2717
12	5.4338	0.2174
13	4.6086	0.1707
14	3.8156	0.1316
15	3.0862	0.0996
16	2.4400	0.0739
17	1.8867	0.0539
18	1.4272	0.0386
19	1.0567	0.0271
20	0.7660	0.0187
21	0.5437	0.0126
22	0.3780	0.0084
23	0.2574	0.0055
24	0.1718	0.0035
25	0.1123	0.0022
26	0.0720	0.0014
27	0.0452	0.0008
28	0.0279	0.0005
29	0.0168	0.0003
30	0.0100	0.0002
31	0.0058	0.0001
32	0.0033	0.0001
33	0.0018	0.0000
34	0.0010	0.0000
35	0.0005	0.0000
36	0.0003	0.0000

**Taula II.5.5.** Resultats parcials de l'apartat d) del problema 3.

$$0 a(J) = (2J + 1) e^{\frac{-\Theta_r}{T} J(J+1)} \quad (\text{II.5.8})$$

i les sumes parcials es defineixen com

$$S(J) = \sum_{j=0}^J a(j) .$$

D'aquesta manera, la funció de partició és

$$q_r = \lim_{J \rightarrow \infty} S(J) .$$

S'han calculat termes  $a(J)$  consecutius i s'han anat addicionant fins obtenir un valor de  $S(J)$  pràcticament constant. Aquest valor és  $q_r=107.9$

- c) L'error comès en el càlcul de la funció de partició clàssica és només d'un 0.3%. Aquest error és petit degut al fet que la temperatura considerada és molt superior a la temperatura característica rotacional. El quocient entre aquestes dues temperatures és precisament igual al valor de la funció de partició clàssica (quan el número de simetria és igual a la unitat).
- d) La fracció de molècules en el nivell  $J$ -èssim la proporciona el valor de la probabilitat d'ocupació  $p_J$  definida a la relació (I.5.7). Atès que, en aquest problema, la variable  $N$  s'ha substituït per la  $N$ , escrivim

$$p_J = \frac{n_J}{N} = \frac{g_J e^{\frac{-\epsilon_J}{kT}}}{q_r}$$

o el que és el mateix:

$$p_J = \frac{a(J)}{q_r} .$$

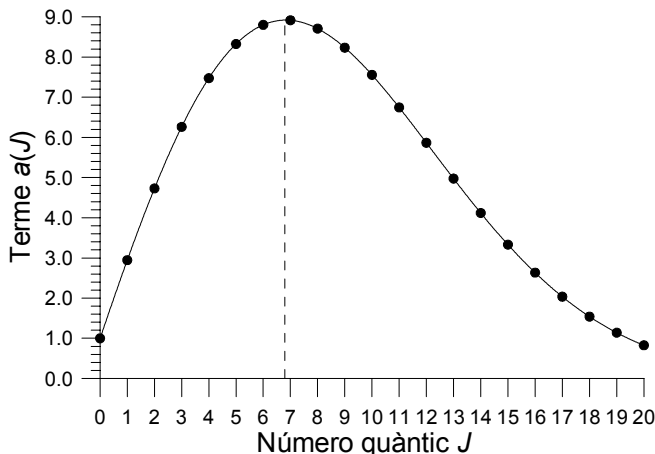
Per calcular l'ocupació per cada estat del nivell  $J$ -èssim s'ha de tenir en compte la degeneració que hi ha en el nivell:

$$p_J^{estat} = \frac{p_J}{2J + 1} .$$

La Taula II.5.5 mostra els valors de l'ocupació (en percentatges) de cada nivell i estat respectiu.

- e) El nivell més poblat és el que es correspon amb  $J=7$  (veure la Taula II.5.5). En canvi, es pot apreciar que l'estat més ocupat és el basal (l'únic que es troba

en un nivell que no té degeneració). Els estats de menys energia sempre estan més poblats!, això és el que ens diu de forma quantitativa la distribució de Boltzmann. La degeneració en els altres nivells provoca que la població màxima de nivell es trobi en un altre que no és el basal.



**Gràfica II.5.2.** Els cercles identifiquen els valors dels termes  $a(J)$  calculats en els problemes 3 i 4. Se senyala el valor no enter igual a 6.8 obtingut en calcular  $J_{max}$  (veure el problema 4).

4. Considerar que a l'expressió (II.5.8) la variable  $J$  és continua. En aquest supòsit derivar el terme  $J$ -èssim respecta a aquesta variable i demostrar que el nivell rotacional de màxima ocupació ve donat per l'expressió

$$0 J_{\max} = \left( \frac{q_r^c}{2} \right)^{\frac{1}{2}} - \frac{1}{2} \quad (\text{II.5.9})$$

on la funció de partició rotacional que apareix és la clàssica per  $\sigma=1$ . Determinar amb aquesta recepta quin és el nivell més ocupat pel cas del problema anterior.

Si es té en compte la definició (II.5.5), igualant a zero la derivada de (II.5.8) es troba

$$\frac{da(J)}{dJ} = \left[ 2 - \frac{(2J+1)^2}{q_r^c} \right] e^{-\frac{J(J+1)}{q_r^c}} = 0$$

i, en ser sempre el terme exponencial no nul, en resulta

$$2 - \frac{(2J+1)^2}{q_r^c} = 0,$$

d'on es pot aïllar el valor de  $J$  associat al nivell de màxima població, obtenint-se el resultat que buscàvem.

Gràficament, es comprova que el valor òptim de  $J$  es correspondrà sempre amb un màxim. Alhora, és fàcil fer el càlcul i demostrar que la segona derivada del terme  $a(J)$  respecta a  $J$  sempre és un número negatiu. Deixem per al lector la comprovació d'això.

En relació al problema anterior i segons la fórmula que s'acaba de demostrar, el nivell més poblat és un dels dos amb nombre quàntic més proper a  $J=(107.6/2)^{1/2}-1/2=6.8$ . Aquest nombre quàntic serà el 6 o el 7 (veure la gràfica II.5.2). El resultat numèric indica que possiblement el nivell més poblat és el que s'identifica amb el valor  $J=7$ . Es comprova que això és així en realitat si es consulta la Taula II.5.5 de l'exercici anterior.

**5.** Avaluar la funció de partició rotacional de la molècula de HCl a 25°C. Per aquesta molècula la constant rotacional val 10.43 cm<sup>-1</sup>.

Amb el coneixement de la constant rotacional, podem calcular la temperatura característica de rotació:

$$\Theta_r = \frac{hc\bar{B}}{k} = 15.01 \text{ K.}$$

Així  $\Theta_r/T=0.050$ . La suma de la sèrie (II.5.4) dóna el valor  $q_r=20.19$ . Sumant fins el terme  $J=10$  ja es disposa del valor parcial 20.14. S'ha utilitzant la mateixa notació de l'exercici 3 en funció dels termes  $a(J)$  i de les sumes parcials  $S(J)$ . Els seus valors es troben a la Taula II.5.6. L'aproximació clàssica permet calcular molt ràpidament  $q_r^c=T/\Theta_r=19.85$  ( $\sigma=1$ ) amb un error de l'1.7%.

El percentatge de població més alt el tindrà el nivell que presenti el valor més gran del terme  $a(J)$ . Aquest nivell és el quart (valor de  $J=3$ ) i la seva probabilitat d'ocupació és

$$p_3 = \frac{a(3)}{q_r} = \frac{3.82426}{20.14} = 0.19.$$

En altres paraules, un 19% de les molècules es troben en aquell nivell.

$J$	$a(J)$	$S(J)$
0	1.00000	1.00000
1	2.71246	3.71246
2	3.69568	7.40814
3	3.82426	11.2324
4	3.28593	14.5183
5	2.42670	16.9450
6	1.56681	18.5119
7	0.893010	19.4049
8	0.452009	19.8569
9	0.203998	20.0609
10	$8.23204 \cdot 10^{-2}$	20.1432
11	$2.97628 \cdot 10^{-2}$	20.1730
12	$9.65574 \cdot 10^{-3}$	20.1826
13	$2.81417 \cdot 10^{-3}$	20.1854
14	$7.37508 \cdot 10^{-4}$	20.1862
15	$1.73922 \cdot 10^{-4}$	20.1863
16	$3.69294 \cdot 10^{-5}$	20.1864

**Taula II.5.6.** Resultats parcials del problema 5.

La fórmula (II.5.9) demostrada a l'exercici anterior ja ens dona una bona orientació del nivell de màxima ocupació:  $J_{max}=2.68$ .

6. Els valors energètics dels 15 primers estats rotacionals de la molècula de HCl s'han obtingut d'un espectre i es poden llegir a la Taula II.5.7. Calcular el valor de la funció de partició rotacional per aquesta molècula a 25°C. Comparar el resultat amb el clàssic i l'obtingut a l'exercici anterior.

Número quàntic $J$	0	1	2	3	4
$\epsilon_J / 10^{-20} \text{J}$	0.000000	0.0421215	0.126345	0.252689	0.421155
Número quàntic $J$	5	6	7	8	9
$\epsilon_J / 10^{-20} \text{J}$	0.631723	0.884412	1.17922	1.51613	1.89517
Número quàntic $J$	10	11	12	13	14
$\epsilon_J / 10^{-20} \text{J}$	2.31632	2.77960	3.28498	3.83248	4.42210

**Taula II.5.7.** Valors energètics dels primers estats rotacionals de la molècula de HCl.

En aquest cas caldrà construir una taula completa on aparegin els elements necessaris per avaluar la funció de partició. Aquests són el nombre quàntic  $J$ , la degeneració  $g_J=2J+1$ , el valor del terme exponencial adimensional  $\epsilon_J/kT$  i, finalment, el terme i sumes parcials  $a(J)$  i  $S(J)$  definits a l'exercici 3 d'aquesta mateixa secció. A la Taula II.5.8 es mostren totes aquestes dades.

El valor de la funció de partició rotacional és 19.88. Podem comparar aquest resultat amb el valor 20.19 obtingut a l'exercici anterior i emprant la sèrie (II.5.4). En aquest cas, el resultat clàssic ( $q_r^c=T/\Theta_r=19.85$ ) és molt proper al que aquí s'acaba d'obtenir.

El resultat numèric de 19.88 que hem trobat aquí s'ha de considerar el més correcte dels 3 que hem calculat, atès que s'han utilitzat dades experimentals espectroscòpiques. Els valors experimentals de la Taula II.5.7 contenen, de forma implícita, diverses correccions en els valors numèrics de les energies dels nivells rotacionals que s'haurien de considerar sempre a la fórmula (II.5.4). Ens referim principalment al fet que la molècula no és un sòlid rigid i que els termes de distorsió centrífuga i d'acoblament rotació-vibració hi juguen el seu paper.

$J$	$g_J$	$\epsilon_J/kT$	$a(J)$	$S(J)$
0	1	0.000000	1.00000	1.00000
1	3	0.102351	2.70814	3.70814
2	5	0.307006	3.67823	7.38637
3	7	0.614012	3.78823	11.1746
4	9	1.02337	3.23444	14.4090
5	11	1.53503	2.36994	16.7790
6	13	2.14904	1.51575	18.2947
7	15	2.86540	0.854402	19.1491
8	17	3.68407	0.427049	19.5762
9	19	4.60509	0.190016	19.7662
10	21	5.62846	0.0754765	19.8417
11	23	6.75418	0.0268180	19.8685
12	25	7.98220	0.00853718	19.8770
13	27	9.31257	0.00243761	19.8795
14	29	10.7453	0.000624846	19.8801

**Taula II.5.8.** Resultats parcials de l'exercici 6.

7. Calcular la funció de partició rotacional clàssica per a la molècula HBr sabent que la seva distància internuclear és de 141.4 pm.

A l'enunciat no s'indica el valor de la constant rotacional. Caldrà calcular-la segons l'equació (II.5.1). El moment d'inèrcia del HBr és  $I = \mu R^2 = 3.279 \cdot 10^{-47}$  kg m<sup>2</sup>. Així, de (II.5.5), es troba que  $B = 853.1$  m<sup>-1</sup> = 8.531 cm<sup>-1</sup> (aquest valor és el que apareix a la Taula II.5.1). De (II.5.5) obtenim  $q_r^c = 24.27$ , on hem considerat el valor del número de simetria  $\sigma = 1$ . Fent aquestes operacions de forma tan detallada s'ha utilitzat dues vegades el valor de la velocitat de la llum. Així, implícitament, els seus valors es cancel·len. La fórmula directa que no requereix l'ús d'aquesta constant física es pot derivar fàcilment:

$$q_r^c = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}.$$

**8.** Hem vist a la Taula II.5.1 que els valors de la temperatura característica rotacional són generalment petits. Quins efectes immediats té això respecte a la ocupació estadística dels estats rotacionals? Com podem interpretar el fet que, per molècules lleugeres, aquest valor sigui més gran?

El fet que les temperatures característiques rotacionals siguin de l'ordre d'uns pocs kelvins té com a conseqüència immediata que, ja a temperatures ordinàries de treball en el laboratori, la població dels estats quàntics excitats rotacionals sigui important. Aquest fet s'ha posat de manifest en alguns dels problemes que s'han resolt. Això es constata experimentalment en els espectres rotacionals i de rotació-vibració moleculars: atès que diversos estats rotacionals excitats estan ocupats quantitativament, es detecten transicions entre ells.

Una temperatura característica rotacional petita és un indicador d'un comportament "més clàssic". Això és el que s'observa en les molècules grans. Per aquestes, les aproximacions clàssiques donades en el text són plenament aplicables. Els seus estats quàntics rotacionals són propers entre ells (almenys de forma efectiva en treballar a temperatures ordinàries). Aquest efecte és tant més acusat com més gran sigui la molècula. Per altra banda, podem dir que les molècules petites presenten un comportament "menys" clàssic. El seu espectre té característiques més reforçades de discretització. Per aquestes molècules, caldrà filar més prim alhora d'efectuar els càlculs de la funció de partició. Un cas extrem el trobem en la molècula de H<sub>2</sub>.

A la secció anterior hem vist que la translació molecular es pot interpretar sempre de forma clàssica. A la propera secció veurem que les vibracions moleculars presenten acusades característiques de discretització quàntica. El cas rotacional el podem interpretar com un cas entremig. Es dona el fet que la variació de mida i massa de les molècules (variacions en el moment d'inèrcia) ens permet saltar d'un comportament a un altre. De totes maneres, aquesta interpretació la fem a partir de les eines matemàtiques que emprem (passem de sumatoris a integrals) però físicament la rotació molecular és un fenomen

quàntic. Caldrà tenir molt present això a la secció II.9 on es fa un tractament de les molècules anomenades *orto* i *para*.

Finalment, cal aclarir que en aquest text prenem en consideració molècules de mida petita. Una petita reflexió ens fa veure que aquestes molècules, si bé són importants, són una minoria.

9. A una determinada temperatura i per a una molècula diatòmica, els percentatges d'ocupació aproximats dels dos primers nivells rotacionals són: 34.8 i 28.5, respectivament.

- a) Atribuir un valor numèric a la funció de partició rotacional per aquesta molècula a aquesta temperatura.
  - b) Determinar si la temperatura en qüestió es pot considerar alta o baixa.
  - c) Indicar quina és la població dels altres nivells rotacionals.
- a) Podem considerar l'expressió de la probabilitat d'ocupació del nivell rotacional associat al número quàntic  $J$ :

$$p_J = \frac{(2J + 1)e^{-\frac{\theta_r J(J+1)}{T}}}{q_r}.$$

De la dada del primer nivell ( $J=0$ ), si prenem la seva energia com a origen de mesura, obtenim

$$p_0 = \frac{(2 \times 0 + 1)e^0}{q_r} = \frac{1}{q_r} = 0.348,$$

d'on  $q_r=2.87$ . Aquest resultat es pot obtenir en recordar la secció II.1 i l'equació (II.1.1).

b) Aplicant el mateix tipus d'expressió, però ara considerant el segon nivell ( $J=1$ ) i emprant el valor de  $q_r$  que acabem d'obtenir, en resulta

$$p_1 = \frac{(2 \times 1 + 1)e^{-\frac{\theta_r 1(1+1)}{T}}}{2.87} = \frac{3e^{-\frac{2\theta_r}{T}}}{2.87} = 0.285,$$

d'on s'aïlla que

$$e^{\frac{-2\theta_r}{T}} = 0.273, \quad \frac{-2\theta_r}{T} = \ln 0.273$$

i

$$\theta_r = 0.65T \quad \text{o} \quad T = 1.539\theta_r.$$

La temperatura de treball no es pot considerar excessivament alta: només és una vegada i mitja superior a la temperatura característica rotacional.

- c) En els apartats previs hem vist que  $\frac{\theta_r}{T} = 0.65$  i que  $q_r^{-1} = 0.348$ . Així, les poblacions de cada nivell, donades en percentatge, es calculen com

$$p_J(\%) = 100 \frac{(2J+1)e^{\frac{-\theta_r J(J+1)}{T}}}{q_r} = 34.8(2J+1)e^{-0.65J(J+1)}.$$

A la Taula II.5.9 que segueix s'indiquen els valors obtinguts pels primers nivells:

$J$	0	1	2	3	4
$p_J(\%)$	34.8	28.5	3.54	0.101	0.00

**Taula II.5.9.** Resultats parcials de l'exercici 9.

**10.** Trobar una expressió de la funció de partició rotacional clàssica d'una molècula poliatòmica en funció de les tres temperatures característiques rotacionals. Després calcular el seu valor per la molècula d'eté a 25°C, la qual té com a temperatures característiques  $\Theta_A=6.95\text{K}$ ,  $\Theta_B=1.44\text{K}$  i  $\Theta_C=1.19\text{K}$ .

En el text s'ha donat l'expressió en termes de les tres constants rotacionals:

$$q_r^c = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{kT}{hc} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\pi}{ABC} \right)^{\frac{1}{2}}.$$

En general, la relació entre una constant rotacional i la temperatura característica ve donada per l'expressió (II.5.3). Per tant, podem escriure,

$$q_r^c = \frac{1}{\sigma} \left[ \left( \frac{kT}{hc} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\pi}{\overline{ABC}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma} \left[ \left( \frac{1}{\frac{hc}{k}} \right)^3 \right]^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\pi}{\overline{ABC}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

i podem agrupar cadascun dels termes on intervé el quocient  $hc/k$  amb la corresponent constant rotacional, obtenint les temperatures característiques:

$$q_r^c = \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma} \left( \frac{\pi}{\left( \frac{\overline{A}hc}{k} \right) \left( \frac{\overline{B}hc}{k} \right) \left( \frac{\overline{C}hc}{k} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma} \left( \frac{\pi}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Pel cas de la molècula d'etè, obtenim

$$q_r^c = \frac{(25 + 273.15)^{\frac{3}{2}}}{4} \left( \frac{\pi}{6.95 \times 1.44 \times 1.19} \right)^{\frac{1}{2}} = 660,$$

on hem considerat que el número de simetria és  $\sigma=4$  (Taula II.5.2).

**11.** A la Taula II.5.1 es pot llegir la temperatura característica de la molècula de  $H_2$ : 85.35K. Calcular el paràmetre corresponent relatiu a la molècula de HD. Suposar que el canvi isotòpic no afecta al valor de la distància mitjana d'enllaç.

L'expressió general de la temperatura característica rotacional s'obté fusionant les relacions (II.5.1) i (II.5.3):

$$\Theta_r = \frac{8\pi^2 I k T}{\sigma h^2} = \frac{8\pi^2 \mu R^2 k T}{\sigma h^2},$$

on hem tingut en compte l'expressió del moment d'inèrcia d'una molècula diatòmica en funció de la seva massa reduïda i de la distància d'enllaç  $R$ .

En plantejar el quocient dels dos valors de  $\Theta_r$ , se simplifiquen les constants i, per hipòtesi, els valors de  $R$ :

$$\frac{\Theta_{H_2}}{\Theta_{HD}} = \frac{\mu_{HD}}{\mu_{H_2}} = \frac{\frac{m_H m_D}{m_H + m_D}}{\frac{m_H m_H}{m_H + m_H}}.$$

Tal i com és habitual, hem menyspreat la massa dels electrons. En considerar que la massa del nucli de deuteri és el doble de la del protó obtenim:

$$\frac{\Theta_{H_2}}{\Theta_{HD}} = \frac{\frac{2m_H m_H}{m_H + 2m_H}}{\frac{m_H m_H}{m_H + m_H}} = \frac{\frac{2m_H}{3}}{\frac{m_H}{2}} = \frac{4}{3}.$$

Així,

$$\Theta_{HD} = \frac{3}{4} \Theta_{H_2} = 64.0\text{K}.$$

El valor s'aproxima molt al que es dona a la Taula II.5.2. Les diferències poden ser degudes a l'efecte del canvi isotòpic sobre la distància d'enllaç, o a efectes experimentals entre altres.

**12.** Per una molècula diatòmica  $AB$  els espectres microones (rotacionals) proveeixen directament el valor de la constant rotacional  $\bar{B}$ . Sabent la massa reduïda,  $\mu$ , de la molècula, donar l'expressió general que permet obtenir la distància internuclear d'equilibri molecular.

A partir de l'expressió (II.5.1) escrivim

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \frac{h}{8\pi^2 \mu R^2 c}$$

d'on

$$R = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \mu c \bar{B}}}.$$

**13.** Per una molècula poliatòmica catalogada com a baldufa simètrica (la que té els tres moments d'inèrcia iguals,  $I_A = I_B = I_C$ ) l'energia dels seus estats rotacionals també ve donada per la relació  $\epsilon_J = hc\bar{B}J(J+1)$ . La diferència respecta a una molècula

lineal està en el fet que la degeneració de cada nivell és igual a  $g_J = (2J+1)^2$ . Mitjançant l'aproximació integral, esbrinar quan val la funció de partició rotacional. Comprovar que el resultat és un cas particular de la relació (II.5.6). Es coneix el resultat integral següent:

$$\int_0^{\infty} e^{-(ax^2+bx+c)} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{\frac{b^2-4ac}{4a}} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{b}{2\sqrt{a}}} e^{-x^2} dx \right).$$

En efectuar els càlculs, si cal a efectes pràctics, considerar que  $T \rightarrow \infty$  (aproximació clàssica).

A partir de l'expressió de l'energia de cada nivell i de la seva degeneració, la funció de partició ideal exacta és

$$q_r = \frac{1}{\sigma} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}},$$

on s'ha inclòs el número de simetria escaient. Aquest sumatori l'aproximem a una integral:

$$q_r \rightarrow q_r^c = \frac{1}{\sigma} \int_0^{\infty} (2J+1)^2 e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ.$$

En primera instància, resollem aquesta integral per parts. En definir

$$u = 2J+1. \quad \text{i} \quad dv = (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ,$$

s'obté

$$du = 2. \quad \text{i} \quad v = \int (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ = \frac{-T}{\Theta_r} e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}.$$

Lavors

$$\begin{aligned} q_r^c &= \frac{1}{\sigma} \left\{ \left[ -(2J+1) \frac{T}{\Theta_r} e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} \right]_0^{\infty} + \frac{2T}{\Theta_r} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ \right\} \\ &= \frac{1}{\sigma} \left\{ \frac{T}{\Theta_r} + \frac{2T}{\Theta_r} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ \right\}. \end{aligned}$$

La darrera integral es pot rescriure i posar en correspondència amb la integral donada a l'enunciat:

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{-\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ = \int_0^{\infty} e^{-\left(\frac{\Theta_r J^2 + \Theta_r J + 0}{T}\right)} dJ$$

$$= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{\Theta_r}{T}}} e^{\frac{\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 - 0}{4\frac{\Theta_r}{T}}} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{\frac{\Theta_r}{T}}{2\sqrt{\frac{\Theta_r}{T}}}} e^{-x^2} dx \right),$$

on s'ha considerat  $a=b=\Theta_r/T$  i  $c=0$ . Així,

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{-\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{\Theta_r}} e^{\frac{\Theta_r}{4T}} \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\Theta_r}{T}}} e^{-x^2} dx \right).$$

En considerar que  $T \rightarrow \infty$  la darrera integral escrita s'ha aproximat a zero i escrivim

$$\int_0^{\infty} e^{\frac{-\Theta_r J(J+1)}{T}} dJ \rightarrow \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{\Theta_r}},$$

on, per la mateixa raó, el terme exponencial multiplicatiu també s'ha aproximat a la unitat. Llavors, la funció de partició rotacional esdevé

$$q_r^c = \frac{1}{\sigma} \left\{ \frac{T}{\Theta_r} + \frac{2T}{\Theta_r} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi T}{\Theta_r}} \right\}$$

$$= \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_r} \left( 1 + \sqrt{\frac{\pi T}{\Theta_r}} \right) \rightarrow \frac{1}{\sigma} \frac{T}{\Theta_r} \sqrt{\frac{\pi T}{\Theta_r}}.$$

De nou, atès que  $T \rightarrow \infty$ , s'ha menystenit el valor 1 enfront del de l'arrel quadrada. El resultat final,

$$q_r^c = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right)^{\frac{3}{2}},$$

coincideix amb el que es dona en el text a (II.5.6) quan  $\bar{A} = \bar{B} = \bar{C}$  :

$$q_r^c = \frac{1}{\sigma} \left( \frac{kT}{hc} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{\pi}{\bar{B}^3} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{kT}{hc\bar{B}} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\sigma} \left( \frac{T}{\Theta_r} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

## II.6 La funció de partició vibracional

Normalment, en les aplicacions senzilles o simplificades, es pren el model de l'oscil·lador harmònic a fi de simular el col·lectiu d'estats vibracionals que presenten els modes normals moleculars. L'espectre d'energies per a un oscil·lador harmònic és prou senzill<sup>1</sup>:  $\{\epsilon_v\} = \{(v + \frac{1}{2})h\nu\}$  (apèndix E) on  $\nu$  és la freqüència d'oscil·lació i  $v$  és el nombre quàntic vibracional. Cal associar aquest espectre energètic als diferents estats que presenta un sol mode normal de vibració molecular. Més endavant, en aquesta mateixa secció, es discutirà el cas del tractament de diversos modes normals.

### 1. Tractament d'un sol mode normal. Molècules diatòmiques

Paral·lelament al que es fa en el tractament de les rotacions moleculars, en el cas vibracional es defineix la **Temperatura característica vibracional**:

$$\Theta_v = \frac{h\nu}{k} \quad (\text{II.6.1})$$

o bé

$$\Theta_v = \frac{hc\bar{\nu}}{k}$$

si la freqüència es dóna en nombres d'ona. En aquest darrer cas es pot comparar la definició de la temperatura característica vibracional amb la rotacional que apareix a l'equació (II.5.3). En les expressions respectives, veiem que tant la freqüència com la constant rotacional juguen el mateix paper i és per això tenen les mateixes unitats.

Igual que en el cas rotacional, la temperatura característica vibracional és un paràmetre que podem prendre com a referència per decidir si la temperatura de treball experimental o de càlcul es pot considerar alta o baixa. En general, les temperatures ordinàries estan molt per sota d'aquesta. Això es tradueix en el fet que hi ha pocs nivells vibracionals (generalment un o dos) ocupats de forma significativa. A la Taula II.6.1 es poden llegir temperatures característiques de vibració de modes normals d'algunes molècules.

Atesa l'expressió genèrica de les funcions de partició, obtindrem el valor de la funció de partició vibracional associada a un mode normal de vibració molecular com el resultat de sumar la sèrie següent:

---

<sup>1</sup> No considerarem el tractament de l'anharmonicitat. En aquest context, una primera correcció a l'espectre energètic de l'oscil·lador harmònic és la introducció de l'anomenada *constant d'anharmonicitat*,  $\chi_e$ , la qual depèn de cada oscil·lador (de cada molècula diatòmica o de cada mode normal). L'energia dels estats quàntics vibracionals s'escriu llavors com  $\epsilon_v = (v + \frac{1}{2})h\nu - \chi_e(v + \frac{1}{2})^2 h\nu$ .

$$q_v = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-\left(v+\frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\frac{h\nu}{kT}} = e^{-\frac{\Theta_v}{2T}} \sum_{v=0}^{\infty} e^{-v\frac{\Theta_v}{T}} .$$

El sumatori no presenta dificultat. Es tracta de sumar els termes d'una progressió geomètrica de primer terme 1 i raó igual a  $e^{-\frac{\Theta_v}{T}}$  :

$$q_v = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} . \quad (\text{II.6.2})$$

Molècula	$\bar{\nu} / \text{cm}^{-1}$	$\Theta_v / \text{K}$
H <sub>2</sub>	4161	5990
HD	3630	5226
HO	3550	5110
D <sub>2</sub>	2991	4307
H <sup>35</sup> Cl	2884	4151
HBr	2647	3810.5
<sup>14</sup> N <sub>2</sub>	2329	3374
HI	2254	3245
CO	2143	3085
NO	1879	2705
O <sub>2</sub>	1556	2239
<sup>35</sup> Cl <sub>2</sub>	554.4	798
Br <sub>2</sub>	319.6	460
I <sub>2</sub>	213.3	307
Na <sub>2</sub>	159.1	229

**Taula II.6.1.** Freqüències i temperatures vibracionals característiques dels modes normals d'algunes molècules diatòmiques.

Un mode normal molecular, però, no es comporta exactament com un oscil·lador harmònic. Per ser més estrictes, en calcular una funció de partició vibracional, s'hauria de recórrer a les dades espectroscòpiques (generalment d'espectres IR) i prendre els

valors de les energies dels diferents estats vibracionals moleculars associats a un mode normal en particular:  $\{\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \dots\}$ . És la suma sobre aquests estats el que constitueix el càlcul acurat de la funció de partició vibracional:

$$q_v = e^{\frac{-h\gamma_0}{kT}} + e^{\frac{-h\gamma_1}{kT}} + e^{\frac{-h\gamma_2}{kT}} + \dots = \sum_{v=0}^{\infty} e^{\frac{-h\gamma_v}{kT}}.$$

Dur a terme això a la pràctica presenta algunes característiques específiques:

- 1) S'ha de conèixer l'espectre vibracional molecular, o sia, el conjunt d'energies per cada estat quàntic de cada mode normal:  $\{\gamma_0, \gamma_1, \gamma_2, \dots\}$ .
- 2) Per efectes de la població, a baixa temperatura (en comparació a la temperatura característica vibracional), normalment només es disposarà de dades espectroscòpiques fiables dels primers estats. Cal tenir present, però, que a través de l'estudi dels espectres electrònics (generalment espectres de UV), almenys per les molècules més senzilles, es poden arribar a conèixer pràcticament la totalitat dels estats quàntics vibracionals dels primers estats electrònics.
- 3) Tot i que hem obviat parlar de l'acoblament rotació-vibració, les dades experimentals que s'obtenen aporten aquest tipus d'informació.

Les probabilitats d'ocupació dels estats vibracionals vénen donades per l'equació (I.5.7), o sia (veure exercici 1):

$$p_v = \frac{n_v}{N} = \frac{e^{\frac{-\Theta_v}{T} \left( v + \frac{1}{2} \right)}}{q_v} = e^{-v \frac{\Theta_v}{T}} \left( 1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \right), \quad (\text{II.6.3})$$

on, pel fet que estem considerant aplicacions a nivell microscòpic, la variable genèrica  $N$  a la que es fa esment a la Part I d'aquest llibre ha estat substituïda per  $N$ . Aquesta variable aquí denota el nombre d'oscil·ladors que es consideren i, atès que no presenten degeneració, coincideix amb el nombre de molècules diatòmiques que eventualment s'estudiïn.

El coneixement de les probabilitats  $p_v$  ens permet veure quina és la variació amb la temperatura de les ocupacions dels estats d'un oscil·lador harmònic. Els resultats obtinguts per a un mode normal típic que té una freqüència de vibració de  $2000 \text{ cm}^{-1} = 6.0 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$  ( $\Theta_v = 2879.6 \text{ K}$ ), es sumariuen a la Taula II.6.2. Els resultats numèrics exposats a la taula no són sempre aplicables als estats moleculars vibracionals atès que, a altes temperatures, les molècules normalment es dissocien.

$v$	$p_v = n_v/N (\%)$				
0	99.99	94.38	63.21	43.78	25.02
1	0.0064	5.300	23.25	24.61	18.76
2	0.0	0.2976	8.554	13.84	14.07
3	0.0	0.0167	3.147	7.779	10.55
4	0.0	0.00094	1.158	4.373	7.908
5	0.0	0.00005	0.4259	2.459	5.929
6	0.0	0.000003	0.1567	1.382	4.446
7	0.0	0.0	0.0576	0.7770	3.333
8	0.0	0.0	0.0212	0.4368	2.499
9	0.0	0.0	0.0078	0.2456	1.874
10	0.0	0.0	0.0029	0.1381	1.405
$q_v$	1.000	1.059	1.582	2.284	3.996
$\Theta_v/T$	9.660	2.88	1.000	0.5759	0.288
$T(K)$	298.0	1000	2879.6	5000	10000

**Taula II.6.2.** Ocupacions dels nivells vibracionals calculats amb la relació (II.6.3) a diferents temperatures per un mode normal amb una freqüència característica de  $2000.0 \text{ cm}^{-1}$ . Per a cada temperatura s'especifiquen els valors del quocient  $\Theta_v/T$  i de la funció de partició (II.6.4).

En algunes aplicacions es fa una translació del zero d'energies de tal manera que aquest coincideix amb el primer estat vibracional. Això ja es va fer a la secció II.1 quan s'estudiava la interpretació del significat de la funció de partició. En aquest cas, l'espectre energètic és  $\{0, hv, 2hv, 3hv, \dots\}$  i la funció de partició esdevé

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} \quad (\text{II.6.4})$$

És aquesta expressió la que retorna un valor numèric que és indicatiu de quants estats quàntics (en aquest cas vibracionals) són assolibles pel sistema a través d'un mode normal determinat.

Si a la pràctica és possible elevar molt la temperatura de treball i no es descomposa el sistema estudiat, quan la temperatura és molt més gran que la característica vibracional, s'aproxima el quocient  $\Theta_v/T$  a 0. En aquest cas, els termes exponencials es poden desenvolupar com la sèrie truncada  $e^{-x} \approx 1-x$  i tant la funció de partició vibracional (II.6.2) com la (II.6.4) tendeixen a:

$$q_v \rightarrow \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\Theta_v}{T}\right)} = \frac{1}{\frac{\Theta_v}{T}} = \frac{T}{\Theta_v} .$$

Aquesta darrera expressió coincideix amb la funció de partició vibracional clàssica obtinguda en el tractament clàssic de la Termodinàmica Estadística (secció II.11):

$$q_v^c = \frac{T}{\Theta_v} = \frac{kT}{h\nu} . \quad (\text{II.6.5})$$

## 2. Tractament de varis modes normals. Molècules poliatòmiques

Fins ara hem discutit el càlcul de la funció de partició per a un sol mode normal de vibració i ho hem fet associant-lo al comportament i descripció d'un oscil·lador harmònic. Una molècula de  $n$  àtoms presenta  $K = 3n-5$  (si és lineal) o  $3n-6$  (si no és lineal) modes normals de vibració. Per aquestes molècules s'ha de calcular el valor de la funció de partició per a cada mode normal  $m$ ,  $q_v^{(m)}$ , fent-hi intervenir, per a cada cas, la freqüència de vibració característica d'aquell mode normal. La funció de partició vibracional molecular es calcula com el producte de totes les funcions de partició individuals (veure els exercicis 3 i 4):

$$q_v^{\text{molecular}} = q_v^{[K]} = \prod_{m=1}^K q_v^{(m)}(\Theta_v^{(m)}) , \quad (\text{II.6.6})$$

on explicitem que cada mode normal està associat a una temperatura característica vibracional pròpia. Segons la fórmula precedent, si hi ha algun mode normal degenerat  $d$  vegades, la seva funció de partició apareixerà elevada a l'enter  $d$ . A la Taula II.6.3 es poden llegir les temperatures característiques vibracionals dels modes normals d'algunes molècules poliatòmiques.

Generalment, cada mode normal té associada una funció de partició amb un valor molt proper a la unitat, sobretot en el cas de les molècules diatòmiques lleugeres. Però cal tenir present que, en les molècules poliatòmiques i per efecte d'acumulació, la funció de partició vibracional total pot arribar a assolir un valor significativament més gran que 1 (exercici 3).

Molècula	$\Theta_v / \text{K}$
CO <sub>2</sub>	3360, 1890, 954 (2)
NH <sub>3</sub>	4880 (2), 4780, 2330 (2), 1360
H <sub>2</sub> O	5360, 5160, 2290
CHCl <sub>3</sub>	4330, 1745 (2), 1090 (2), 938, 523, 374 (2)

**Taula II.6.3.** Temperatures característiques vibracionals dels modes normals d'algunes molècules poliatòmiques. Els números entre parèntesi indiquen la degeneració del mode normal corresponent.

## Exercicis de la secció II.6

1. En relació a alguns dels resultats vistos a la teoria, demostrar que, en fer una translació en l'energia dels estats, la probabilitat d'ocupació dels estats és invariant. Així es comprovarà que les probabilitats d'ocupació dels estats vibracionals de l'equació (II.6.3) no s'alteren tant si s'empra la definició (II.6.2) com la (II.6.4) per a la funció de partició vibracional.

Podem resoldre el problema de forma general. El resultat serà aplicable a qualsevol tipus de funció de partició. Tal i com s'ha vist en el problema I.5.8, si considerem un conjunt d'estats energètics ordenats en una escala d'energies:  $\{\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, \dots\}$  i té una funció de partició  $q$ , si es fa una translació de l'origen d'energies, l'espectre energètic esdevé  $\{\alpha+\gamma_1, \alpha+\gamma_2, \alpha+\gamma_3, \dots\}$  i la nova funció de partició és

$$q' = e^{\frac{-\alpha}{kT}} q.$$

Així doncs, en el primer cas, les probabilitats d'ocupació de cada estat són

$$p_i = \frac{n_i}{N} = \frac{e^{\frac{-\gamma_i}{kT}}}{q}.$$

La probabilitat d'ocupació dels nous estats continua essent

$$p_i' = \frac{e^{\frac{-(\alpha+\gamma_i)}{kT}}}{q'} = \frac{e^{\frac{-(\alpha+\gamma_i)}{kT}}}{e^{\frac{-\alpha}{kT}} q} = \frac{e^{\frac{-\alpha}{kT}} e^{\frac{-\gamma_i}{kT}}}{e^{\frac{-\alpha}{kT}} q} = \frac{e^{\frac{-\gamma_i}{kT}}}{q} = p_i.$$

Efectivament, les probabilitats d'ocupació d'estat romanen invariants respecte a l'origen de mesures. Aquest resultat és compulsiu.

2. La definició del sinus hiperbòlic és  $\sinh(x) = (e^x - e^{-x})/2$ . Demostrar que la funció de partició (II.6.2) també es pot escriure com

$$q_v = \frac{1}{2 \sinh \frac{\Theta_v}{2T}}.$$

Per simplificar la notació podem definir el terme adimensional  $x = \Theta_v/T$  (l'invers de la temperatura reduïda) i llavors escriure:

$$q_v = \frac{e^{\frac{-x}{2}}}{1 - e^{-x}}.$$

Dividint numerador i denominador pel primer,

$$q_v = \frac{1}{e^{\frac{x}{2}} - e^{\frac{-x}{2}}} = \frac{1}{2 \sinh \frac{x}{2}}.$$

**3.** L'oscil·lador de Fermi es va concebre per estudiar l'estadística de Fermi-Dirac (secció I.6). Aquest oscil·lador només presenta 2 estats quàntics amb energies  $\{0, \varepsilon\}$ . Calcular:

- la funció de partició d'un oscil·lador de Fermi.
- la funció de partició d'un conjunt de  $K$  oscil·ladors de Fermi idèntics.
- els valors respectius de les dues funcions de partició precedents quan  $\varepsilon = 2kT$  i  $K = 9$ .

- Per avaluar la funció de partició només cal sumar dos termes:

$$q_v = 1 + e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}.$$

- I per un conjunt de  $K$  oscil·ladors de Fermi idèntics

$$q_v^{[K]} = (q_v)^K = \left(1 + e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}\right)^K.$$

- Els valors numèrics són  $q_v = 1.135$  i  $q_v^{[9]} = (q_v)^9 = 3.134$  per a tot el sistema. Per a cada oscil·lador el valor de la funció de partició és molt proper a la unitat. Això vol dir que, segons la interpretació general que donem a aquesta magnitud, pràcticament només hi ha un estat assolible a la temperatura indicada. Per altra banda, encara que això passi per a cada mode normal de vibració, quan el sistema en presenta més d'un es disposa de més graus de llibertat. El resultat final és que hi ha més estats accessibles quan el sistema es mira globalment, o sia, quan es considera *tota* l'estructura vibracional del

sistema. Atès el valor numèric de l'exemple hi ha un grau d'accés global equivalent a uns tres nivells assolibles.

El comentari que s'ha fet a aquests valors numèrics també és aplicable als resultats obtinguts a temperatures ordinàries per oscil·ladors harmònics que simulen sistemes moleculars. En aquest exemple, podem considerar que hem tractat la modelització d'una molècula no lineal de cinc àtoms, com l'àcid metanoic, les que tenen  $3 \cdot 5 - 6 = 9 = K$  modes normals. Cal tenir present, doncs, que les molècules poliatòmiques tenen un nombre de modes normals apreciable (per exemple, una molècula petita com l'etanol ja té  $3 \times 9 - 6 = 21$  modes normals). Això provoca que les contribucions de la funció de partició vibracional a determinades funcions termodinàmiques siguin importants, tot i que les contribucions individuals de cada mode normal siguin petites. L'entropia és una de les funcions que es ressent més d'aquest fet.

**4.** Demostrar, assumint el criteri de la partició de l'energia, que la funció de partició vibracional molecular es calcula com el producte de totes les funcions de partició particulars de cada mode normal.

Assumir el criteri de la partició de l'energia és el mateix que suposar que no hi ha acoblament entre els diversos modes de vibració. En aquest supòsit, podem expressar l'energia vibracional total de la molècula,  $E_v$ , com a suma de les diferents energies vibracionals de cada mode normal:

$$E_v = \sum_{m=1}^K \epsilon_{v_m} .$$

En aquesta notació, la molècula té  $n$  àtoms i  $K$  val  $3n-5$  o  $3n-6$ , segons és lineal o no, respectivament. L'índex  $m$  corre sobre els diversos modes normals. Els nombres quàntics  $v_m$  fan referència a l'estat quàntic  $v$ -èsim del mode normal  $m$ -èsim. Aquesta darrera expressió per a  $E_v$  ens permet rescriure la funció de partició vibracional molecular de la manera següent:

$$q_v^{molecular} = \sum_v e^{-\beta E_v} = \sum_{v_1=0}^{\infty} \sum_{v_2=0}^{\infty} \dots \sum_{v_K=0}^{\infty} e^{-\beta(\epsilon_{v_1} + \epsilon_{v_2} + \dots + \epsilon_{v_K})} .$$

Les regles bàsiques de l'àlgebra dels sumatoris (secció 0.1) ens permeten escriure:

$$q_v^{molecular} = \left( \sum_{v_1=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{v_1}} \right) \left( \sum_{v_2=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{v_2}} \right) \dots \left( \sum_{v_K=0}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_{v_K}} \right) .$$

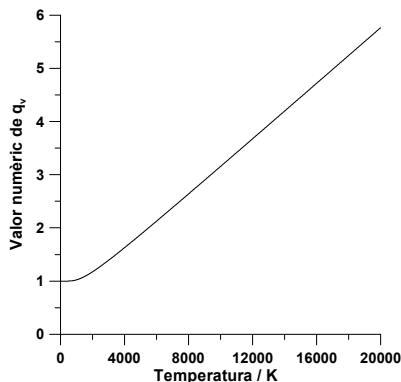
Aquesta darrera expressió s'identifica amb el producte de  $K$  funcions de partició, cadascuna d'elles pròpia d'un mode normal. Aquesta igualtat és la mateixa que la (II.6.6).

5. Calcular el valor de la funció de partició per a la molècula de HBr a  $25^\circ\text{C}$  sabent que la seva freqüència vibracional és de  $2650\text{ cm}^{-1}$ .

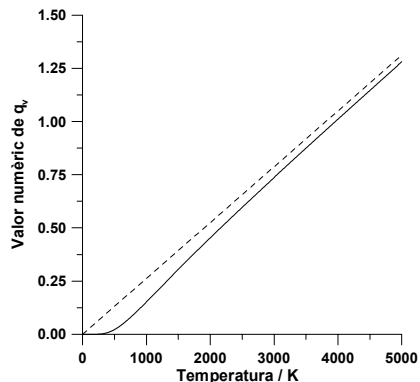
Podem calcular la freqüència en unitats de Hz multiplicant per la velocitat de la llum:  $\nu = 7.942 \cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$ . La temperatura característica és  $\Theta_v = h\nu/k = 3810.5\text{ K}$ , la qual és considerablement alta. Si prenem com a origen d'energies vibracionals el nivell amb nombre quàntic  $\nu=0$  obtenim, tot emprant la relació (II.6.4)

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} = \frac{1}{1 - e^{-12.79}} = 1.000.$$

L'alta temperatura característica ja ens indicava que només un estat (el basal) estaria ocupat. Aquesta situació és la típica pels casos d'aplicacions moleculars i en considerar un sol mode normal. La Gràfica II.6.1 mostra com varia el valor de la funció de partició (II.6.4) en funció de la temperatura. S'observa que només a altes temperatures es comencen a poblar estats vibracionals excitats.



**Gràfica II.6.1.** Valor de la funció de partició vibracional (II.6.4) en funció de la temperatura. S'ha emprat el valor  $\Theta_v=3810.5\text{ K}$  obtingut en el problema 5.



**Gràfica II.6.2.** Comparació del valor de la funció de partició vibracional (II.6.2) (línia contínua) respecte el valor clàssic (II.6.5) (línia discontinua). S'observa que només a altes temperatures es pot aproximar la primera a la segona.

A la Gràfica II.6.2 es representa el valor de la funció de partició (II.6.2). Es pot observar com el valor clàssic de la funció de partició vibracional (II.6.5) (la línia discontinua) només s'assoleix a altes temperatures. Aquesta recta és l'assíptota de la funció de partició exacta per un oscil·lador harmònic.

6. Es va escalfar nitrogen molecular en un arc elèctric i les observacions espectroscòpiques varen indicar que la proporció de molècules en els primers estats vibracionals (de l'estat electrònic fonamental) eren les de la taula que segueix:

$v$	0	1	2	3
$n_v/n_0$	1.00	0.26	0.07	0.00

Demostrar que el gas es trobava en equilibri termodinàmic. La freqüència de vibració del mode normal és de  $2329 \text{ cm}^{-1}$  (Taula II.6.1). En base a això dir a quina temperatura es varen fer les mesures.

Les ocupacions relatives de cada nivell respecta al basal vénen donades per l'expressió

$$\frac{n_v}{n_0} = e^{\frac{-(\varepsilon_v - \varepsilon_0)}{kT}}$$

En el context de l'aproximació harmònica, la diferència d'energies és

$$\varepsilon_v - \varepsilon_0 = h\nu \left( v + \frac{1}{2} \right) - h\nu \left( 0 + \frac{1}{2} \right) = h\nu v,$$

amb la qual cosa obtenim

$$\frac{n_v}{n_0} = e^{\frac{-h\nu v}{kT}} \quad \text{i} \quad \ln \frac{n_v}{n_0} = \frac{-h\nu}{kT} v.$$

En general, hauríem d'efectuar una regressió lineal considerant la darrera expressió per valors de  $v=1, 2$ , etc. En el nostre cas, però, per  $v=3$  ja no tenim prou precisió. Per tant, considerem la recta que passa pels punts amb abscisses  $v=1$  i  $v=2$  (tant podem operar fent l'ajust o emprant les relacions analítiques prèvies). Hem obtingut els paràmetres següents:

- Ordenada a l'origen igual a  $-0.035$ , la qual és força propera al valor teòric de  $0.00$ .
- Pendent de  $-1.31$ , del qual  $T = 0.76\Theta_v$ .

A l'enunciat se'ns diu que la freqüència  $\nu$  és igual a

$$\nu = \frac{2329}{\text{cm}} \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \frac{3 \times 10^8 \text{ m}}{1 \text{ s}} = 6.987 \cdot 10^{13} \text{ Hz.}$$

Finalment, doncs, amb les xifres significatives adequades, escrivim

$$T = \frac{h\nu}{1.31k} = 2500 \text{ K.}$$

En considerar només dos punts de la recta, també admetem (no ho demostrem) que el sistema es troba en equilibri termodinàmic. Tot i això, la tendència de les dades de l'enunciat permet dir que l'equilibri possiblement s'ha assolit. En general, per demostrar que el sistema es troba en equilibri, s'haurà d'obtenir una bona recta de correlació amb el major nombre de punts possible.

7. Per la molècula diatòmica  $\text{Na}_2$  se sap que la freqüència de vibració del mode normal és de  $159.1 \text{ cm}^{-1}$  (Taula II.6.1). Suposant que la vibració és harmònica, quina és la població de partícules del segon estat excitat relativa a l'estat fonamental a 300K? Quina hauria de ser la temperatura per fer que aquesta relació fos igual a 0.75?

La relació de poblacions entre els dos estats involucrats a l'enunciat és

$$\frac{n_2}{n_0} = e^{\frac{-(\epsilon_2 - \epsilon_0)}{kT}} = e^{\frac{-2h\nu}{kT}},$$

on, tal i com s'ha fet a l'exercici anterior, s'ha considerat el model harmònic. Per l'espècie  $\text{Na}_2$  obtenim

$$\nu = \frac{159.1}{\text{cm}} \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \frac{3 \times 10^8 \text{ m}}{1 \text{ s}} = 4.773 \cdot 10^{12} \text{ Hz,}$$

d'on  $n_2/n_0 = e^{-1.527} = 0.217$ .

Podem calcular la temperatura de treball prenent logaritmes a l'expressió del quocient de poblacions i d'on isolem la variable  $T$ :

$$T = \frac{-2h\nu}{k \ln \frac{n_2}{n_0}} = \frac{2h\nu}{k \ln \frac{n_0}{n_2}}.$$

---

I d'aquí es calcula que, per obtenir una proporció  $n_2/n_0=0.75$ , cal una temperatura d'uns  $T=1590\text{K}$ .

L'expressió de la variable  $T$  en funció del quocient  $n_0/n_2$  ens posa de manifest que per igualar les poblacions caldrà fer tendir la temperatura a infinit.

## II.7 La funció de partició electrònica

Per avaluar les funcions de partició translacional, rotacional i vibracional hem recorregut sempre a un model quàntic senzill (caixa quàntica, rotor rígid o oscil·lador harmònic, respectivament). El model sempre ens ha permès avaluar de forma ràpida la suma que intervé en la definició de la funció de partició. Pel que respecta a l'estructura electrònica de les molècules, no existeix un model quàntic senzill sobre el qual ens pugem basar. No es poden fer càlculs sistemàtics de la funció de partició electrònica. Per avaluar-la exactament s'hauria de recórrer a la resolució de l'equació d'Schrödinger o a dades espectroscòpiques que indiquessin quines són les energies de cada estat electrònic o les diferències energètiques que hi ha entre ells. Tot i aquestes dificultats que es troben a priori, generalment el càlcul de la funció de partició electrònica es simplifica molt, tal i com veurem a continuació.

Quan estudiàvem el significat de la funció de partició a la secció II.1, vàiem que el seu valor està condicionat per l'espaiat efectiu que hi ha entre les energies dels diferents nivells quàntics. També hem vist, pel cas de l'oscil·lador, que es pot considerar que l'estat fonamental sempre té energia nul·la i que l'energia associada als altres estats és la diferència respecte a aquesta. En aquesta secció també prendrem aquest criteri. Si denotem les energies dels diferents estats electrònics com  $\{\epsilon_0, \epsilon_1, \epsilon_2, \dots\}$ , la funció de partició electrònica l'escriurem com

$$q_e = \sum_{e=0}^{\infty} g_e e^{-\beta\epsilon_e} = g_0 e^{-\beta\epsilon_0} + g_1 e^{-\beta\epsilon_1} + \dots, \quad (\text{II.7.1})$$

on la degeneració de cada nivell ve donada pel conjunt de paràmetres  $\{g_e\}$ . Pel que s'acaba de dir més amunt, el valor energètic de l'estat basal el prenem com  $\epsilon_0=0$ . Els valors de  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$  són, en general, molt grans. Llavors, el valor numèric de la funció de partició es podrà aproximar a:

$$q_e = g_0 e^{-\beta\epsilon_0} + g_1 e^{-\beta\epsilon_1} + \dots \approx g_0 + g_1 e^{-\beta\epsilon_1} \quad (\text{II.7.2})$$

i en ser, generalment,  $\epsilon_1$  un nombre gran positiu i  $\beta$  un paràmetre també positiu, la majoria de les vegades el valor numèric de la funció de partició es correspon amb la degeneració de l'estat fonamental:

$$q_e \approx g_0. \quad (\text{II.7.3})$$

Aquesta aproximació es mantindria vàlida fins arribar generalment a temperatures de 5000 o 10000 K, però en realitat, en molt casos la molècula ja es pot descompondre a temperatures més baixes.

Espècie	Estat (terme espectral)	$g_0, g_1, g_2$	$\Theta_e / \text{K}$
Li	$^2S_{1/2}$	2	0
C	$^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$	1, 3, 5	0, 24, 63
N	$^4S_{3/2}$	4	0
O	$^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1D_2$	5, 3, 1, 5	0, 228, 326, 22830
F	$^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$	4, 2	0, 590
Cl	$^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$	4, 2	0, 1300
Br	$^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$	4, 2	0, 5440
I	$^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}$	4, 2	0, 11100
$N_2$	$^1\Sigma_g^+$	1	0
NO	$^2\Pi_{1/2}, ^2\Pi_{3/2}$	2, 2	0, 178
$O_2$	$^3\Sigma_g^-, ^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+$	3, 2, 1	0, 11341, 18878
$F_2$	$^1\Sigma_g^+$	1	0

**Taula II.7.1.** Termes espectrals, degeneracions i temperatures electròniques característiques dels primers estats electrònics d'alguns àtoms i molècules diatòmiques.

El valor de la degeneració  $g_0$  depèn de la configuració espectral de la molècula o àtom. A la Taula II.7.1 es poden llegir les degeneracions electròniques del primer o primers nivells electrònics d'alguns àtoms o molècules. Quan també es llisten les dades d'algun nivell excitat es fa referència a la **Temperatura característica electrònica**. D'aquesta manera es dona una idea de quina és la separació energètica que hi ha entre els dos nivells. Aquesta temperatura es calcula com

$$\Theta_e = \frac{h\nu}{k},$$

on aquí la freqüència  $\nu$  és la freqüència espectroscòpica de la transició que hi pot haver entre el nivell considerat i el fonamental. En aquest cas, la funció de partició es pot escriure com

$$q_e = g_0 + g_1 e^{-\frac{\Theta_{e,1}}{T}} + g_2 e^{-\frac{\Theta_{e,2}}{T}} + \dots,$$

on cal especificar una temperatura característica associada a cada estat excitat.

A la Taula II.7.1 apreciem que, a vegades, la separació energètica entre els dos primers nivells és molt gran. En aquests casos, això justifica que la funció de partició es faci igual a la degeneració del primer nivell. Hi ha més informació a les taules II.7.2 i II.7.3 que es donen a l'apartat d'exercicis d'aquesta secció.

En els àtoms, si el nivell electrònic es descriu amb un terme<sup>1</sup> del tipus  $^{2S+1}\Gamma_J$ , la seva degeneració és igual a  $2J+1$ . En canvi, per les molècules diatòmiques, la degeneració ve donada per la multiplicitat  $2S+1$  del terme  $^{2S+1}\Gamma$  si es compleix que  $\Gamma=\Sigma$  (el terme és sigma), en els altres casos la degeneració és  $2(2S+1)$ . Atès que els valors numèrics de la multiplicitat poden ser de l'ordre de 3, 4 o 6, tot i que les temperatures característiques electròniques siguin grans en alguns casos, no es pot menysprear la contribució electrònica al valor de la funció de partició molecular.

A continuació es llisten alguns casos particulars on es produeixen el màxim nombre d'aparellaments d'electrons en els orbitals atòmics o moleculars:

- 1)  $q_e=1$  quan un àtom té un nombre parell d'electrons i forma una capa tancada (té tots els electrons aparellats i es troba en un estat singlet). En són casos particulars els àtoms de Be, He, Ne, Ar,... en el seu estat fonamental<sup>2</sup>.
- 2)  $q_e=2$  quan un àtom o molècula té un nombre senar d'electrons i, també en el seu estat fonamental, només n'hi ha un de desaparellat (l'estat electrònic és un doblet). Per exemple: H, Li, Na, K, ...
- 3) Pels àtoms de F, Cl, Br i I es té  $g_0=4$ . A més a més, en el cas dels halògens (i, tal i com es veu a la Taula II.7.1, sobretot pel fluor), moltes vegades el primer estat electrònic excitat pot contribuir significativament al sumatori de la funció de partició<sup>3</sup>. Tot i que en aquest cas caldrà afegir més termes a la suma, aquesta convergeix molt ràpidament.

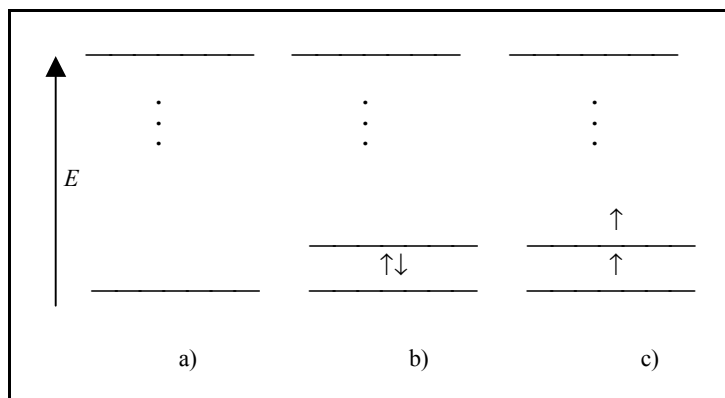
<sup>1</sup> Es tracta dels termes espectrals obtinguts en l'anomenada aproximació de Russell-Saunders. La seva obtenció tant per àtoms com per molècules diatòmiques, encara que és simple i sistemàtica, escapa a les intencions d'aquest llibre.

<sup>2</sup> En el cas dels gasos nobles, la separació energètica entre els primer nivell excitat i el fonamental és de l'ordre de 10 o 20 eV (temperatura característica d'uns  $10^5$  K) la qual cosa indica que es pot considerar que el primer nivell excitat no està significativament poblat.

<sup>3</sup> La separació energètica entre els primers nivells excitats i el fonamental és igual a 0.050, 0.11, 0.46 i 0.94 eV, respectivament. Les temperatures característiques electròniques són de l'ordre de 590, 1300, 5300 i 11000 K.

Hi ha altres casos prou coneguts que es citen a molts llocs de la bibliografia i que es tracten de forma particular. Per exemple:

- 1) Escalfant MgO a 1000 K s'obté l'espècie MgO diatòmica. Aquesta presenta un estat fonamental a capa tancada (un nombre parell d'electrons tots ells aparellats) però la presència d'un estat electrònic proper en energia i desocupat, obre la possibilitat de formar un estat triplet (estat de capa oberta on hi ha dos electrons desaparellats i amb el mateix spin, tal i com es veu a la Figura II.7.1). Aquesta proximitat de l'orbital desocupat de més baixa energia (LUMO) respecte a l'orbital ocupat de més alta energia (HOMO) afecta al valor de la funció de partició perquè ambdós estats esdevenen fàcilment accessibles.
- 2) La molècula de NO té un nivell electrònic excitat molt proper al fonamental. Per altra banda té un nombre senar d'electrons i  $g_0=2$ .
- 3) La molècula de O<sub>2</sub> presenta un estat fonamental triplet (dos electrons desaparellats amb el mateix spin). Per aquesta molècula  $g_0=3$ . També pot manifestar un estat excitat que contribueix a la funció de partició per sobre els 1500 K.



**Figura II.7.1.** a) Esquema que mostra la gran separació energètica que hi ha habitualment entre estats electrònics moleculars. Els punts suspensius serveixen per indicar que hi ha hagut un canvi d'escala energètica apreciable. b) Cas del MgO. Els dos primers estats electrònics quasi estan degenerats. Les fletxes representen electrons amb el seu spin. c) Per una molècula de MgO, un electró s'ha promocionat energèticament i s'ha originat un estat a capa oberta triplet.

## Exercicis de la secció II.7

1. Comprovar que la funció de partició electrònica per a la molècula de  $\text{Cl}_2$  a 300 K indica que pràcticament només hi ha un sol estat electrònic accessible. Se sap que la degeneració de l'estat electrònic fonamental és 1 i que el primer estat electrònic excitat es troba  $18310.5 \text{ cm}^{-1}$  per sobre d'aquest.

Si prenem com a origen d'energies la de l'estat fonamental, caldrà avaluar la funció de partició com a (II.7.2). L'energia del primer estat excitat és  $\epsilon_1 = 3.64 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Llavors, el terme que apareix a l'exponent de la funció de partició és  $-\beta\epsilon_1 = -87.86$  el qual genera un factor igual a  $7 \cdot 10^{-39}$  que multiplica a la degeneració  $g_1$ . Aquest valor es pot menystenir enfront del terme  $g_0 = 1$  que apareix a (II.7.2):

$$q_e = 1 + g_1 e^{-87.86} = 1 + 7 \cdot 10^{-39} g_1 = 1.$$

2. Els càlculs pel mètode de Hückel permeten trobar les energies dels estats electrònics  $\pi$  de les molècules planes conjugades. Pel ciclobutadiè, s'han obtingut les següents energies (ordenades de menor a major):  $\alpha - 2\gamma$ ,  $\alpha$  (doblement degenerada) i  $\alpha + 2\gamma$ , essent  $\alpha$  un terme negatiu i  $\gamma$  un de positiu<sup>4</sup>. Avaluar la funció de partició electrònica del sistema  $\pi$  del butadiè. Expressar el resultat en funció del cosinus hiperbòlic, la definició del qual és  $\cosh(x) = (e^x + e^{-x})/2$ .

La funció de partició s'obté sumant les energies dels 4 estats, que agrupem en 3 nivells. Se n'ha representat un esquema a la Figura II.7.2 a).

$$q_e^{(\pi)} = e^{\frac{-(\alpha+2\gamma)}{kT}} + 2 e^{\frac{-\alpha}{kT}} + e^{\frac{-(\alpha-2\gamma)}{kT}} \quad (\text{II.7.4})$$

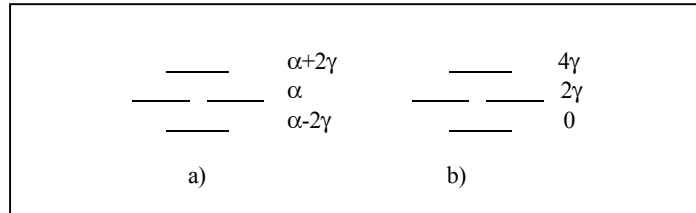
Traient factor comú en resulta

$$\begin{aligned} q_e^{(\pi)} &= e^{\frac{-\alpha}{kT}} \left( 2 + e^{\frac{2\gamma}{kT}} + e^{\frac{-2\gamma}{kT}} \right) = e^{\frac{-\alpha}{kT}} \left[ 2 + 2 \cosh \frac{2\gamma}{kT} \right] \\ &= 2 e^{\frac{-\alpha}{kT}} \left[ 1 + \cosh \frac{2\gamma}{kT} \right]. \end{aligned}$$

<sup>4</sup> El lector que conegui el mètode de Hückel haurà vist que el paràmetre  $\gamma$  es correspon amb el negatiu de la integral de ressonància:  $\gamma = -\beta$ . No hem emprat el símbol habitual per tal de no provocar confusions amb el paràmetre  $\beta = 1/kT$ .

Si es prengué el nivell  $\alpha-2\gamma$  com a zero d'energies, l'esquema de nivells obtingut es correspondria amb el de la Figura II.7.2 b) i el valor de la funció de partició esdevindria

$$q_e^{(\pi)} = 1 + 2e^{\frac{-2\gamma}{kT}} + e^{\frac{-4\gamma}{kT}} .$$



**Figura II.7.2.** Distribució dels 4 estats energètics en els tres nivells del problema 2. Es fa una representació en una escala absoluta (a) i prenent l'estat basal com a origen d'energies (b).

3. Els nivells energètics electrònics de l'àtom d'hidrogen vénen donats per la següent expressió:

$$\epsilon_n = \frac{-R_\infty}{n^2} ; \quad n = 1, 2, \dots, \infty \quad (\text{II.7.5})$$

on la degeneració de cada nivell és  $n^2$  i  $R_\infty = 2.18 \cdot 10^{-18}$  J és la constant de Rydberg. Demostrar que, sorprenentment, per aquest sistema la funció de partició electrònica divergeix.

En aquest cas, la funció de partició electrònica s'expressa com el sumatori següent:

$$q_e = \sum_{n=1}^{\infty} n^2 e^{\frac{+R_\infty}{kT n^2}} ,$$

on s'ha remarcat que l'argument de la funció exponencial sempre és positiu. Es tracta d'una sèrie divergent perquè per valors de  $n$  gran l'exponencial es transforma en la unitat. Obtenim un resultat divergent ja sense considerar la part del continu de l'espectre de l'àtom.

Alguns autors argumenten que la degeneració sorgeix quan es tracta un sol àtom aïllat (dins la aproximació de les partícules independents). Es baralla la possibilitat que els nivells electrònics reals de l'àtom, quan es troba pertorbat

pel medi (un recipient, altres molècules, l'Univers, ...), no segueixin estrictament la fórmula (II.7.5).

El 1940, Schrödinger<sup>5</sup> va obtenir la solució exacta (no relativista) per un àtom hidrogenoide amb número atòmic  $Z$  en un espai Riemmanà de curvatura gaussiana constant i positiva  $1/R$ . En aquest cas, els valors propis segueixen una equació del tipus

$$\varepsilon_n = R_\infty \left[ \frac{-Z^2}{n^2} + \frac{n^2 - 1}{R^2} \right] ; \quad n = 1, 2, \dots, \infty$$

i també presenten una degeneració igual a  $n^2$ . Emprant aquesta fórmula es demostra que la funció de partició no és divergent.

Tot i el que s'ha comentat, l'autor d'aquest text comparteix l'idea de Strickler (veure peu de plana): la solució al problema la trobem en considerar que la molècula es trobarà sempre confinada en uns límits físics (dins un recipient, a l'Univers,...) de tal manera que no té sentit parlar de números quàntics molt grans. No cal sumar tots els termes de la sèrie. Per exemple, a partir del número quàntic  $n=10^5$  la "mida" de la funció d'ona (per ser més estrictes, el valor del radi de Bohr de l'òrbita) és d'uns 50 cm. Atès que aquesta mida pot sobrepassar la del recipient que conté el gas (si no és així, només cal pensar en números quàntics més grans i al final s'assolirà aquesta condició), la funció d'ona no pot ser la hidrogenoide (encara que només es disposés d'una sola molècula). En aquest cas, la funció d'ona està confinada dins el continent i tendeix a ser la d'una partícula en una caixa sotmesa a un cert potencial. La sèrie associada a l'espectre energètic d'aquest sistema sí que és convergent.

El que hem vist ens fa recordar que en Termodinàmica Estadística no deixem de manipular fórmules aproximades ideals i que aquest fet ens pot portar a resultats incongruents com el que s'ha presentat a l'enunciat.

**4.** Deixant de banda les funcions de partició nuclear (que s'estudiarà a la propera secció) i translacional, una porció de la funció de partició molecular es pot escriure com a producte de les funcions de partició rotacional, vibracional i electrònica:

$$q = q_r q_v q_e . \quad (\text{II.7.6})$$

<sup>5</sup> E. Schrödinger, Proc. Irish Acad. A46, (1940), 9. En relació a aquest problema també es pot consultar S. J. Strickler, J. Chem. Educ. 43(7) (1966) 364-366; S.M.Blinder, J. Math. Phys. 36(3) (1995) 1208; S. M. Blinder, J. Math. Chem. 19 (1996) 43 i les referències allà citades.

Comentar perquè aquest producte s'hauria d'escriure d'una forma més precisa com

$$q = q_{r_0} q_{v_0} g_0 e^{-\beta \epsilon_0} + q_{r_1} q_{v_1} g_1 e^{-\beta \epsilon_1} + q_{r_2} q_{v_2} g_2 e^{-\beta \epsilon_2} + \dots \quad (\text{II.7.7})$$

on apareixen els paràmetres de la funció de partició electrònica (II.7.1) però cada terme va acompanyat d'una funció de partició rotacional i vibracional pròpies per a cada estat electrònic.

En espectroscòpia es comprova que, per a cada estat electrònic, varien la constant rotacional i les freqüències característiques de vibració de la molècula. Hi ha un acoblament fort entre aquests tres graus de llibertat moleculars. El principi de partició de l'energia no es compleix de manera estricta. Les funcions de partició haurien de donar compte d'aquesta situació i no es compliria estrictament la igualtat (II.3.1).

L'expressió (II.7.7) es pot interpretar de la següent manera: la funció de partició  $q$  definida en aquest problema ha d'indicar el nombre d'estats potencialment assolibles dels sistemes rotacional, vibracional i electrònic. Aquest recompte es pot fer sumant els estats assolibles quan el sistema es troba en l'estat electrònic basal (primer terme) més els assolibles quan el sistema es troba en el segon estat electrònic (segon terme) i així successivament.

Si les estructures rotacional i vibracional moleculars fossin idèntiques al llarg de tots els estats electrònics, seria immediat demostrar, traient factors comuns, la relació (II.7.6) a partir de la (II.7.7)

**5.** Determinar el valor de la funció de partició electrònica per a l'àtom d'oxigen a 25°C. Utilitzar els valors dels paràmetres particulars de cada estat electrònic que es donen a la Taula II.7.1.

La funció de partició electrònica és

$$q_e = \sum_{e=0}^{\infty} g_e e^{-\frac{1}{T} \left( \frac{h\nu_e}{k} \right)} = \sum_{e=0}^{\infty} g_e e^{-\frac{\Theta_e}{T}}$$

El resultat numèric és:

$$\begin{aligned} q_e &= 5 e^0 + 3 e^{\frac{-228}{298.15}} + e^{\frac{-326}{298.15}} + 5 e^{\frac{-22830}{298.15}} \\ &= 5 + 1.396 + 0.335 + 0 = 6.731. \end{aligned}$$

Atès el valor numèric pràcticament nul del darrer terme que s'ha sumat, només hem considerat la informació dels 4 primers nivells especificats a la Taula II.7.2.

6. Determinar la proporció de molècules d'oxigen que, a la temperatura de 3200 K, es troben en el primer estat excitat electrònic respecte de l'estat fonamental. Utilitzar la taula de dades II.7.1.

Les freqüències relatives dels 3 estats són 0, 7882 i 13121  $\text{cm}^{-1}$ , respectivament. Segons la fórmula de la distribució de Boltzmann, la proporció de poblacions moleculars entre el primer estat i el fonamental ve donada pel quocient

$$\frac{n_1}{n_0} = \frac{Ng_1 e^{\frac{-\varepsilon_1}{kT}}}{Ng_0 e^{\frac{-\varepsilon_0}{kT}}} = \frac{g_1}{g_0} e^{-(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)/kT}$$

El salt energètic entre els dos estats és de  $7882 \text{ cm}^{-1} = 788200 \text{ m}^{-1}$ . Multiplicant per la velocitat de la llum s'obté la freqüència de  $2.365 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$  que, multiplicada de nou per la constant de Planck, es tradueix en una diferència energètica de  $\varepsilon_1 - \varepsilon_0 = 1.567 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ . Aplicant la fórmula precedent obtenim que la relació és  $n_1/n_0 = 2/3 e^{-3.545} = 0.019$ . Tot i l'elevada temperatura, la població molecular ocupa preferentment l'estat electrònic basal. Aquest estat fonamental té una població unes 52 vegades més gran que el primer estat excitat.

## II.8 La funció de partició nuclear

Pel que respecte al seu valor numèric, a la funció de partició nuclear li succeeix quelcom semblant al que li passa a l'electrònica. Es podem aplicar els mateixos tipus de raonaments que ens dugeren a la relació (II.7.3). De fet, la separació energètica entre nivells nuclears propers ja és de l'ordre dels MeV, un valor molt gran. És per això que, en un àtom, el valor numèric de la funció de partició nuclear es fa igual a la degeneració de l'estat nuclear fonamental:

$$q_n = g_0, \quad (\text{II.8.1})$$

En general, l'energia de l'estat nuclear més proper està molt per sobre de la basal i l'equació (II.8.1) es pot prendre com exacta.

Pels àtoms amb un spin nuclear  $S^1$ , la degeneració de l'estat fonamental nuclear és la multiplicitat de dit spin i es calcula<sup>2</sup> com

$$g_0 = 2S + 1.$$

Tipus de partícula	Partícules (nuclis)	Spin, $S$	$q_n = g_0 = 2S + 1$
Bosons	${}^4\text{He}, {}^{12}\text{C}, {}^{16}\text{O}, {}^{18}\text{O}, {}^{32}\text{S}$	0	1
	${}^2\text{D}, {}^{14}\text{N}, {}^6\text{Li}$	1	3
	${}^{10}\text{B}$	3	7
Fermions	$e^-, {}^1_0\text{n}, {}^1\text{H}, {}^{13}\text{C}, {}^{19}\text{F}, {}^{15}\text{N}, {}^{31}\text{P}, {}^{195}\text{Pt}, {}^{207}\text{Pb}$	1/2	2
	${}^7\text{Li}, {}^9\text{Be}, {}^{11}\text{B}, {}^{23}\text{Na}, {}^{35}\text{Cl}, {}^{37}\text{Cl}$	3/2	4
	${}^{17}\text{O}, {}^{27}\text{Al}, {}^{55}\text{Mn}$	5/2	6
	${}^{115}\text{In}, {}^{45}\text{Sc}$	7/2	8

**Taula II.8.1.** Spins i degeneracions dels estats fonamentals nuclears i d'algunes partícules. En negreta s'han identificat els isòtops més freqüents.

La Taula II.8.1 presenta valors de  $S$  i de la degeneració  $g_0$  d'algunes partícules o isòtops nuclears rellevants. Aquestes partícules reben el nom de **fermions** si tenen spin semienter, i de **bosons**, si tenen spin nul o enter. Tots els nuclis amb número màssic senar (número senar de nucleons) són fermions i els que tenen número màssic parell

<sup>1</sup> En altres llocs de la bibliografia, s'utilitza el símbol  $I$ . La magnitud del moment angular és  $\sqrt{S(S+1)}\hbar$  i s'obté per combinació de les magnituds dels spins dels nucleons.

<sup>2</sup> Se sobreentén que es tracta del càlcul en absència d'un camp magnètic. L'efecte del camp magnètic terrestre no és irrellevant, però la contribució a l'energia o la capacitat molar és molt minsa. No es comet error apreciable en suposar que tots els estats estan degenerats.

són bosons. D'aquests darrers, si alhora també tenen número atòmic parell, llavors el seu spin nuclear és nul. A tall d'exemple, aquest és el cas dels àtoms  $^{12}_6\text{C}$  o  $^{16}_8\text{O}$ .

No hi ha interaccions entre els nuclis dels diferents àtoms que constitueixen una molècula. Així doncs, per molècules formades per  $n$  àtoms, la seva degeneració és el producte de les degeneracions de cada nucli:

$$q_n = g_0 = \prod_{i=1}^n (2S_i + 1)$$

on  $S_i$  representa l'spin nuclear de l'àtom  $i$ -èssim. Com a cas particular, per una molècula diatòmica homonuclear escrivim

$$q_n = g_0 = (2S + 1)^2 \tag{II.8.2}$$

essent  $S$  l'spin de cada nucli.

## II.9 Molècules diatòmiques *orto* i *para*

En aquesta secció aprofundirem en el coneixement d'algunes característiques que presenten les molècules diatòmiques homonuclears i, en general, les molècules lineals que tenen centre d'inversió<sup>1</sup>. Aquí veurem que els requisits imposats per la naturalesa, provoca que aquests tipus de molècules presentin dues formes físicament distintes anomenades *orto* i *para*. Aquesta distinció es fa també en termes de les funcions de partició nuclears i rotacionals. Molts dels aspectes que es discutiran es poden emmarcar en la disciplina de l'*Estadística Nuclear*.

### 1. Simetria de la funció d'ona global molecular

A partir de la teoria de la física quàntica a través del *principi d'exclusió de Pauli*, la funció d'ona global d'un sistema atòmic o molecular ha de complir certes restriccions de simetria: les anomenades **condicions de paritat**. Evidentment, aquestes característiques es confirmen experimentalment. Ens fixarem en el paper que juga la naturalesa dels nuclis<sup>2</sup> d'una molècula en la funció d'ona total.

Pel que respecta a les molècules diatòmiques homonuclears<sup>3</sup>, si els dos nuclis són

- *fermions* (seccions I.6 i II.8), la funció d'ona total ha de ser *antisimètrica* respecta al bescanvi d'una parella de coordenades nuclears, mentre que si són
- *bosons*, la funció d'ona total ha de ser *simètrica* respecta al bescanvi.

Ja s'ha comentat a altres llocs d'aquest llibre que la funció d'ona molecular es pot aproximar a un producte de funcions d'ona translacional, rotacional, vibracional, electrònica i nuclear:

$$\Psi_{total} = \Psi_{trans} \Psi_{rot} \Psi_{vib} \Psi_{el} \Psi_{nuc} .$$

---

<sup>1</sup> En aquesta secció, en parlar de molècules que presentin àtoms iguals ens referim al fet que aquests àtoms siguin exactament iguals, és a dir, que es tracti del mateix isòtop. Considerarem els nuclis isotòpicament diferents com a distintes i distingibles entre elles.

<sup>2</sup> Val a dir, per evitar confusions en aquesta secció, que moltes vegades farem referència a propietats de paritat de la funció d'ona *respecta al bescanvi de les coordenades nuclears*, no electròniques. Caldrà tenir present això, per evitar les confusions típiques que podrien patir alguns lectors amb formació química.

<sup>3</sup> Ja hem comentat més amunt que els aspectes que estudiarem també són aplicables a les molècules lineals amb centre de simetria. Tot i això, quasi sempre farem referència a les molècules diatòmiques. En el darrer apartat d'aquesta secció considerarem alguns exemples de molècules de més de dos àtoms.

El principi d'exclusió de Pauli força a seguir unes regles de combinació dels diferents tipus de funcions per tal de conservar la simetria<sup>4</sup> de la funció d'ona global. No es poden acceptar algunes combinacions que originen funcions d'ona que no tenen la paritat requerida. A continuació descriurem la paritat de cada contribució a la funció d'ona total i en relació al *bescanvi de coordenades nuclears*. Això ens permetrà decidir quines són les combinacions escaients de funcions que són acceptables:

- $\Psi_{trans}$ : La funció d'ona translacional només depèn del centre de masses de la molècula. Atès que la coordenada de la funció d'ona és un sol punt, aquesta funció és simètrica (de fet, és insensible) respecta al bescanvi de les partícules que constitueixen la molècula.
- $\Psi_{rot}$ : La funció d'ona rotacional és simètrica o antisimètrica depenent de la paritat del número quàntic  $J$  (apèndix E).
- $\Psi_{vib}$ : La funció d'ona vibracional d'una molècula diatòmica homonuclear és simètrica respecte a l'intercanvi dels dos nuclis. Això és així perquè la coordenada de la qual depèn la funció és simplement la distància interatòmica.
- $\Psi_{el}$ : La funció d'ona electrònica d'una molècula diatòmica homonuclear pot ser simètrica o antisimètrica respecte al bescanvi dels nuclis<sup>5</sup>. Tot i això, és molt freqüent que aquesta funció sigui simètrica. Generalment, l'estat electrònic molecular acostuma a ser un estat  $^1\Sigma_g^+$ . Aquí considerarem a tots els efectes que la funció electrònica és simètrica<sup>6</sup>.
- $\Psi_{nuc}$ : La funció d'ona nuclear d'spin pot ser simètrica o antisimètrica. La característica s'associa als diferents estats nuclears, independentment del fet de si el nucli és un bosó o un fermió (veure més endavant, al proper apartat 2).

Així, doncs, i en funció de la molècula que es consideri, aquestes funcions es combinaran (es multiplicaran) adequadament per originar una funció d'ona total,

<sup>4</sup> Aquí farem referència al caràcter de simetria respecta al bescanvi de dos nuclis d'àtoms moleculars.

<sup>5</sup> Segons el principi d'antisimetria de Pauli, aquesta funció és antisimètrica respecta al bescanvi de les coordenades de dos electrons, atès que aquestes partícules són fermions.

<sup>6</sup> Els estats simètrics són els que estan associats a termes del tipus  $\Sigma_g^+$  o  $\Sigma_u^-$ , mentre que els antisimètrics són els de tipus  $\Sigma_g^-$  o  $\Sigma_u^+$ . El tractament dels estats  $\Delta$  i  $\Pi$  és més complicat. Un cas rellevant de funció d'ona electrònica antisimètrica és el de la molècula de  $O_2$  (veure exercicis 10 i 11). El seu estat és  $^3\Sigma_g^-$ .

$\Psi_{total}$ , amb la simetria requerida i, per tant, compatible amb el fet de si els nuclis moleculars són fermions o bosons. Generalment suposarem que el producte de funcions translacional, vibracional i electrònica,  $\Psi_{trans}\Psi_{vib}\Psi_{el}$ , origina una funció simètrica respecta al bescanvi dels nuclis<sup>7</sup>. Llavors, els productes de funcions rellevants són els que involucren a les funcions d'ona nuclear i rotacional,  $\Psi_{rot}\Psi_{nuc}$ . S'haurà de procurar que la paritat del seu producte sigui compatible amb el tipus de nuclis moleculars. A continuació n'estudiarem els dos aspectes que cal analitzar per controlar això: els estats quàntics nuclears i els rotacionals.

## 2. Estats nuclears

Recordem que a la secció anterior II.8 hem vist que el valor de la funció de partició d'una molècula diatòmica homonuclear ve donat pel producte de les degeneracions dels nivells quàntics de cada nucli en el seu estat fonamental:  $g_0=(2S+1)^2$ . D'aquests  $g_0$  estats n'hi ha

- $S(2S+1)$  que estan descrits per funcions d'spin nuclear antisimètriques respecta al bescanvi dels dos nuclis. Els estats descrits per aquestes funcions s'anomenen estats *para*.
- $(S+1)(2S+1)$  que estan descrits per funcions d'spin nuclear simètriques respecta al bescanvi dels dos nuclis. Els estats descrits per aquestes funcions s'anomenen estats *orto*.

Spin Nuclear	Estats d'spin per nucli	Estats d'spin per molècula	Estats <i>para</i> o antisimètrics	Estats <i>orto</i> o simètrics
$S$	$2S+1$	$g_0=(2S+1)^2$	$S(2S+1)$	$(S+1)(2S+1)$

**Taula II.9.1.** Recompte i classificació dels diferents estats nuclears atòmics i d'una molècula diatòmica homonuclear.

A la Taula II.9.1 es sumariuen aquests resultats. Tot fent-ne un recorregut a través d'ella en podem estudiar tres exemples particulars:

- El nucli d'hidrogen (protó) té spin nuclear  $S=1/2$  i la degeneració dels estats nuclears basals de la molècula de  $H_2$  és  $g_0=(2S+1)^2=2^2=4$ . D'aquests 4 estats,  $S(2S+1)=1/2 \cdot 2=1$  és *para* i es descriu a través d'una funció d'ona nuclear antisimètrica. Els  $(S+1)(2S+1)=3/2 \cdot 2=3$  estats restants són *orto* i vénen

<sup>7</sup> D'aquesta manera ignorem els casos particulars en els que la funció electrònica és senar. Més endavant, en el darrer apartat d'aquesta secció, farem alguns comentaris específics relatius a això.

descrits per funcions d'ona simètriques. Es tracta de dos tipus de molècules distintes que coexisteixen a la natura. A temperatures prou elevades, la proporció de molècules parahidrogen:ortohidrogen és de 1:3 (exercici 3).

- El nucli de l'àtom de deuteri,  $^2\text{H}$  o  $\text{D}$ , té spin nuclear  $S=1$ . En conseqüència, la degeneració dels estats nuclears de la molècula de  $\text{D}_2$  és  $g_0=(2S+1)^2=3^2=9$ . D'aquests 9 estats,  $S(2S+1)=1\cdot 3=3$  són para i es descriuen a través de funcions d'ona antisimètriques i els  $(S+1)(2S+1)=2\cdot 3=6$  restants són orto i vénen descrits per funcions d'ona simètriques. A altes temperatures, la proporció de molècules paradeuteri:ortodeuteri és de  $3:6 = 1:2$ .
- Pel que respecta a la molècula de  $^{16}\text{O}_2$ , cada nucli de  $^{16}\text{O}$  té spin nuclear nul,  $S=0$ , i el valor de la funció de partició nuclear és  $g_0=1$ . Així doncs, per aquesta molècula, l'estat nuclear basal està descrit per una única<sup>8</sup> funció d'ona simètrica que és simètrica. Es tracta d'un estat orto.

En aquests exemples que acabem de veure, els nuclis de la molècula d'hidrogen són fermions, mentre que els de deuteri o l'oxigen són bosons.

### 3. Anàlisi sobre les funcions d'ona i de partició rotacionals

Vàrem tractar els estats rotacionals de les molècules diatòmiques a la secció II.5. Allà agrupàvem en nivells energètics i els etiquetàvem amb l'índex  $J$ . Les funcions d'ona que descriuen els estats associats a nivells amb índex parell són simètriques, mentre que les altres són antisimètriques (apèndix E). En el cas particular del tractament de les molècules diatòmiques homonuclears, en efectuar una rotació de  $180^\circ$  la situació física final és la mateixa (el mòdul al quadrat de la funció d'ona no ha canviat). Malgrat això, en bescanviar les posicions dels dos nuclis, la funció d'ona rotacional ha experimentat un canvi en les coordenades polars. La transformació de coordenades és

$$\theta \rightarrow \pi - \theta \quad \text{i} \quad \phi \rightarrow \phi + \pi .$$

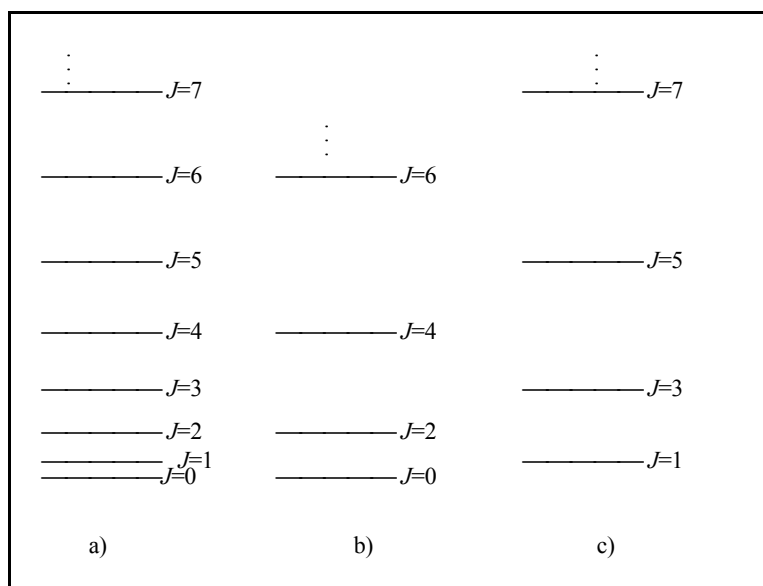
Això provoca, juntament amb la paritat dels números quàntics  $J$  i  $M$ , un canvi de signe en els termes  $e^{iM\phi}$  i  $P_J^{|M|}(\cos\theta)$  de la funció d'ona rotacional. El resultat final rellevant és que la funció és simètrica quan  $J$  és parell, mentre que és antisimètrica quan  $J$  és un número senar (exercici 12).

Una molècula diatòmica heteronuclear disposa tant d'estats quàntics rotacionals simètrics com antisimètrics<sup>9</sup>. Això és el que es va assumir de forma implícita a la secció II.5. No succeeix el mateix quan es tracta una molècula diatòmica homonuclear. En aquest cas s'han d'aplicar les restriccions de simetria a les funcions

<sup>8</sup> En aquest cas,  $(S+1)(2S+1)=1$  i hi ha un únic estat que és orto: es compleix que  $S(2S+1)=0$  i no hi ha estats para.

<sup>9</sup> De la mateixa manera que, tal i com s'ha vist a l'apartat anterior, un nucli pot ocupar estats simètrics o antisimètrics independentment de si és un bosó o un fermió.

d'ona nuclear i de rotació. Veurem més endavant que aquestes funcions s'hauran de combinar entre elles, de tal manera que la paritat de la funció d'ona resultant sigui adequada. Això implica que només es poden acceptar com a estats ben definits (i, per tant, assolibles i que es combinaran amb els estats nuclears) d'una molècula diatòmica homonuclear a tots els simètrics o bé a tots els antisimètrics, sense que aquests es puguin barrejar entre ells. Aquesta situació es representa a la Figura II.9.1 on es mostren els diferents tipus de nivells rotacionals. Cada nivell  $J$ -èssim agrupa a  $2J+1$  estats de la mateixa simetria. La Figura II.9.1a representa els nivells rotacionals permesos en general per molècules lineals. En aquest cas s'accepten tant els estats representats per funcions simètriques (índex  $J$  parell) com per antisimètriques (índex  $J$  senar). La Figura II.9.1b representa els únics nivells definibles i assolibles que es disposen quan la funció rotacional ha de ser simètrica. Només es pot parlar de l'existència de les funcions associades a estats amb nombre quàntic  $J$  parell. El cas de la Figura II.9.1c és el complementari del que s'acaba de dir i és el que s'aplica a estats rotacionals amb característiques d'antisimetria.



**Figura II.9.1.** a) Estats rotacionals per una molècula lineal. b) Estats rotacionals associats a funcions d'ona parelles. c) Estats rotacionals associats a funcions d'ona senars. Cap molècula lineal amb centre d'inversió (i en particular cap molècula diatòmica homonuclear) pot accedir al conjunt complert d'estats. Aquestes molècules disposen, de forma exclouent, o bé de tot el conjunt d'estats parells o bé de la totalitat del conjunt d'estats de paritat senar.

Aquesta situació té una implicació important en Termodinàmica Estadística: quan s'avalua la funció de partició rotacional d'una molècula diatòmica homonuclear,

només cal considerar els termes amb índex parell o senar. En altres paraules, en haver-hi estats assolibles que només poden ser simètrics o antisimètrics, la funció de partició rotacional s'ha d'avaluar només sobre un d'aquests dos conjunts d'estats. Per una molècula diatòmica homonuclear, això es tradueix en el fet que cal efectuar *només* la suma sobre els estats amb nombre quàntic  $J$  parell (si les funcions d'ona rotacionals a considerar són les simètriques) o senar (si es tracta de funcions antisimètriques)<sup>10</sup>:

$$q_r = \sum_{J=2} a(J) \quad \text{o bé} \quad q_r = \sum_{J \neq 2} a(J),$$

on els termes  $a(J)$  ja es varen definir en el problema II.5.3.

En el cas que la temperatura sigui força més gran que la temperatura característica rotacional, el que succeeix és que les sumes sobre els índexs senars i parells donen pràcticament el mateix resultat. En aquesta situació aproximem (problema 1):

$$\sum_{J=2} a(J) \cong \frac{1}{2} \sum_{J=0,1,2,\dots} a(J) \cong \sum_{J \neq 2} a(J). \quad (\text{II.9.1})$$

I és en aquesta igualtat on trobem la justificació del número de simetria  $\sigma$  que es va comentar a la secció II.5<sup>11</sup>.

El fet que només es pugui parlar d'estats rotacionals amb índex parell o senar, afecta directament a les poblacions de cada estat. És clar que, en les situacions d'equilibri, també es segueix la distribució de Boltzmann. La diferència rellevant ara rau en el fet que els estats rotacionals es troben més separats energèticament, degut a les absències sistemàtiques de la meitat dels estats. S'accentuen així els efectes de la quantització. L'efecte és més notori en el cas de la molècula de  $\text{H}_2$  perquè la seva temperatura característica rotacional és gran. Això provoca que els seus estats rotacionals siguin menys accessibles que els d'una altra molècula diatòmica que es troba a la mateixa temperatura. Fixem-nos que la fórmula (II.5.5) invita a pensar que, formalment, una molècula amb número de simetria diferent de 1 es comporta com una espècie que té magnificada la temperatura característica per un factor igual a  $\sigma$ . Aquesta visió particular troba un exemple paradigmàtic en el cas de la molècula de  $\text{H}_2$ . Per aquesta espècie química es compleix que

$$q_r^c = \frac{T}{2 \times 85.35K} = \frac{T}{170.7K}.$$

<sup>10</sup> De moment, només estem dient que caldrà efectuar una suma o l'altra. Més endavant especificarem en quines condicions cal fer-ne una o altra.

<sup>11</sup> I tal i com varen relacionar amb el tractament clàssic del moviment de rotació P. Ehrenfest i V. Trkal (*Proc. Acad. Sci. Amst.* 23 (1920) 162).

És a dir, podem tractar a vegades la molècula de  $H_2$  com una de diatòmica amb número de simetria  $\sigma=1$  però temperatura característica molt gran, d'uns 170K.

#### 4. Combinacions escaients de funcions per obtenir la simetria requerida

Els comentaris que s'acaben de fer en els apartats previs ens aboquen a l'esquema de la Taula II.9.2. En aquest panell podem veure com la natura dels nuclis dels àtoms constituents de les molècules diatòmiques homonuclears força que existeixin els dos tipus de molècules orto i para.

Partícula o nucli	Molècula	Característiques nuclears			Característiques rotacionals	
		Funció d'ona d'spin nuclear	Molècula	Pesos: Valor de la funció de partició nuclear, $q_n$	Funció d'ona de rotació	La suma per valors de $J$
Fermions	A	A	Para	$S(2S+1)$	S	Parell
		S	Orto	$(S+1)(2S+1)$	A	Senar
Bosons	S	A	Para	$S(2S+1)$	A	Senar
		S	Orto	$(S+1)(2S+1)$	S	Parell

**Taula II.9.2.** Classificació dels nuclis atòmics i la seva implicació sobre la simetria de les funcions d'ona nuclear i rotacional de molècules diatòmiques homonuclears que formen. A la taula, A significa antisimètrica i S simètrica. La taula és vàlida quan l'estat electrònic molecular és simètric. En cas contrari, les paritats de la funció d'ona rotacional s'han de canviar. Veure l'apartat 1 d'aquesta secció per a més informació.

L'esquema de la Taula II.9.2 permet veure quins tipus de funcions d'ona rotacionals i nuclears es combinen per formar funcions d'ona totals amb la paritat requerida, en funció de si els nuclis atòmics són fermions o bosons. Així, per exemple, en la molècula d'hidrogen (estat electrònic fonamental parell, terme  $^1\Sigma_g^+$ ), els seus nuclis són fermions ( $S=1/2$ ) i la funció d'ona total ha de ser antisimètrica. En conseqüència, els seus  $(S+1)(2S+1)=3$  estats nuclears amb simetria parell s'acoblaran només amb els estats rotacionals amb simetria imparell (amb  $J$  senar). Aquesta és una possibilitat que origina una funció d'ona total antisimètrica. Es tracta de les molècules de ortohidrogen. L'altra opció és que els  $S(2S+1)=1$  estats nuclears amb simetria senar es combinaran només amb els estats rotacionals amb simetria parell (amb  $J$  parell). Aquesta combinació també origina una funció d'ona total antisimètrica. Es tracta de les molècules de parahidrogen. Pel cas de la molècula de deuteri,  $D_2$ , succeeix just el contrari. Els seus nuclis són bosons ( $S=1$ ). La seva funció d'ona total ha de ser simètrica i així es combinen els estats de la mateixa paritat rotacional i nuclear: les funcions rotacionals amb número quàntic  $J$  parell amb les  $(S+1)(2S+1)=6$  funcions

nuclears parells i les funcions rotacionals amb número quàntic  $J$  senar amb les restants  $S(2S+1)=3$  nuclears senars.

A la Taula II.9.2 també es posa de manifest que una espècie molecular està catalogada com a orto o para en funció dels seus estats d'espín nuclears i no per la paritat dels seus estats rotacionals o pel fet de si la molècula està constituïda per nuclis fermions o bosons. Al peu de la taula es remarca el camp de la seva aplicabilitat.

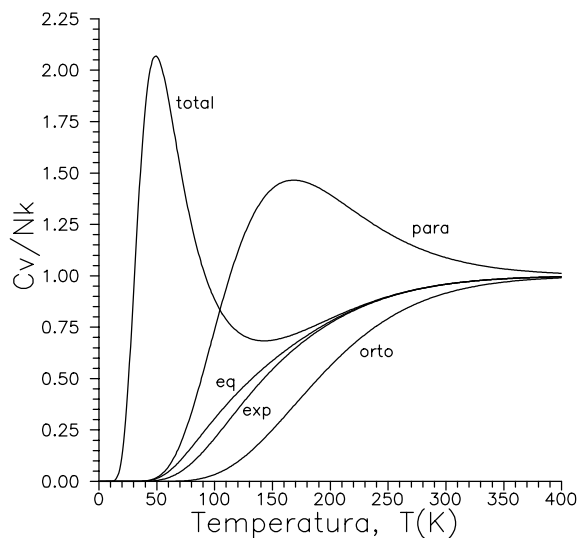
Generalment, i degut al fet que la temperatura és alta en comparació a la temperatura característica rotacional molecular, es treu profit de la relació (II.9.1) i s'apel·la a l'aproximació clàssica on el número de simetria és  $\sigma=2$  (exercici 2). En aquest cas, i pel que respecte al valor numèric de la funció de partició rotacional, no caldrà fer distincions entre molècules orto o para. La única diferència la trobem en una constant numèrica que prové de la funció de partició nuclear i que afecta al valor de la funció de partició molecular.

Aquesta constant afectarà a funcions termodinàmiques com l'energia interna,  $U$ , o l'entalpia,  $H$ ; però en no conèixer mai el valor absolut d'aquestes magnituds, el factor del que parlem és irrellevant. Hi ha magnituds com la capacitat calorífica que es poden determinar de forma absoluta, però aquesta funció depèn de la derivada de la funció de partició i, tal i com es veurà a la secció III.2, la constant de la que parlem tampoc afecta al resultat final. En canvi, el número de simetria afecta de forma molt directa a l'entropia. És per això que les funcions termodinàmiques que depenen d'ella (l'entalpia lliure de Gibbs,  $G$  o l'energia lliure de Helmholtz,  $A$ ) se'n ressenteixen del valor de  $\sigma$ .

Les molècules de tipus *orto* i *para* són entitats físiques diferents, que es troben barrejades a la natura en equilibri en unes proporcions determinades. En estar aquest equilibri governat per una cinètica molt lenta (pot trigar uns tres anys en assolir-se l'equilibri a baixes temperatures), els dos tipus de molècules es poden separar experimentalment. Hem vist que l'orto-hidrogen, atès que els seus estats rotacionals tenen valors de  $J$  senars, té una energia rotacional romanent o de punt zero no nul·la (quan  $J=1$ ).

En la tècnica de preparació de l'hidrogen líquid s'ha de controlar aquest fet perquè la conversió de molècules orto (spins nuclears paral·lels) a para (spins nuclears antiparal·lels) allibera energia i provoca la vaporització del líquid. Una tècnica emprada per accelerar la conversió es basa en fer passar el líquid per la superfície d'un metall. En fer això, es produeix l'adsorció de la molècula sobre la superfície del metall. L'enllaç molecular es trenca i, en la posterior alliberació, la nova formació de l'enllaç es du a terme preferentment en la forma menys energètica: la forma para.

També pel que respecta a les molècules d'orto i parahidrogen, a la Gràfica II.9.1 s'observen cinc corbes que indiquen el valor que pren la capacitat calorífica adimensional  $C_V/Nk$  en funció de la temperatura absoluta.



**Gràfica II.9.1.** Corbes teòriques de la variació de la capacitat calorífica a volum constant per diferents tipus de mesclades d'orto i para-hidrogen. Veure el text pel significat. A temperatures grans, les corbes tendeixen al resultat clàssic:  $C_V = Nk$ .

Les cinc corbes tendeixen asimptòticament al valor clàssic de 1, però presenten comportaments diferents en el rang de temperatures baixes i moderades: La corba anomenada “exp” (experimental) és la que s’obté experimentalment en anar refredant el sistema sense la presència d’un catalitzador. En fer això, la mescla no assoleix les proporcions de l’equilibri que li pertoca i la relació de molècules orto:para és la corresponent a temperatures elevades, 3:1. Aquesta mescla és la que s’anomena hidrogen normal<sup>12</sup>. Aquests varen ser els primers resultats que es varen obtenir experimentalment i va ser Dennison<sup>13</sup> qui va explicar perquè els resultats no s’ajustaven a les prediccions teòriques. De fet, el 1927, Hund i Hori ja varen constatar que la simetria hauria de jugar un paper important en la resolució del problema. La corba etiquetada “eq” (equilibri) és la que s’obté emprant un catalitzador<sup>14</sup> de tal manera que la proporció de molècules orto:para sempre és la

<sup>12</sup> Eucken, Clusius i Hiller (A. Heucken i K. Hiller, *Zeit. Phys. Chem.* B4 (1929) 142; K. Clusius i K. Hiller, *Zeit. Phys. Chem.* B4 (1929) 158) varen mostrar com la capacitat calorífica rotacional de la mescla s’obté a partir de fer la mitjana ponderada dels valors dels compostos orto i para purs.

<sup>13</sup> D. M. Denison, *Proc. Roy. Soc.* A115 (1927) 483.

<sup>14</sup> Aquest és l’experiment efectuat el 1929 amb carbó activat per Bonhoeffer i Harteck el qual permetia isolat en estat metastable para-hidrogen quasi en estat pur. Elevant la temperatura encara es pot mantenir el seu estat, i això va permetre estudiar el comportament de la seva capacitat calorífica a baixes temperatures.

que li correspon a la situació d'equilibri a aquella temperatura. Les corbes etiquetades “orto” i “para” fan referència als valors teòrics que s'obtenen en considerar les dues espècies en estat pur. Encara que no s'apreciï, la corba “orto” presenta un màxim. La corba etiquetada “total” s'ha obtingut de forma teòrica en considerar una funció de partició hipotètica

$$q_r q_n = 3 \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} + 1 \sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}},$$

la qual contempla les contribucions orto i para de forma respectiva a cada sumatori, i s'ha derivat de la forma escaient per obtenir la funció  $C_V$ . A aquesta corba se li pot atribuir significat físic dient que, cada molècula, té accessibles els estats nuclears orto i els para (veure el problema 7 i la seva nota de peu de plana). És a dir, una mateixa molècula pot presentar qualsevol de les dues formes. La condició experimental és que la interconversió entre les dues formes (condició d'ergodicitat) és molt lenta, està impedida. Alhora, sempre hi ha una posició d'equilibri: el potencial químic estableix un lligam i llavors una molècula no pot manifestar-se com a orto o para de forma totalment arbitrària. El fet que hi hagi aquest equilibri condiciona que les corbes anomenades experimental i d'equilibri sempre es trobin enmig de les corbes dels sistemes orto i para purs. En aquest context i considerant la propietat estudiada, és evident que les corbes associades a una mescla de les dues molècules s'ha de trobar entre les dues corbes corresponents a les espècies pures. Veure la secció III.4 i el problema III.4.3 per a més informació.

Val a dir que si bé totes les corbes de  $C_V$  per les molècules orto i para tendeixen a zero quan la temperatura també ho fa, no succeeix el mateix amb l'energia interna (veure el problema III.1.4).

##### 5. Casos especials: nuclis amb spin nul o funcions electròniques amb paritat senar

Ja hem comentat més amunt que les consideracions que fem per les molècules diatòmiques homonuclears també es poden aplicar en general a molècules lineals que tinguin centre de simetria. Per exemple, podem citar les molècules d'acetilè ( $^1\text{H}-^{12}\text{C}\equiv^{12}\text{C}-^1\text{H}$ ) o la de diòxid de carboni ( $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ )<sup>15</sup>. No estudiarem casos més complicats com el de les molècules amb diferents àtoms idèntics que es bescanvien en una operació de simetria com, per exemple, la de  $\text{CH}_4$  o de  $\text{CDH}_3$ .

<sup>15</sup> Es pot consultar, per exemple, l'article de M. Herman i J. Lievin “Acetylene. From Intensity Alternation in Spectra to Ortho and Para Molecules” del *J. Chem. Educ.* 59(1) de gener de 1982, a les planes 17-21.

Pel que respecta a la molècula de  $\text{CO}_2$ , el nucli de  $^{16}\text{O}$  té spin nuclear nul:  $S=0$ . Les setze partícules que el formen (8 protons i 8 neutrons) aparellen tots els seus spins formant una capa nuclear tancada. El mateix succeeix amb el nucli de  $^{12}\text{C}$ . Per tant, si considerem la molècula de  $^{16}\text{O}=\text{C}=\text{O}$ , cada nucli només es pot associar a una única funció nuclear. Les partícules en qüestió són bosons i una molècula com el  $\text{CO}_2$  forçosament ha d'estar descrita per una funció d'ona global simètrica. Atès que les funcions electrònica basal i nuclear són simètriques, les funcions rotacionals també ho han de ser i, en conseqüència, els estats rotacionals moleculars són els identificats amb el número quàntic  $J$  parell. És per això que la seva estructura fina espectroscòpica rotacional només presenta la meitat de les ratlles (les corresponents a salts entre estats amb nombre quàntic  $J$  parell)<sup>16</sup>. Aquesta molècula té un valor de funció de partició nuclear igual a  $q_n=1$ .

Pel cas de la molècula de  $^{16}\text{O}_2$ , es pot fer un raonament similar al del paràgraf anterior. Arribem també a la conclusió que només la meitat de les transicions es poden observar en un espectre Raman. Aquesta vegada, però, les transicions són les que involucren valors numèrics senars de l'índex  $J$ . La raó d'això la trobem en el fet que, per aquesta molècula, la funció d'ona electrònica en el seu estat fonamental és imparell (veure l'exercici 10).

---

<sup>16</sup> En aquest cas no ens referim als espectres comentats a l'apèndix E, atès que el que allà es diu, juntament amb la regla de selecció que es comenta, és aplicable a molècules amb moment dipolar permanent. El tipus d'espectre al que ara ens referim és el Raman i la regla de selecció és precisament  $\Delta J=\pm 2$ .

## Exercicis de la secció II.9

1. Avaluar a 25 °C la funció de partició rotacional de la molècula d'H<sub>2</sub>. Comparar-la amb l'expressió clàssica (II.5.5). La temperatura rotacional característica de l'H<sub>2</sub> és de 85.35 K.

L'expressió clàssica permet obtenir el resultat  $q_r^c=1.746$ . Per avaluar la funció de partició rotacional a través de la sèrie exacta, caldrà considerar dos casos: el de les molècules orto- i para-hidrogen. Tal i com es diu en el text i es veu a a Taula II.8.1, els nuclis d'hidrogen tenen spin semienter:  $S=1/2$ , per tant, són fermions i la seva funció d'ona total ha de ser antisimètrica. Per aconseguir això hi ha dues combinacions possibles (consultar la Taula II.9.2):

- Molècules para: funció d'spin nuclear antisimètrica i funció rotacional simètrica.
- Molècules orto: funció d'spin nuclear simètrica i funció rotacional antisimètrica.

En ambdós casos es multiplica una funció simètrica per una antisimètrica, obtenint-se una funció d'ona global amb caràcter antisimètric, tal i com li correspon a una partícula fermió.

Pel que respecta a la funció de partició rotacional, a fi i efecte de mantenir la simetria requerida, caldrà avaluar els sumatoris sobre l'índex  $J$  següent:

- Valors parells per les molècules para.
- Valors senars per les molècules orto.

La suma per les molècules para és:

$$q_r^{para} = \sum_{J=2} (2J+1) e^{\frac{-\Theta_r}{T} J(J+1)} = 1.926,$$

mentre que per les molècules orto trobem que

$$q_r^{orto} = \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{\frac{-\Theta_r}{T} J(J+1)} = 1.919.$$

Els dos resultats són similars degut al fet que la temperatura és prou gran (veure el problema següent). Però ambdós difereixen del valor clàssic en un

9.9% i un 10.3%, respectivament. Aquests errors son grans perquè la temperatura de treball de 25°C no es pot considerar molt més gran que la característica (recordem que la molècula de H<sub>2</sub> és un cas extrem en el sentit que la seva temperatura característica rotacional és alta) i el pas del sumatori a la integral clàssica no és del tot acurat.

**2.** Demostrar que, a temperatures elevades, les sumes sobre índexs parells i senars a la funció de partició rotacional condueixen al mateix resultat. Quina relació hi ha entre això i el número de simetria  $\sigma$  estudiat a la secció II.5?

La suma sobre els nombres quàntics parells és

$$q_r^{\text{parell}} = \sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} .$$

Si es defineix un nou índex  $j$  tal que  $J=2j$ , la suma anterior es pot escriure en termes de  $j$  de tal manera que aquest índex corre per a tots el nombres enters no negatius:

$$q_r^{\text{parell}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2[2j]+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} [2j]([2j]+1)} = \sum_{j=0}^{\infty} (4j+1) e^{-\frac{2\Theta_r}{T} j(2j+1)} .$$

Si la temperatura és prou gran, es pot aproximar l'anterior expressió a una integral:

$$q_r^{\text{parell}} = \int_0^{\infty} (4x+1) e^{-\frac{2\Theta_r}{T} x(2x+1)} dx ,$$

i fent el canvi de variable  $y=x(2x+1)$ , llavors  $dy=(4x+1)dx$  i el resultat és immediat:

$$q_r^{\text{parell}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{2\Theta_r}{T} y} dy = \frac{T}{2\Theta_r} . \quad (\text{II.9.2})$$

El mateix es pot fer per la sèrie que involucra nombres quàntics senars:

$$q_r^{\text{senar}} = \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} .$$

Aquí caldrà definir un nou índex  $j$  tal que  $J=2j+1$ . Així

$$q_r^{senar} = \sum_{j=0}^{\infty} (2[2j+1]+1) e^{\frac{-\Theta_r}{T} [2j+1](2[2j+1]+1)}$$

$$= \sum_{j=0}^{\infty} (4j+3) e^{\frac{-2\Theta_r}{T} (2j+1)(j+1)}.$$

Lavors, el pas a la integral dóna:

$$q_r^{senar} = \int_0^{\infty} (4x+3) e^{\frac{-2\Theta_r}{T} (2x+1)(x+1)} dx,$$

i ara el canvi de variable oportú és  $y=(2x+1)(x+1)$ . En conseqüència,  $dy=(4x+3)dx$  i mantenint els mateixos límits de integració arribem a la integral

$$q_r^{senar} = \int_0^{\infty} e^{\frac{-2\Theta_r}{T} y} dy,$$

el resultat de la qual és el mateix que (II.9.2).

S'ha demostrat que ambdues sèries convergeixen al mateix resultat (II.9.2) quan  $T \gg \Theta_r$ . Aquest valor és el mateix que el de la funció de partició clàssica però dividit per 2. Aquest 2 no és res més que el valor particular que pren el número de simetria  $\sigma$  per a les molècules diatòmiques homonuclears. Així, aquest número de simetria prové del fet que, en cada sumatori, només es considera la meitat dels estats quàntics rotacionals.

**3.** Trobar quina és la proporció de molècules de para i orto-hidrogen en funció de la temperatura. Construir una taula de valors sabent que la temperatura característica rotacional per l' $H_2$  és de 85.35 K.

La proporció entre el nombre de molècules para i orto vindrà donada pel quocient entre les seves funcions de partició globals:

$$\frac{N_{para}}{N_{orto}} = \frac{q_{para}}{q_{orto}}.$$

Enunciar aquesta afirmació és tant com dir que el quocient entre el nombre de diferents tipus de molècules vindrà donat pel quocient entre el nombre d'estats a que poden aspirar cada tipus de molècula. A la Part III d'aquest llibre ens basarem en aquest concepte per tal de tractar l'equilibri químic.

Les funcions de partició translacional, vibracional i electrònica són iguals tant per les molècules *orto* com les *para*. S'anul·len en el quocient anterior i la proporció que busquem només depèn del quocient entre les funcions de partició nuclear i rotacional:

$$\frac{N_{para}}{N_{orto}} = \frac{[q_r q_n]_{para}}{[q_r q_n]_{orto}}.$$

Tal i com ja hem analitzat a l'exercici 1, les molècules d'*orto*-hidrogen presenten funcions d'ona rotacionals antisimètriques. Per aquestes caldrà avaluar la sèrie de la funció de partició rotacional sobre els estats caracteritzats per nombres quàntics senars. Per les molècules de *para*-hidrogen la suma s'haurà de fer sobre els índexs parells. Ateses les dades de la Taula II.9.2, i considerant que el protó és un fermió, la funció de partició nuclear és una constant igual a

- $S(2S+1) = 1$  per a molècules *para*.
- $(S+1)(2S+1) = 3$  per les molècules *orto*.

L'esquema que s'acaba d'establir permet escriure la forma del quocient que se'ns demana:

$$\frac{N_{para}}{N_{orto}} = \frac{1 \sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}}{3 \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}}. \quad (\text{II.9.3})$$

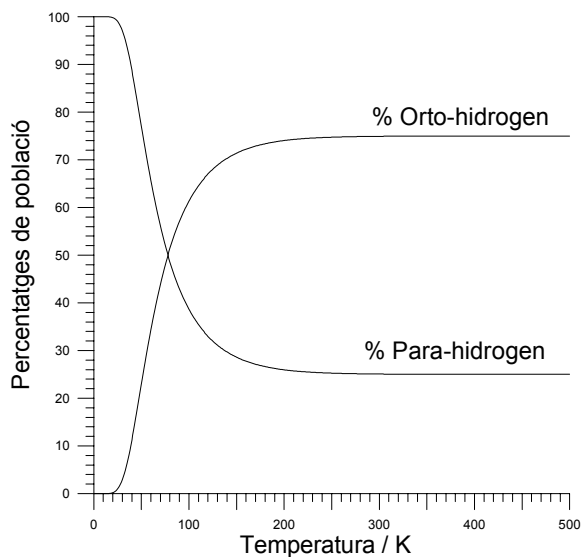
La Taula II.9.3 col·lecciona els valors de proporcions en percentatge de molècules *para* i *orto* obtinguda per certes temperatures.

Ja hem comentat en el text de l'exercici 2 que, a altes temperatures, les sumes sobre índexs  $J$  parells i senars tendeixen al mateix valor. En aquest cas límit, i segons la relació (II.9.3), la proporció entre molècules *para* i *orto*-hidrogen és de 1/3. També veiem que, a 0 K, el quocient (II.9.3) és una indeterminació. El pas al límit permet comprovar que en el zero absolut només existeixen en equilibri les molècules *para* (veure l'exercici 5 més endavant).

En certa manera, el que acabem de fer és descriure el comportament de la constant d'equilibri de la reacció  $\text{orto-H}_2 \leftrightarrow \text{para-H}_2$  en funció de la temperatura. A baixes temperatures dit equilibri s'assoleix molt lentament (ja hem comentat més amunt que poden caldre tres anys per arribar-hi).

$T / \text{K}$	% $p\text{-H}_2$	% $o\text{-H}_2$
0	100	0
10	100.00	0.00
50	77.15	22.85
100	38.67	61.33
150	28.60	71.40
200	25.96	74.04
250	25.25	75.75
273	25.14	74.86
<b>298</b>	<b>25.07</b>	<b>74.93</b>
300	25.07	74.93
350	25.02	74.98
400	25.00	75.00
>1000	25	75

**Taula II.9.3.** Proporcions de molècules para i orto-hidrogen en funció de la temperatura. Aquestes dades s'han obtingut a partir de l'equació (II.9.3).



**Gràfica II.9.2.** Variació de les proporcions de molècules orto i para-hidrogen en funció de la temperatura. La gràfica s'ha obtingut a partir del tractament numèric de la relació (II.9.3). Alguns valors discrets es poden llegir a la Taula II.9.3.

La Gràfica II.9.2 mostra com varien els percentatges de població en funció de la temperatura. A temperatura ambient, la barreja d'espècies orto-para en la proporció 3:1 s'anomena *hidrogen normal* i es denota escrivint  $n\text{-H}_2$ . Així, en el  $n\text{-H}_2$ , una majoria de les molècules presenten un estat rotacional basal amb energia de punt zero.

4. Emprar un mètode numèric o dissenyar un programa d'ordinador que permeti trobar a quina temperatura hi ha la mateixa proporció de molècules para que orto en equilibri.

A l'anterior Gràfica II.9.2 es pot apreciar que la temperatura que es demana està al voltant dels 75 K. Un valor més acurat s'obté a través de la utilització d'un calculador automàtic: a uns 77.93 K els percentatges de molècules orto i para són ambdós del 50%.

5. Determinar els valors límits a baixes i altes temperatures que adquireix el quocient (II.9.3) que es troba a l'exercici 3 d'aquesta secció.

Primer veurem que succeeix a baixa temperatura:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{N_{para}}{N_{orto}} = \frac{1(1e^{-0} + 5e^{-\infty} + \dots)}{3(3e^{-\infty} + 7e^{-\infty} + \dots)},$$

on s'ha de considerar que el terme  $e^{-0}$  ha aparegut<sup>17</sup> pel fet que s'origina quan l'índex  $J$  és constant i igual a zero:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{N_{para}}{N_{orto}} = \frac{1(1 + 0 + \dots)}{3(0 + 0 + \dots)} = \frac{1}{0} = \infty,$$

i el 100% de les molècules es troben en la forma para.

A temperatures elevades, i segons el que diem a l'exercici 2 d'aquesta mateixa secció, els dos sumatoris tendeixen al mateix valor (II.9.2). Llavors:

---

<sup>17</sup> Pel que respecte a aquest terme, s'ha avaluat el  $\lim_{T \rightarrow 0} e^{\frac{-\Theta_r}{T}}$  on l'índex  $J$  s'ha substituït per un zero. En ser aquest índex una constant numèrica fixa, és irrellevant el paper de la variable contínua  $T$ . El límit és idènticament igual a 1:  $\lim_{T \rightarrow 0} e^{-0} = e^0 = 1$ .

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{N_{para}}{N_{orto}} = \frac{1 \frac{T}{2\Theta_r}}{3 \frac{T}{2\Theta_r}} = \frac{1}{3},$$

i les proporcions de nombre de molècules en forma para i orto és de 1 a 3.

Els dos resultats límits que s'acaben d'analitzar es poden observar també a la Gràfica II.9.2.

6. Donar la forma explícita per al producte de les funcions de partició nuclear i rotacional d'una molècula diatòmica heteronuclear. Trobar una expressió simplificada vàlida quan la temperatura és prou elevada.

En el text s'ha comentat que la funció de partició nuclear és  $(2S_1+1)(2S_2+1)$  on  $S_1$  i  $S_2$  són els spins de cada nucli. El producte d'aquesta funció per la de partició rotacional és:

$$q_n q_r = (2S_1 + 1)(2S_2 + 1) \sum_{J=0}^{\infty} (2J + 1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}.$$

Quan la temperatura és prou elevada, la sèrie de la funció de partició rotacional es pot aproximar al quocient clàssic i llavors

$$q_n q_r = (2S_1 + 1)(2S_2 + 1) \frac{T}{\Theta_r}.$$

7. Respondre a la mateixa pregunta anterior però ara aplicada a la molècula de  $H_2$ .

En aquest cas caldrà considerar dues aportacions al producte: el de les molècules para i el de les orto. Podem especificar això de la forma següent:

$$q_n q_r = q_n^{orto} q_r^{(orto)} + q_n^{para} q_r^{(para)}.$$

Aquesta expressió és general en el sentit que preveu que una mateixa molècula pot assolir a estats orto i para<sup>18</sup>. A les contribucions rotacionals s'ha especificat la característica orto o para entre parèntesis. Això s'ha fet així per tal de recordar que aquesta qualitat s'hereva de la contribució nuclear. En altres paraules, i tal i com es veu a la Taula II.9.2, el sol fet d'efectuar la suma dels

<sup>18</sup> La seva aplicació pràctica, però, és limitada, atès que la conversió és lenta i es pot parlar d'una situació de quasi *no ergodicitat*.

estats rotacionals sobre índexs parells o senars no és indicatiu per si sol d'estar treballant amb molècules *orto* o *para*.

Així, pel cas de la molècula de  $^1\text{H}^1\text{H}$ , cada terme respectiu és

$$q_r q_n = \underbrace{(S+1)(2S+1)}_{\text{orto}} \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} + \underbrace{S(2S+1)}_{\text{para}} \sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}$$

i atès que pel protó  $S=1/2$ ,

$$q_r q_n = 3 \underbrace{\sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}}_{\text{orto}} + 1 \underbrace{\sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}}_{\text{para}}$$

El terme que involucra la suma sobre índexs rotacionals parells està associat a les molècules que presenten spins nuclears oposats, mentre que la suma sobre estats rotacionals senars aporten la contribució de les molècules amb spins nuclears paral·lels.

Quan la temperatura és prou elevada (i en el cas de la molècula de  $\text{H}_2$  aquesta temperatura ha de ser de l'ordre de 300K o més), hem vist que la suma de cada sèrie es pot aproximar a una mateixa quantitat (II.9.2) i llavors

$$q_r q_n = (3+1) \frac{T}{2\Theta_r}$$

Fixem-nos en la presència del número 2 en el denominador. Es tracta del número de simetria  $\sigma$ . Finalment,

$$q_r q_n = \frac{2T}{\Theta_r}$$

**8.** Generalitzar el resultat anterior vàlid a altes temperatures pel cas de les molècules diatòmiques homonuclears. En fer-ho, comentar les diferències que hi ha entre les fórmules originals en considerar nuclis bosons o fermions.

En general, el nombre d'estats *orto* és  $(S+1)(2S+1)$  i el de *para*  $S(2S+1)$ . Caldrà anar en cura alhora de considerar el cas de nuclis bosons o fermions. Pels

darrers, ja s'ha donat l'expressió corresponent a l'exercici anterior. Pel que respecta als bosons (per exemple una molècula de  $D_2$ , els nuclis presenten spin enter<sup>19</sup>) la formulació és similar però els sumatoris sobre índexs rotacionals parells i senar s'han bescanviat:

$$q_r q_n = \underbrace{(S+1)(2S+1)}_{\text{orto}} \sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} + \underbrace{S(2S+1)}_{\text{para}} \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}.$$

Tot i això, si la temperatura és elevada, els dos sumatoris tendeixen a valer el mateix i, en mantenir-se el número de simetria s'obté una expressió clàssica aplicable a molècules diatòmiques homonuclears tant orto com para:

$$\begin{aligned} q_r q_n &= (S+1)(2S+1) \frac{T}{2\Theta_r} + S(2S+1) \frac{T}{2\Theta_r} \\ &= \{(S+1)(2S+1) + S(2S+1)\} \frac{T}{2\Theta_r}, \end{aligned}$$

és a dir,

$$q_r q_n = (2S+1)^2 \frac{T}{2\Theta_r}.$$

Precisament aquesta expressió no és sempre aplicable pel cas de la molècula de  $H_2$ , atès que presenta una temperatura característica elevada.

**9.** Escriure la funció de partició roto-nuclear de la molècula de  $^{14}N_2$  (l'isòtop més comú del nitrogen diatòmic).

El  $^{14}N$  és un bosó (el nombre de nucleons a cada nucli és parell) amb spin  $S=1$ . Simplement cal aplicar la fórmula donada a l'exercici anterior.

<sup>19</sup> Hem vist que, pel cas particular de la molècula de  $^{16}O^{16}O$ , només es pot parlar d'un sol estat, l'orto. Veure l'exercici següent per tractar un cas més general. Per altra banda, en els exercicis 10 i 11 veurem a més a més, que, per aquesta molècula, la simetria de la funció d'ona electrònica provoca canvis en el plantejament d'aquest exercici 8.

$$q_r q_n = \underbrace{6}_{orto} \sum_{J=2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}} + \underbrace{3}_{para} \sum_{J \neq 2} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r J(J+1)}{T}}.$$

La proporció de molècules orto:para és de  $6:3 = 2:1$ . En el límit d'altres temperatures (pel  $N_2$ , sabem de la Taula II.5.1 que  $\Theta_r = 2.86$  K) obtenim

$$q_r q_n = 9 \frac{T}{2\Theta_r}.$$

**10.** Comentar els detalls que permeten justificar, en última instància, que per la molècula de  $^{16}\text{O}_2$  només és possible parlar de transicions espectroscòpiques que involucren estats rotacionals caracteritzats per índexs senars.

El raonament que cal fer és similar al de la molècula de  $\text{CO}_2$ , però els resultats estan capgirats pel fet que la funció d'ona electrònica de l' $\text{O}_2$  és antisimètrica. A continuació en veiem els detalls.

El nucli de  $^{16}\text{O}$  té spin nuclear nul ( $S=0$ ). És un bosó que només presenta un sol estat nuclear ( $2S+1=1$ ). Així, la molècula de  $^{16}\text{O}_2$  està descrita per una funció d'ona total que és simètrica respecte al bescanvi dels dos nuclis. Les contribucions translacional i vibracional a la funció d'ona global mantenen la simètria parell. En aquest cas, però, la funció d'ona electrònica fonamental està descrita per un terme  $^3\Sigma_g^-$ : és antisimètrica respecte al bescanvi dels dos nuclis. Per tant, el producte de les funcions nuclear i rotacional ha de ser també antisimètric. Així s'origina una funció d'ona total simètrica, tal i com es veu a l'esquema que segueix:

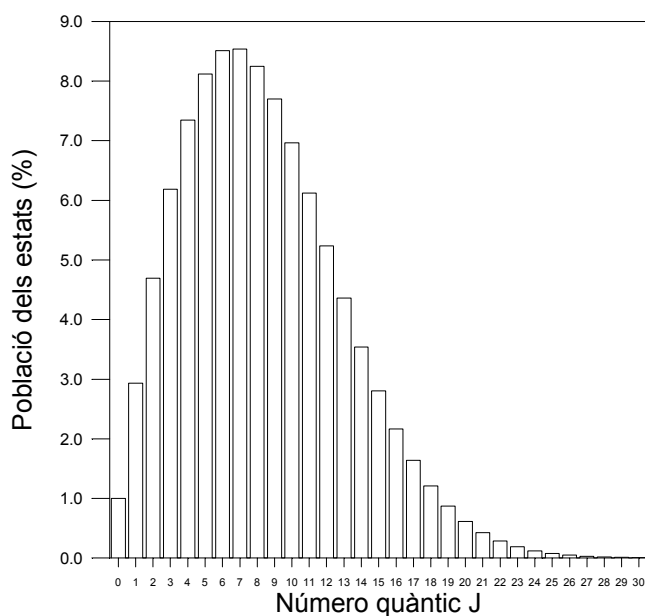
$$\underbrace{\Psi_{total}}_S = \underbrace{\Psi_{trans} \Psi_{vib}}_S \underbrace{\underbrace{\Psi_{el}}_A \underbrace{\Psi_{rot} \Psi_{nuc}}_A}_S$$

Atès que la funció d'ona nuclear presenta un sol estat simètric (orto) (recordem que, per aquesta molècula,  $(2S+1)^2=1^2=1$ ,  $(S+1)(2S+1)=1$  i  $S(2S+1)=0$ ), la *única possibilitat* és que les funcions d'ona rotacionals han de ser antisimètriques, tal i com es representa a continuació:

$$\underbrace{\Psi_{rot} \Psi_{nuc}}_A = \underbrace{\underbrace{\Psi_{nuc}}_S \underbrace{\Psi_{rot}}_A}_A$$

En conseqüència, només es pot parlar de funcions d'ona rotacionals descrites per índexs  $J$  senars.

**11.** A la Figura II.9.2 es representa quina és la població dels estats rotacionals d'una molècula diatòmica heteronuclear quan la temperatura  $T$  és 100 vegades més gran que la característica rotacional. Dibuixar els esquemes corresponents per les molècules de  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  i  $O_2$  (tot considerant espècies homonuclears que involucrin els isòtops més corrents). No cal especificar les poblacions de cada estat, només es demana representar de forma esquemàtica les poblacions relatives entre els estats.

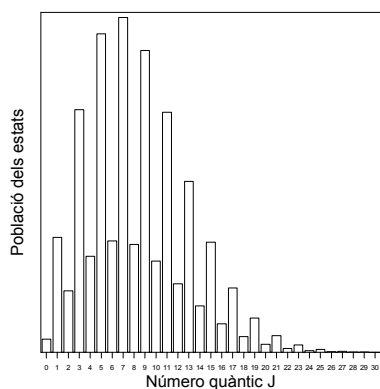


**Figura II.9.2.** Representació esquemàtica de les poblacions dels estats rotacionals d'una molècula diatòmica heteronuclear quan  $T=1000\theta_r$ .

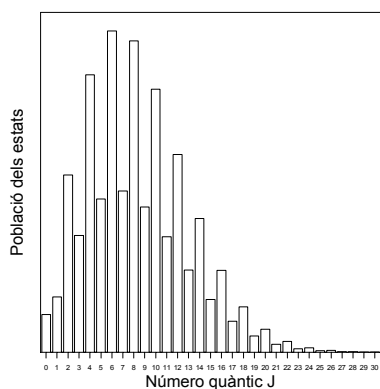
Les gràfiques que es demanen es representen a les figures II.9.3-II.9.6. Les característiques que s'han tingut en compte es troben en el text. Aquí en destaquem els trets principals de cada figura:

- $H_2$ : Les poblacions dels estats amb número quàntic rotacional parell (en aquest cas els estats nuclears para) representen només una quarta part de la població total (la proporció de molècules orto:para és de 3 a 1).

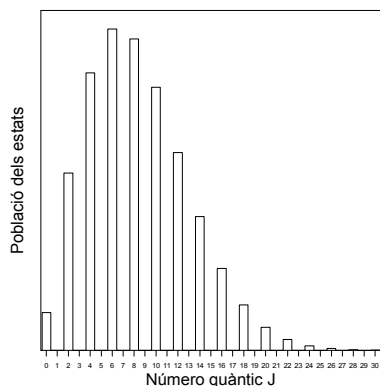
- $N_2$ : Es tracta d'un cas similar a l'anterior. Ara, però, els estats *para* són els que es corresponen amb estats rotacionals imparells (índexs  $J$  senars) i representen la tercera part del total (la proporció de molècules *orto*:*para* és de 2 a 1).
- $CO_2$ : Només es pot parlar dels estats rotacionals simètrics, els associats als números quàntics parells. Els estats nuclears són simètrics, és a dir, *orto*.
- $O_2$ : Segons el que s'ha comentat en el problema 10, i com a conseqüència de la simetria de la funció d'ona electrònica molecular, en aquest cas només es pot parlar dels estats rotacionals antisimètrics, els associats als números quàntics senars. Es tracta també d'estats nuclears *orto*.



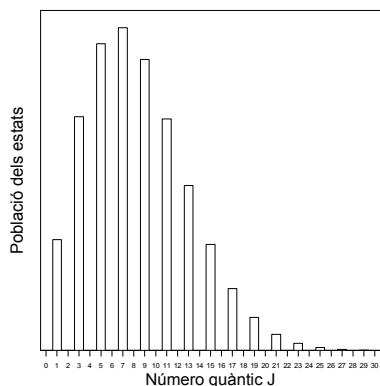
**Figura II.9.3.** Representació esquemàtica de l'ocupació dels estats rotacionals de la molècula de  $^1H_2$ .



**Figura II.9.4.** Representació esquemàtica de l'ocupació dels estats rotacionals de la molècula de  $^{14}N_2$ .



**Figura II.9.5.** Representació esquemàtica de l'ocupació dels estats rotacionals de la molècula de  $^{12}C^{16}O_2$ .



**Figura II.9.6.** Representació esquemàtica de l'ocupació dels estats rotacionals de la molècula de  $^{16}O_2$ .

Les característiques que es mostren queden plasmades en els espectres Raman (veure la nota de peu de plana en aquesta secció). En relació a la regla de selecció, veiem que en aquests casos és *impossible* considerar la opció  $\Delta J = \pm 1$ . Termodinàmicament, aquestes particularitats també es poden detectar experimentalment en veure com varia la capacitat calorífica de cada substància amb la temperatura. Precisament la Termodinàmica Estadística ens ofereix un mètode de càlcul teòric del que té que ocórrer.

El lector pot reflexionar sobre quin tipus de gràfiques de població estan associades a les molècules de  $D_2$  i  $^{15}N_2$ .

**12.** Deixant de banda el terme (ara irrellevant) de normalització, les funcions d'ona del rotor rígid es poden expressar com (apèndix E)  $\psi(\theta, \phi) = P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi}$ , on les

funcions associades de Legendre es són  $P_J^{|M|}(x) = (1-x^2)^{\frac{|M|}{2}} \frac{d^{|M|} P_J(x)}{dx^{|M|}}$ , de tal

manera que el polinomi d'ordre  $J$  de Legendre és  $P_J(x) = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J (x^2 - 1)^J}{dx^J}$ .

Demostrar que en efectuar el canvi de variables  $\theta \rightarrow \pi - \theta$  i  $\phi \rightarrow \phi + \pi$  (rotació de  $180^\circ$  de la molècula), la funció queda multiplicada per un factor igual a  $(-1)^J$ . Emprar la relació matemàtica que segueix i que és deguda a Euler:  $e^{i\alpha} = \cos \alpha + i \sin \alpha$ .

La variable  $x$  emprada a l'enunciat és  $\cos \theta$ , per tant el canvi  $\theta \rightarrow \pi - \theta$  provoca que la variable  $x$  passi a ser  $\cos(\pi - \theta) = -\cos \theta = -x$ . Així, en fer el canvi de variable, el polinomi de Legendre esdevé

$$\begin{aligned} P_J(-x) &= \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J ((-x)^2 - 1)^J}{d(-x)^J} = \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J (x^2 - 1)^J}{(-1)^J dx^J} \\ &= (-1)^J \frac{1}{2^J J!} \frac{d^J (x^2 - 1)^J}{dx^J} = (-1)^J P_J(x). \end{aligned}$$

En conseqüència, el polinomi associat de Legendre experimenta també una transformació:

$$P_j^{|\mu|}(\cos \theta) = \left( \frac{1 - (\cos \theta)^2 \right)^{\frac{|\mu|}{2}} \frac{d^{|\mu|} P_j(\cos \theta)}{d(\cos \theta)^{|\mu|}} = \left( \frac{1 - x^2}{2} \right)^{\frac{|\mu|}{2}} \frac{d^{|\mu|} \left[ \frac{1}{(1-x)^{|\mu|}} P_j(x) \right]}{d(x)^{|\mu|}}$$

$$= \frac{(1-x)^{j-|\mu|}}{(1+x^2)^{\frac{|\mu|}{2}}} \frac{d^{|\mu|} P_j(x)}{dx^{|\mu|}} = (-1)^{j-|\mu|} P_j^{|\mu|}(x).$$

Pel que respecta al terme exponencial, es veu modificat pel canvi en la variable  $\phi$ :

$$e^{iM\phi} \rightarrow e^{iM(\phi+\pi)} = e^{iM\pi} e^{iM\phi} = (-1)^{|M|} e^{iM\phi},$$

atès que, segons la relació d'Euler,

$$e^{iM\pi} = \cos(M\pi) + i \sin(M\pi) = \cos(M\pi) = (-1)^{|M|}.$$

Finalment, el canvi global experimentat és que la funció deu, de forma exclusiva, la seva paritat a l'índex  $J$ :

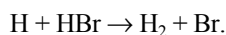
$$\begin{aligned} \psi(\theta, \phi) = P_j^{|\mu|}(x) e^{iM\phi} &\rightarrow \psi(\pi - \theta, \phi + \pi) = P_j^{|\mu|}(-\cos \theta) e^{iM(\phi+\pi)} \\ &= (-1)^{j-|\mu|} P_j^{|\mu|}(x) (-1)^{|M|} e^{iM\phi} \\ &= (-1)^{j-|\mu|} (-1)^{|M|} P_j^{|\mu|}(x) e^{iM\phi} = (-1)^J P_j^{|\mu|}(x) e^{iM\phi} \end{aligned}$$

o sia,

$$\psi(\theta, \phi) \rightarrow (-1)^J \psi(\theta, \phi).$$

## II.10 Exemple de càlcul complet

En aquesta secció es mostra un càlcul detallat d'avaluació de les funcions de partició de les espècies rellevants que intervenen en una reacció química. Atès que els resultats obtinguts aquí s'empraran a la secció III.13 (càlcul de constants de velocitat de les reaccions químiques), avaluarem les funcions de partició translacionals però dividides pel volum del sistema. No tindrem en compte els valors numèrics de les funcions de partició electròniques i nuclears. Considerarem el càlcul de les funcions de partició de l'àtom d'hidrogen, de la molècula d'HBr i de l'estat de transició H-H-Br que s'obté en el transcurs de la reacció



Es disposa de les següents dades:

- Temperatura:  $T=300\text{K}$
- Reactants:
  - Distància internuclear H-Br:  $d_{\text{HBr}}=141.4\text{ pm}$
  - Freqüència vibracional H-Br:  $\nu_{\text{HBr}}=2650\text{ cm}^{-1}=7.942\cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$
- Estat de transició:
  - Se suposa lineal
  - Distància H-H:  $d_{\text{HH}}=150\text{ pm}$
  - Distància H-Br:  $d_{\text{HBr}}=142\text{ pm}$
  - Freqüències vibracionals:
    - Es tracta d'una espècie lineal de 3 àtoms: té  $3\times 3-5=4$  modes normals dels quals un es reserva per definir la coordenada de reacció (veure la secció III.13)
    - $\nu_1=2340\text{ cm}^{-1}=7.013\cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$
    - $\nu_2=460\text{ cm}^{-1}=1.37\cdot 10^{13}\text{ s}^{-1}$  (dos "bendings" degenerats)

Podem organitzar el càlcul de les funcions de partició de la forma següent:

- 1) Càlcul de les masses de les molècules reactants i del complex activat a partir de les seves masses atòmiques

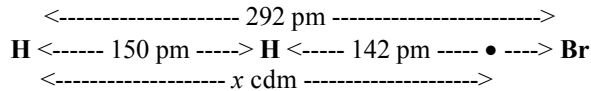
$$m_{\text{H}}=1.674\cdot 10^{-27}\text{ Kg}, m_{\text{HBr}}=1.338\cdot 10^{-25}\text{ Kg} \text{ i } m_{\text{Br}}=1.321\cdot 10^{-25}\text{ Kg}.$$

- 2) Càlcul dels moments d'inèrcia.

Pel HBr:

$$I_{\text{HBr}} = \mu \cdot d_{\text{HBr}}^2 = m_{\text{H}}m_{\text{Br}}/(m_{\text{H}}+m_{\text{Br}}) \cdot d_{\text{HBr}}^2 = 3.306\cdot 10^{-47}\text{ Kg m}^2$$

Pel que respecta al càlcul del moment d'inèrcia del complex activat, cal conèixer la posició del seu centre de masses (el complex gira sobre aquest centre). Utilitzarem el següent esquema:



on el centre de masses s'ha representat amb un punt. L'equació que ens proporciona la posició  $x$  (en pm) del centre de masses és la que iguala, per compensació, els moments de cada partícula respecta el centre de masses:

$$m_H x + m_H (x-150) = m_{Br} (150+142-x), \text{ i així } x=283.3 \text{ pm.}$$

El moment d'inèrcia del complex activat és la suma dels moments d'inèrcia de cada partícula

$$I_X = m_H x^2 + m_H (x-150)^2 + m_{Br} (292-x)^2, \text{ o sia } I_X = 1.74 \cdot 10^{-46} \text{ Kg m}^2.$$

### 3) Càlcul de les funcions de partició:

- a) Àtom d'hidrogen. La funció de partició translacional dividida pel volum és:

$$q_H/V = q_t/V = (2\pi m_H kT)^{3/2} h^{-3} = 9.900 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}.$$

- b) Molècula d'HBr. Té contribucions translacional, rotacional i vibracional.

- $q_t/V = [2\pi(m_H+m_{Br})kT]^{3/2} h^{-3} = 7.10 \cdot 10^{32} \text{ m}^{-3}$
- $q_r = 8\pi^2 I k T h^{-2} = 24.6$
- $q_v = [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1} = 1$ , atès que el terme  $h\nu/kT$  és gran (val 12.7)
- Així,  $q_{HBr}/V = q_t q_r q_v/V = 1.75 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3}$

- c) Complex activat:

- $q_{IX}/V = [2\pi(2m_H+m_{Br})kT]^{3/2} h^{-3} = 7.32 \cdot 10^{32} \text{ m}^{-3}$
- $q_{rX} = 8\pi^2 I_X k T h^{-2} = 129.7$
- $q_{vX} = [1 - \exp(-h\nu_1/kT)]^{-1} [1 - \exp(-h\nu_2/kT)]^{-2} = 1.27$ . Aquí  $h\nu_1/kT=11.2$  i  $h\nu_2/kT=2.19$
- Així,  $q_X/V = q_{IX} q_{rX} q_{vX}/V = 1.21 \cdot 10^{35} \text{ m}^{-3}$

## Exercicis de la secció II.10

1. Considerar la reacció química entre fragments moleculars  $\text{CH} + \text{N}_2 \rightarrow \text{HCN} + \text{N}$ . Assumint que l'estat de transició  $\text{HCN}_2$  és lineal, calcular, emprant les dades que es donen a la Taula II.10.1 i a 298K, les funcions de partició dels dos reactius i de l'estat de transició. No considerar les contribucions electrònica ni nuclear. Ignorar la freqüència de vibració imaginària, la qual està reservada per descriure la coordenada de reacció. Avaluar la funció de partició translacional dividida pel volum del sistema.

Concepte	Símbol i unitats	CH	N <sub>2</sub>	HCN <sub>2</sub>
Massa	$m$ (uma)	13.019	28.013	41.032
Moment d'inèrcia	$I / 10^{-40}$ gcm <sup>2</sup>	1.935	13.988	73.2
Freqüències de vibració	$\nu / \text{cm}^{-1}$	2733	2330	3130, 2102, 1252, 1170, 564, 401, 300i

Taula II.10.1. Dades relatives al problema II.10.1

Segueix el càlcul detallat de la funció de partició de l'espècie CH: les funcions de partició translacional (dividida pel volum), rotacional i vibracional són:

$$\begin{aligned}
 \frac{q_t}{V} &= \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \\
 &= \left( \frac{2\pi \cdot 13.019 \text{ uma} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{6.022 \times 10^{26} \text{ uma}} \cdot 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K} \cdot 298 \text{ K}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2} \right)^{3/2} \\
 &= 4.539 \times 10^{31} \text{ m}^{-3},
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 q_r &= \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} \\
 &= \frac{8\pi^2 \cdot 1.935 \times 10^{-47} \text{ Kg m}^2 \cdot 1.38 \times 10^{-23} \text{ J / K} \cdot 298 \text{ K}}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2} = 14.321,
 \end{aligned}$$

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{\frac{-6.626 \times 10^{-34} \text{ Js } 2733 \text{ cm}^{-1} 2.998 \times 10^{10} \text{ cm/s}}{1.381 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1} 298 \text{ K}}}} \approx 1.$$

Així, la funció de partició total dividida pel volum és

$$q_{CH} / V = 4.539 \times 10^{31} \text{ m}^{-3} \times 14.321 = 6.5 \times 10^{32} \text{ m}^{-3}$$

Els càlculs per les espècies  $\text{N}_2$  i de l'estat de transició es realitzen de forma similar. La Taula II.10.2 llista les diferents funcions de partició per a reactius i estat de transició:

	CH	$\text{N}_2$	$\text{HCN}_2$
$q_i / V / \text{m}^{-3}$	$4.539 \cdot 10^{31}$	$1.432 \cdot 10^{32}$	$2.542 \cdot 10^{32}$
$q_{\text{rot}}$	14.321	103.527	541.76
$q_{\text{vib}}$	1	1	1.262
$q/V$	$6.5 \cdot 10^{32}$	$1.483 \cdot 10^{34}$	$1.719 \cdot 10^{35}$

**Taula II.10.2.** Resultats numèrics de l'exercici II.10.1

2. En el text s'ha considerat que, en general, el moment d'inèrcia d'un conjunt de masses puntuals s'obté sumant les moments d'inèrcia de cada partícula. Aplica aquesta definició general per efectuar el càlcul del moment d'inèrcia d'una molècula diatòmica homonuclear.

En el cas d'una molècula diatòmica homonuclear, el centre de masses es troba en el centre geomètric (centre d'inversió) del sistema, al vell mig de l'enllaç. Si la distància d'enllaç és  $R$ , la distància de cada punt massic (nucli atòmic) al centre de masses és  $R/2$ . Així, el moment d'inèrcia de cada partícula  $i$  és

$$I_i = m \left( \frac{R}{2} \right)^2,$$

essent  $m$  la massa d'un dels nuclis. El moment d'inèrcia de la molècula és la suma dels dos moments:

$$I = 2I_i = 2m \left( \frac{R}{2} \right)^2 = \frac{m}{2} R^2.$$

I podem identificar aquesta fórmula amb la que es va donar a la secció II.5. El terme  $m/2$  és la massa reduïda del sistema:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m^2}{2m} = \frac{m}{2}.$$

## II.11 Càlcul clàssic de les funcions de partició

A l'exercici II.4.11 es proposava efectuar el càlcul clàssic de la funció de partició translacional. El resultat coincidia totalment amb el que s'havia obtingut en el text. Aquesta coincidència és deguda, fonamentalment, al fet que la temperatura característica translacional (definida a l'exercici II.5.2) és sempre molt petita. Això ens permet saber a priori que les aproximacions clàssica i quàntica confluiran cap al mateix resultat.

En aquesta secció es presenta breument quina és la formulació clàssica de les funcions de partició. A partir d'aquesta es poden fer els càlculs relatius per les funcions rotacional i vibracional. D'aquesta manera es justifiquen les expressions clàssiques que s'han emprat o mencionat a les seccions II.5 i II.6. Però per l'autor encara és més important el fet que aquí es presenta una formulació que es va desenvolupar abans que la corresponent quàntica. En altres paraules, si bé aquest text presenta la disciplina de la Termodinàmica Estadística a partir de la seva formulació quàntica, no cal perdre de vista el paradigma que la va originar.

Se sap que, segons l'anomenat *Principi de correspondència de Bohr*, la formulació clàssica i la quàntica han de coincidir en el límit quan els nombres quàntics prenen valors molt grans. Hem vist també que els nombres quàntics translacionals amb els que treballem són enormes (secció II.4). És per això que les dues formulacions originen les mateixes equacions en aquest cas. Pel que respecte als nombres quàntics rotacionals i vibracionals, ja no s'assoleixen valors grans, sobretot en el darrer cas. I és per això que els resultats quàntic i clàssic poden diferir en les condicions habituals de treball en el laboratori. Els casos extrems els trobem en el tractament vibracional, electrònic i nuclear. Ja en el cas de l'estudi de la vibració molecular, vèiem a la secció II.6 que caldria arribar a temperatures molt altes per fer coincidir el resultat clàssic i el quàntic.

En física clàssica l'evolució d'un sistema es pot tractar a partir de la seva descripció en termes de les coordenades de posició,  $q_i$ , i de moment,  $p_i$ . És el que s'anomena treballar en l'**espai de les fases** o **espai fàsic**. En un espai amb  $f$  graus de llibertat, cada partícula té associades  $2f$  coordenades ( $f$  de posició i  $f$  de moment). Habitualment, el valor de  $f$  és 3. En aquest espai fàsic, el diferencial de volum d'integració per una partícula és

$$d\tau = dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f,$$

es pot associar al fet que l'espai de les fases s'ha dividit en cel·les iguals i d'aquest volum. El problema es redueix a veure com es distribueixen les partícules en aquestes cel·les. Pel que respecta al nombre d'estats degenerats que hi ha a cada cel·la, es pot deduir, a partir del *Principi d'incertesa de Heisenberg*, que el seu nombre és proporcional al volum i inversament proporcional al terme  $h^f$ :

$$g_i = \frac{d\tau}{h^f} = \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f}{h^f}.$$

Així, podem pensar en la transformació de la notació quàntica a la clàssica de la funció de partició per una partícula:

$$q = \sum g_i e^{\frac{-E_i}{kT}} \rightarrow q^c = \int \int \dots \int e^{\frac{-H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)}{kT}} g_i ,$$

on el sumatori sobre nivells s'ha substituït per una integració en tantes coordenades com té l'espai de fases. Alhora, l'energia s'ha substituït pel valor del hamiltonià clàssic d'un sistema que depèn de  $2f$  coordenades contínues de posició i de moment,  $H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)$ . Pel que s'ha dit més amunt, la degeneració es pot substituir a l'expressió precedent i així justifiquem (no la demostrem) l'expressió general de la funció de partició clàssica per una partícula:

$$q^c = \frac{1}{h^f} \int \int \dots \int e^{\frac{-H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f .$$

## Exercici de la secció II.11

1. Per una partícula de massa  $m$ , la contribució translacional al seu hamiltonià clàssic és igual a

$$H(p_x, p_y, p_z) = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Dir quin és l'expressió de la probabilitat de trobar la partícula en un estat clàssic amb moment lineal que té com a components els valors  $p_x+dp_x$ ,  $p_y+dp_y$  i  $p_z+dp_z$ . Una vegada fet això, obtenir les funcions de distribució dels moments, les velocitats i les energies moleculars. Tenir present el resultat del problema II.4.11.

La probabilitat demanada (que aquí denotem amb el símbol  $P$ ) s'obté en plantejar el quocient

$$P = \frac{\frac{1}{h^f} \left\{ \int \int \dots \int e^{-\frac{H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_f \right\} dp_1 dp_2 \dots dp_f}{\frac{1}{h^f} \int \int \dots \int e^{-\frac{H(q_1, q_2, \dots, q_f; p_1, p_2, \dots, p_f)}{kT}} dq_1 dq_2 \dots dq_f dp_1 dp_2 \dots dp_f},$$

on, en el denominador, la integral es fa sobre totes les variables, mentre que en el numerador només s'integra en les variables de posició. D'aquesta manera, la funció probabilitat que obtindrem només dependrà de les variables de moment de la partícula. En aquest cas, el nombre de graus de llibertat és  $f=3$ .

En relació al problema II.4.11, el denominador es fa igual al valor de la funció de partició translacional. Alhora, en el numerador, el hamiltonià del nostre problema és independent de les coordenades de posició i la integració dels diferencials de posició originen el volum,  $V$ , del sistema, el qual se simplifica:

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{1}{h^3} \left\{ \int_{xyz} e^{\frac{-1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz \right\} dp_x dp_y dp_z \\
 &= \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \\
 &= \frac{\left\{ \int_{xyz} dx dy dz \right\} e^{\frac{-1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z}{V(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} \\
 &= \frac{e^{\frac{-1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}
 \end{aligned}$$

Aquesta funció de probabilitat expressa quina és la funció de distribució del moment de la partícula en termes de les seves tres components. Per obtenir una relació en termes del vector moment lineal

$$p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$$

cal considerar efectuar el canvi a coordenades esfèriques i la funció de distribució esdevé

$$P = \frac{e^{\frac{-p^2}{2mkT}} p^2 \sin \theta dp d\theta d\varphi}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$$

Per obtenir una funció que només depengui del mòdul del vector de moment,  $p$ , cal integrar per a totes les orientacions del vector, és a dir, integrar en les dues variables angulars. El resultat és

$$P(p) = \left\{ \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \sin \theta d\theta d\varphi \right\} \frac{e^{\frac{-p^2}{2mkT}} p^2 dp}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}} = 4\pi \frac{e^{\frac{-p^2}{2mkT}} p^2 dp}{(2\pi mkT)^{\frac{3}{2}}}$$

Per altra banda, en considerar la relació  $p=mv$ , s'obté immediatament la funció de distribució en termes de la velocitat de la partícula:

$$P(v) = \left( \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2kT}} dv$$

Aquesta és la coneguda **funció de distribució de velocitats de Maxwell-Boltzmann** (veure la secció III.14).

Finalment, atès que l'energia cinètica molecular és  $\varepsilon = mv^2/2$ , escrivim

$$dv = d\left(\sqrt{\frac{2\varepsilon}{m}}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{2}{m}\right)^{\frac{1}{2}} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

i la funció de distribució referida a les energies moleculars és

$$P(\varepsilon) = \frac{2}{\pi^{\frac{1}{2}}(kT)^{\frac{3}{2}}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$