

Emili Besalú Llorà

Termodinàmica estadística - 2

Aplicacions i bases físicomatemàtiques

Termodinàmica estadística - 2

Aplicacions i bases físicomatemàtiques

POLITEXT

Emili Besalú Llorà

Termodinàmica estadística - 2

Aplicacions i bases físicomatemàtiques

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
A/e: edicions-upc@upc.es

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

Dipòsit legal: B-9347-2004
ISBN: 84-8301-755-5
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 convencia 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 absoluta¹: $T(\text{K}) = t(^{\circ}\text{C}) + 273.15$ (exactament)

Constants matemàtiques:

$$\pi = 3.1415926536 \dots$$

$$e = 2.718281828 \dots$$

$$\ln 2 = 0.6931471 \dots$$

¹ 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. 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 aràbic)

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 β
- 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 III: Càlcul de funcions termodinàmiques. Aplicacions.

III.1. Energia interna.....	215
III.2. Energia interna d'un gas ideal: el valor de la constant β	223
III.3. Partició de l'energia interna.....	227
III.4. Capacitats calorífiques.....	233
III.5. La pressió.....	253
III.6. Càlcul de la pressió d'un gas ideal: la seva equació d'estat.....	257
III.7. L'entalpia.....	261
III.8. L'entropia i la fórmula de Boltzmann.....	265
III.9. L'entropia d'un gas perfecte: la fórmula de Sackur-Tetrode.....	299
III.10. L'energia lliure de Helmholtz.....	309
III.11. L'energia lliure de Gibbs.....	319
III.12. Equilibri químic. Constants d'equilibri.....	325
III.13. Constants de velocitat de les reaccions químiques. Teoria de l'estat de transició.....	383
III.14. Distribució de velocitats moleculars en un gas ideal.....	393
III.15. Sistemes de dos nivells.....	415
III.16. Fluctuacions i fluctuacions a l'equilibri químic.....	437

Apèndixs

A. Àlgebra de sumatoris. Productoris.....	459
B. Combinatòria.....	467
C. Probabilitat i Estadística. La llei dels grans nombres i el teorema del límit central.....	475
D. Aproximació de sumatoris a integrals.....	495
E. Conceptes de la Mecànica Quàntica.....	501
F. Conceptes bàsics d'Espectroscòpia.....	521
G. Diferencials totals.....	529
H. Termodinàmica de l'equilibri.....	533
I. L'aproximació d'Stirling.....	551
J. El mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange.....	557

Bibliografía

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. París, 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 Trough 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 termodinàmica". McGraw-Hill. Madrid 1981-1984. 6ª. edició.
- H. B. Callen. "Termodinàmica". Ed. AC. Madrid, 1981.
- J. Wasser. "Termodinàmica química fundamental". Ed. Reverté. Barcelona, 1972.
- M. M. Abbott i H. C. Vanness. "Termodinàmica". 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 Cuàntica". Editorial AC. Madrid. 1977.
- H. Eyring, J. Walter i G. E. Kimball. "Quantum Chemistry". John Wiley & Sons, Inc. Nova York. 1944.

Part III: Càlcul de funcions termodinàmiques. Aplicacions

A la Part II hem après a calcular diversos tipus de funcions de partició les quals permeten construir les funcions de partició molecular i canònica. En aquesta darrera part del llibre veurem quin profit en podem treure d'aquest coneixement. Una de les utilitats de saber generar valors de les funcions de partició rau en el fet que, a partir d'elles, es poden obtenir les funcions termodinàmiques. També es poden descriure moltes altres aplicacions. En aquest text, per exemple, calcularem valors de constants d'equilibri i de velocitat de reaccions químiques.

Val a dir que les expressions generals de la Termodinàmica Estadística tenen un tarannà globalista. Per nosaltres, a efectes pràctics, això vol dir que les expressions que obtindrem en les que intervingui la funció de partició canònica seran exactes. Aquest fet forma part de la bellesa intrínseca que té la Termodinàmica Estadística, sobretot pel fet que les expressions a les que ens referim són molt senzilles. La dificultat, però, està en aplicar-ne aquests resultats a sistemes físics o químics reals o quasi ideals. És en aquest moment quan s'han de considerar algunes aproximacions (la de les partícules independents, la de la partició de l'energia, ...).

Bàsicament, hi ha 5 funcions termodinàmiques d'estat rellevants (apèndix H): U , H , G , A i S . Tot i que les tractarem totes, val a dir que només amb la obtenció de dues d'elles a partir de les funcions de partició, ja se'n poden derivar les altres. Normalment es parteix de les funcions U i S (seccions III.1 i III.8) per derivar-ne les altres (és el que veurem bàsicament al llarg dels blocs de seccions III.2 a III.7 i III.9 a III.11).

III.1 Energia interna

Atès que el col·lectiu canònic ha estat definit de tal manera que té N membres que comparteixen una energia total E , el càlcul de l'energia interna mitjana de cada membre del col·lectiu és immediat. En ser tots els membres del col·lectiu equivalents termodinàmicament, la mitjana de la seva energia interna es calcularà repartint de forma equitativa aquesta quantitat d'energia E :

$$U = \frac{E}{N} \quad (\text{III.1.1})$$

i en complir-se la restricció energètica (I.4.3) en el col·lectiu, podem escriure

$$U = \frac{1}{N} \sum_i n_i E_i = \sum_i \frac{n_i}{N} E_i = \sum_i p_i E_i, \quad (\text{III.1.2})$$

on el sumatori corre per tots els nombres d'ocupació. Hem emprat la definició de la probabilitat d'ocupació dels estats, p_i , i hem obtingut una expressió que no és res més que un cas particular de la forma general (I.1.2).

En alguns llocs de la bibliografia s'expressa l'energia interna mitjana del membre del col·lectiu com un increment, $U-U(0)$. Això és lícit pel fet que, en general, l'energia que calculem no té en compte totes les contribucions. Per exemple, deixem de banda energies d'interacció entre partícules o subpartícules atòmiques, de formació d'enllaços moleculars o de nuclis atòmics, etc. La funció energia que considerem s'ha de veure com una energia referida a un zero d'energia interna absoluta, $U(0)$, el qual ens és desconegut. Tot i això, aquí s'ha optat per simplificar l'escriptura i representar la diferència $U-U(0)$ simplement com U . El mateix succeirà amb altres funcions termodinàmiques que es discutiran en properes seccions (H, G, A, \dots)¹.

Emprant els valors de les probabilitats d'ocupació donades per la distribució de Boltzmann obtenim, de (III.1.2),

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

i així hem forçat l'aparició de la funció de partició canònica, Q .

¹ El cas de l'entropia n'és una excepció. Sabem pel tercer principi de la Termodinàmica que es pot parlar d'una escala absoluta d'entropies, l'origen de la qual es troba en el zero absolut de temperatures: $S(T=0)=0$ unitats entròpiques.

Hem de tenir present que les energies dels estats E_i són funcions dels paràmetres N i V dels membres del col·lectiu. Hem de pensar, doncs, que aquests valors per les energies s'haurien d'escriure com $E_i(N, V)$ i l'energia interna U és funció de N , V i de la variable β^2 : $U(N, V, \beta)$. Això permet escriure la igualtat següent:

$$\left(\frac{\partial e^{-\beta E_i}}{\partial \beta} \right)_{N, V} = -E_i e^{-\beta E_i},$$

on la derivada parcial es fa a volum i nombre de partícules constant.

Així, en resulta

$$U = \frac{-1}{Q} \sum_i \left(\frac{\partial e^{-\beta E_i}}{\partial \beta} \right)_V = \frac{-1}{Q} \left(\frac{\partial \left(\sum_i e^{-\beta E_i} \right)}{\partial \beta} \right)_V$$

o bé

$$U = \frac{-1}{Q} \left(\frac{\partial Q}{\partial \beta} \right)_{N, V}, \quad (\text{III.1.3})$$

i, atesa la relació $\partial \ln Q = (\partial Q)/Q$, llavors

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N, V}. \quad (\text{III.1.4})$$

Aquesta darrera igualtat ja constitueix una expressió *general* per a la funció energia interna mitjana d'un membre del col·lectiu canònic, però tal i com passava a la definició (III.1.1), encara depèn d'un paràmetre propi de tot el col·lectiu canònic: la funció de partició canònica. És més interessant expressar el resultat en termes de paràmetres que només depenguin dels membres del col·lectiu, els quals representen a un sistema físic del laboratori³. Això s'aconsegueix expressant la funció de partició canònica en termes de la molecular tot i emprant la relació (II.2.4). Tant per partícules idèntiques distingibles o indistingibles s'arriba al mateix resultat (veure el problema 1):

² I, en conseqüència, de la temperatura. És clar que la funció energia d'un membre del col·lectiu canònic ha de dependre dels paràmetres que són propis del col·lectiu: N , V i T .

³ És clar que en fer això ja cal considerar certes aproximacions (recordar la introducció de la Part III d'aquest llibre).

$$U = - \left(\frac{\partial \ln q^N}{\partial \beta} \right)_{N,V},$$

o sia,

$$U = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_{N,V}, \quad (\text{III.1.5})$$

on es posa de manifest la dependència en termes de la funció de partició molecular i el nombre de partícules que formen cada membre del col·lectiu.

Acabem de veure com una funció termodinàmica s'expressa en termes de la funció de partició molecular. El càlcul d'aquesta funció de partició és crucial per obtenir resultats numèrics pràctics (però aproximats o ideals) de la relació (III.1.1). Aquestes característiques s'aniran repetint al llarg de les deduccions d'altres funcions termodinàmiques.

El tractament del diferencial del paràmetre β ens portarà a donar la forma més pràctica per a l'energia interna d'un membre del col·lectiu canònic. Atès que

$$d\beta = d\left(\frac{1}{kT}\right) = \frac{1}{k} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{k} \left(\frac{-1}{T^2} dT\right) = \frac{-1}{kT^2} dT, \quad (\text{III.1.6})$$

s'obté⁴

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

o, equivalentment,

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}. \quad (\text{III.1.7})$$

L'expressió (III.1.3) es pot escriure de forma simplificada com

$$UQ = \frac{-\partial Q}{\partial \beta}$$

⁴ En aquesta i altres expressions similars, el terme multiplicatiu N indica que la magnitud és totalment extensiva, tal i com li pertoca a la magnitud que ara estudiem. Tot i això, aquest resultat també és fruit de d'un fet: s'ha obtingut l'expressió a partir de la suposició que les partícules són independents.

i la podem comparar amb l'equació de Schrödinger depenent del temps (una equació més general que la que s'ha vist a l'apèndix E):

$$\hat{H}\Psi = -\frac{\hbar}{i} \frac{\partial\Psi}{\partial t},$$

on la constant de Planck reduïda es defineix com $\hbar=h/2\pi$.

Si comparem les dues equacions precedents, apreciem que podem establir, sempre de forma heurística, alguns paral·lelismes: l'energia el podem associar amb l'operador hamiltonià i la funció de partició amb la funció d'ona. Podem establir dues associacions, que esquemàticament, representem com

$$\begin{aligned} U &\leftrightarrow \hat{H} \\ Q &\leftrightarrow \Psi \end{aligned}$$

Així veiem que la funció de partició actua com una mena de *funció d'ona termal*. En aquest supòsit, la derivada temporal imaginària està relacionada en fer una derivada respecte la variable β :

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\partial t} \leftrightarrow \frac{1}{\partial\beta}$$

o bé respecte la temperatura:

$$\frac{\hbar}{i} \frac{1}{\partial t} \leftrightarrow -kT^2 \frac{1}{\partial T}.$$

També inferim que, en aquesta darrera expressió, les constants fonamentals \hbar i k juguen un paper equivalent. Revisant les unitats d'aquestes dues constants (en el SI són Js –unitats d'acció– i JK⁻¹ –unitats d'entropia–, respectivament) tornem a veure com l'anàlisi temporal a l'equació d'Schrödinger es transforma en un anàlisi termal invers en Termodinàmica Estadística.

Exercicis de la secció III.1

1. En aquesta secció hem comentat que el resultat (III.1.5) no depèn de si les partícules són distingibles o no. En un o altre cas, la funció de partició canònica pot o no estar escalada per un factor que és l'invers de $N!$ Per altra banda, en altres seccions (per exemple en el càlcul de les funcions de partició vibracionals a la secció II.6) es veu que els estats energètics es podien desplaçar arbitràriament de tal manera que la funció de partició quedava escalada per un factor premultiplicatiu. Demostrar de forma general que si una funció termodinàmica depèn de la derivada del logaritme neperià de la funció de partició canònica, aquesta es pot escalar arbitràriament sense que això afecti al resultat final.

Podem plantejar la relació entre dues funcions de partició Q i Q' :

$$Q = a Q'$$

on a és un factor constant multiplicatiu. Prenent logaritmes s'obté:

$$\ln Q = \ln a + \ln Q'$$

i en derivar respecta una variable x de la qual en depèn només la funció de partició, tindrem:

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial x} = \frac{\partial (\ln a + \ln Q')}{\partial x} = \frac{\partial \ln a}{\partial x} + \frac{\partial \ln Q'}{\partial x} = 0 + \frac{\partial \ln Q'}{\partial x} = \frac{\partial \ln Q'}{\partial x}.$$

És per això que, tant si s'utilitza la funció de partició original Q com la corresponent escalada Q' , el resultat subseqüent no s'alterarà.

2. En relació al problema anterior, cal vigilar si el factor multiplicatiu a depèn de la variable respecta a la qual es deriva. Per comprovar això, veure quina relació hi ha entre les dues funcions energia interna que es defineixen a partir d'una funció de partició molecular i d'una altra referida a un origen diferent.

Podem considerar la funció de partició següent

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

i una altra q' referida a un origen energètic igual a ε_0 . La relació entre ambdues és evident:

$$q' = \sum_i e^{\frac{-(\varepsilon_i - \varepsilon_0)}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} \sum_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}} = e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} q.$$

Atès que el terme multiplicatiu que relaciona les dues funcions de partició depèn de la temperatura, l'afectaran les derivades que s'hagin de fer respecta a aquesta variable. Un cas paradigmàtic és el de la funció energia interna. Ho veurem tot seguit:

A partir de la funció de partició q es defineix una funció energia interna igual a $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V}$. La funció homòloga U' definida a partir de la funció de partició q' està relacionada amb aquesta:

$$U' = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln \left(e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} q \right)}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \left(\ln e^{\frac{\varepsilon_0}{kT}} + \ln q \right)}{\partial T} \right)_{N,V},$$

és a dir,

$$U' = NkT^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} + \ln q \right)}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)}{\partial T} + \frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V}.$$

O sia,

$$U' = NkT^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\varepsilon_0}{kT} \right)}{\partial T} \right)_{N,V} + NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{(-\varepsilon_0)}{kT^2} + U.$$

Finalment, doncs,

$$U' = -N\varepsilon_0 + U$$

i, tal i com era d'esperar, les dues funcions energia interna difereixen en una constant. Atès que el valor del desplaçament ε_0 està referit per a cada partícula, el terme $N\varepsilon_0$ es correspon amb el desplaçament total de la funció d'estat U en relació a l'origen de la funció U . Aquest terme és irrellevant perquè es pot incloure en el valor de l'origen de mesura de les energies, el terme $U(0)$ (veure els comentaris que hem fet després de la relació (III.1.2)). Algunes magnituds com, per exemple, la capacitat calorífica (la derivada respecta a la temperatura de U o de U') són insensibles a la presència d'aquests tipus de termes constants.

3. Considerar de nou el problema I.5.7. Comprovar que es pot demostrar analíticament la conclusió que allà es va obtenir en relació a quant valia l'energia total del sistema.

Podem considerar l'expressió per partícules independents $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V}$. La funció de partició del sistema del problema

I.5.7 és simplement $q = me^{\frac{-\varepsilon}{kT}}$. Calculem

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln m - \frac{\varepsilon}{kT} \right) = 0 - \left(\frac{-\varepsilon}{kT^2} \right) = \frac{\varepsilon}{kT^2}$$

i, efectivament,

$$U = NkT^2 \frac{\varepsilon}{kT^2} = N\varepsilon.$$

4. Quin valor asimptòtic assoleix l'energia interna rotacional molar de les molècules d'orto i para-hidrogen?

A la secció II.5 es diu quina és, per cada nivell, l'energia rotacional del rotor lineal. En unitats molars val

$$E_J = J(J+1)R\Theta_r.$$

A les molècules orto, al nivell fonamental rotacional li correspon el número quàntic $J=1$, mentre a les molècules para $J=0$. Per substitució, s'obtenen els valors respectius de $2R\Theta_r$ i 0.

Aquest resultat es pot comprovar fent ús de les relacions de la termodinàmica estadística obtingudes en aquesta secció i a les precedents:

Per les molècules orto cal considerar la suma a la funció de partició sobre índexs senars, mentre que per les para es fa la suma sobre índexs parells:

$$q^{(orto)} = \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1)e^{\frac{-\Theta_r J(J+1)}{T}} = 3e^{\frac{-\Theta_r 2}{T}} + 7e^{\frac{-\Theta_r 12}{T}} + \dots,$$

$$q^{(para)} = \sum_{J=0,2,4,\dots} (2J+1)e^{\frac{-\Theta_r J(J+1)}{T}} = 1 + 5e^{\frac{-\Theta_r 6}{T}} + 5e^{\frac{-\Theta_r 20}{T}} + \dots,$$

Les derivades respectives dels logaritmes neperians dels dos termes respecta a la temperatura son

$$\frac{\frac{6\Theta_r}{T^2} e^{\frac{-\Theta_r 2}{T}} + \frac{84\Theta_r}{T^2} e^{\frac{-\Theta_r 12}{T}} + \dots}{q^{(orto)}}$$

i

$$\frac{0 + \frac{30\Theta_r}{T^2} e^{\frac{-\Theta_r 6}{T}} + \frac{100\Theta_r}{T^2} 20e^{\frac{-\Theta_r 20}{T}} + \dots}{q^{(para)}}.$$

Per obtenir l'energia ens cal multiplicar per $N_A k T^2 = RT^2$:

$$U^{(orto)}(T) = \frac{6R\Theta_r e^{\frac{-\Theta_r 2}{T}} + 84R\Theta_r e^{\frac{-\Theta_r 12}{T}} + \dots}{3e^{\frac{-\Theta_r 2}{T}} + 7e^{\frac{-\Theta_r 12}{T}} + \dots}$$

i

$$U^{(para)}(T) = \frac{0 + 30R\Theta_r e^{\frac{-\Theta_r 6}{T}} + 100R\Theta_r 20e^{\frac{-\Theta_r 20}{T}} + \dots}{1 + 5e^{\frac{-\Theta_r 6}{T}} + 5e^{\frac{-\Theta_r 20}{T}} + \dots}.$$

En fer tendir T cap a zero, els termes exponencials també hi tendeixen. A l'expressió per a les molècules para en resulta el quocient $0/1=0$. En canvi, en

el quocient de les molècules orto es pot simplificar el terme $e^{\frac{-\Theta_r 2}{T}}$. Així la seva energia és

$$\lim_{T \rightarrow 0} U^{(orto)}(T) = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{6R\Theta_r + 84R\Theta_r e^{\frac{-\Theta_r 10}{T}} + \dots}{3 + 7e^{\frac{-\Theta_r 10}{T}} + \dots} = \frac{6R\Theta_r}{3} = 2R\Theta_r.$$

III.2 Energia interna d'un gas ideal: el valor de la constant β

Per definició, les partícules d'un gas ideal monoatòmic no tenen estructura interna rotacional, vibracional, electrònica o nuclear. Per aquestes partícules només cal considerar els seus graus de llibertat translacionals. Així doncs, la funció de partició d'un gas ideal monoatòmic s'identifica amb la funció de partició translacional. Atesa la simplicitat d'aquest exemple, l'utilitzarem força vegades per il·lustrar aplicacions de la Termodinàmica Estadística. Per altra part, el coneixement que ja tenim per altres vies de les magnituds termodinàmiques del gas ideal, permetrà comprovar la bondat dels resultats obtinguts tant en aquesta com en properes seccions. Aquí també demostrarem que, en considerar un gas ideal sense estructura interna, la constant β és igual a $1/kT$.

Pel gas ideal, a partir de la igualtat (II.4.9), obtenim

$$\ln q = \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi m)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{3}{2} \ln \beta$$

i es pot calcular fàcilment la derivada parcial que necessitem per aplicar la relació (III.1.5):

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -\frac{3}{2} \frac{1}{\beta}$$

Així doncs, hem esbrinat que l'energia interna d'un gas ideal format per N partícules és

$$U = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta}$$

Llavors, per cada mol de gas, l'energia interna molar és igual a

$$U_m = \frac{3}{2} \frac{N_A}{\beta}$$

Aquest resultat s'ha de correspondre amb el clàssic. El **principi d'equipartició de l'energia** afirma que, per a cada grau de llibertat, es disposa d'una energia cinètica molar igual a $RT/2$. Pel cas translacional hi ha 3 graus de llibertat (un per a cada dimensió de l'espai) i el valor de U_m ha de ser $3RT/2$, tal i com afirma la teoria cinètica dels gasos. Es pot observar que la correspondència s'estableix només si es defineix la constant β d'una forma especial: en haver-se de complir la igualtat

$$\frac{3}{2} \frac{N_A}{\beta} = \frac{3}{2} R T$$

llavors

$$\beta = \frac{N_A}{R T} = \frac{1}{\left(\frac{R}{N_A}\right) T}$$

i, en ser $k=R/N_A$ (la constant de Boltzmann és la dels gasos ideals referida a cada partícula i es tracta d'una constant universal, atès que R i N_A també ho són), llavors

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

La constant k és una constant física fonamental i el seu valor s'ha de determinar experimentalment. Es demostra que el seu valor no depèn de les característiques del sistema termodinàmic.

Finalment, l'energia interna d'un gas ideal format per N partícules serà

$$U = \frac{3}{2} N k T .$$

Exercici de la secció III.2

1. ¿Es pot assignar un valor a l'energia interna *absoluta* mínima, $U(0)$, a un gas ideal monoatòmic sense estructura interna?

Per definició, aquest gas ideal no té estructura interna i no hi ha interaccions entre les partícules que el formen. En aquest cas, l'energia interna mínima (origen de mesura) es correspon a la suma de l'energia que tenen totes les partícules en el zero absolut de temperatures. Es tracta de l'energia romanent o residual translacional (apèndix E). És la que es correspon amb l'energia de la partícula en una caixa quàntica tridimensional quan els tres números quàntics valen 1:

$$\varepsilon_{n_x, n_y, n_z} = \varepsilon_{1,1,1} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{X^2} + \frac{1}{Y^2} + \frac{1}{Z^2} \right).$$

Per un gas constituït per N partícules podem escriure

$$U(0) = N\varepsilon_{1,1,1} = N \frac{h^2}{8m} \left(\frac{1}{X^2} + \frac{1}{Y^2} + \frac{1}{Z^2} \right).$$

III.3 Partició de l'energia interna

Si considerem els quatre blocs de graus de llibertat energètics moleculars: translacional (t), rotacional (r), vibracional (v) i electrònic (e); es demostra que, en el context de l'aproximació de la partició de l'energia, l'energia interna es pot obtenir com a suma de termes d'energia lligats a cadascun d'aquests graus de llibertat (exercici 1):

$$U = U^{(t)} + U^{(r)} + U^{(v)} + U^{(e)} = \sum_{m=t,r,v,e} U^{(m)}, \quad (\text{III.3.1})$$

on definim, atesa la relació (III.1.5), la contribució del grau de llibertat m a l'energia interna com

$$U^{(m)} = -N \left(\frac{\partial \ln q_m}{\partial \beta} \right)_{N,V} ; \quad m = t, r, v, e. \quad (\text{III.3.2})$$

El concepte de la partició de l'energia interna ens serà especialment útil per desenvolupar la propera secció dedicada a la capacitat calorífica.

Exercicis de la secció III.3

1. Demostrar la relació (III.3.1).

A partir de la relació (III.1.5) podem escriure

$$\begin{aligned}
 U &= -N \left(\frac{\partial \ln(q_t q_r q_v q_e)}{\partial \beta} \right)_{N,V} = -N \left(\frac{\partial (\ln q_t + \ln q_r + \ln q_v + \ln q_e)}{\partial \beta} \right)_{N,V} \\
 &= -N \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln q_r}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln q_v}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln q_e}{\partial \beta} \right)_{N,V}
 \end{aligned}$$

i aplicant les definicions (III.3.2) obtenim el resultat que volíem demostrar.

2. En funció del resultat de l'exercici anterior, explicitar quins són, per molècula i a temperatures de treball habituals, les mitjanes de les energies translacional, rotacional (per una molècula lineal) i vibracional (per a cada mode normal). A partir dels resultats fer-ne una comparació amb els corresponents clàssics.

En el moment d'aplicar l'expressió (III.1.5) per una molècula hem de considerar que $N=1$.

Energia mitjana translacional: Ja hem deduït aquesta mitjana en el text, a la secció III.2. Val

$$U^{(t)} = \frac{3}{2} kT .$$

Energia mitjana rotacional d'una molècula lineal: Tal i com s'ha vist a la secció II.5, a temperatures habituals o moderadament altes es pot considerar la relació clàssica

$$q_r^c = \frac{T}{\Theta_r} = \frac{kT}{hc\bar{B}} = \frac{1}{\beta hc\bar{B}}$$

d'on

$$\ln q_r^c = -\ln \beta - \ln(hc\bar{B}) .$$

Així, l'energia rotacional mitjana és

$$\begin{aligned}
 U^{(r)} &= - \left(\frac{\partial \ln q_r^c}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial (\ln \beta + \ln (hc\bar{B}))}{\partial \beta} \right)_{N,V} \\
 &= \left(\frac{\partial (\ln \beta)}{\partial \beta} + \frac{\partial \ln (hc\bar{B})}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial (\ln \beta)}{\partial \beta} + 0 \right)_{N,V}
 \end{aligned}$$

és a dir,

$$U^{(r)} = \frac{1}{\beta} = kT.$$

Aquest resultat es correspon també amb el principi clàssic d'equipartició de l'energia: cada grau de llibertat (en aquest cas rotacional) es reserva una energia $kT/2$ per molècula o de $RT/2$ per mol. Una molècula lineal disposa de dos graus de llibertat (no té sentit parlar de la rotació respecte l'eix internuclear). En aquest cas la mitjana energètica val $2 \cdot kT/2 = kT$.

Energia mitja vibracional: Atès que les temperatures característiques vibracionals de cada mode normal són generalment molt grans, a temperatura estàndard no podem utilitzar l'expressió de la funció de partició clàssica per a la vibració d'un mode normal molecular. En una primera aproximació, podem considerar l'expressió (II.6.2) de la funció de partició per a un oscil·lador harmònic. Aleshores

$$q_v = \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} = \frac{e^{-\frac{h\nu\beta}{2}}}{1 - e^{-h\nu\beta}}$$

on se satisfà la relació $\frac{\Theta_v}{T} = \frac{h\nu}{kT} = h\nu\beta$. Llavors,

$$\ln q_v = -\frac{h\nu\beta}{2} - \ln(1 - e^{-h\nu\beta})$$

i si fem ús de la recepta (III.3.2) trobem

$$U^{(v)} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu e^{-h\nu\beta}}{1 - e^{-h\nu\beta}},$$

o sia,

$$U^{(v)} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu\beta} - 1}. \quad (\text{III.3.3})$$

En aquesta darrera expressió podem observar la clara contribució de l'energia vibracional del punt zero (apèndix E): és el terme $h\nu/2$.

Per tal de fer una comparació amb el resultat clàssic cal considerar un parell d'aspectes:

- 1) A altes temperatures es compleix que $\Theta_\nu/T = h\nu\beta \ll 1$. En aquest cas, es pot expandir l'exponencial que apareix a (III.3.3) prenent només els dos primers termes: $e^x \approx 1+x$.
- 2) Clàssicament no existeix el concepte d'energia vibracional romanent. Es pren formalment el valor de la constant de Planck com a zero, $h=0$ (el darrer quocient que apareix a (III.3.3) ésdevé una indeterminació, que resoldrem tot seguit) o bé es comprova que el primer terme $h\nu/2$ a (III.3.3) és menyspreable respecte el segon. També es podria argumentar que l'energia del punt zero defineix un nou origen de mesura de l'energia interna, $U(0)$, però atès que l'origen absolut ens és desconegut, aquest fet és irrellevant en la formulació clàssica.

En aquests dos supòsits l'expressió (III.3.3) es transforma en:

$$U_{clàssica}^{(v)} = 0 + \frac{h\nu}{(1 + h\nu\beta + \dots) - 1} \approx \frac{h\nu}{h\nu\beta} = \frac{1}{\beta} = kT.$$

Novament veiem com aquest resultat coincideix amb el principi clàssic d'equipartició de l'energia. Per un oscil·lador harmònic monodimensional hi ha dues contribucions a la seva energia. Aquestes són la cinètica (associada a la velocitat de la partícula) i la potencial (regulada per una constant de força κ):

$$U_{clàssica}^{(v)} = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} \kappa x^2.$$

Cadascun dels termes aporta una energia de $kT/2$ per partícula o grau de llibertat. El resultat global clàssic és la seva suma i torna a ser kT . Val a dir que aquest valor s'assoleix en el cas ideal on el potencial és harmònic. El principi d'equipartició de l'energia no és estrictament vàlid per sistemes no harmònics, els sistemes reals.

3. Trobar la forma general per a la contribució rotacional (no clàssica) a l'energia interna d'una molècula lineal.

A l'exercici anterior hem aproximat la funció de partició rotacional q_r a la forma clàssica q_r^c . D'aquí en vàrem obtenir una expressió (només vàlida pel cas límit d'altres temperatures) per a l'energia interna rotacional, $U^{(r)}$. Aquí en trobarem una expressió més acurada, vàlida per a qualsevol temperatura i aplicable a un rotor ideal.

La funció de partició rotacional s'escriu de forma general com (secció II.5)

$$q_r = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta hc \bar{B} J(J+1)}.$$

La contribució per partícula a l'energia interna vindrà donada per la definició (III.3.2) quan $N=1$:

$$U^{(r)} = - \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial \beta} \right)_{N,V} = \frac{-1}{q_r} \left(\frac{\partial q_r}{\partial \beta} \right)_{N,V},$$

o sia,

$$U^{(r)} = \frac{-1}{q_r} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \frac{\partial e^{-\beta hc \bar{B} J(J+1)}}{\partial \beta} = \frac{hc \bar{B}}{q_r} \sum_{J=0}^{\infty} J(J+1) (2J+1) e^{-\beta hc \bar{B} J(J+1)}.$$

Explicitament:

$$U^{(r)} = \frac{hc \bar{B} \sum_{J=0}^{\infty} J(J+1) (2J+1) e^{-\beta hc \bar{B} J(J+1)}}{\sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\beta hc \bar{B} J(J+1)}}. \quad (\text{III.3.4})$$

III.4 Capacitats calorífiques

Previ a abordar l'estudi de les capacitats calorífiques, en aquest moment ens serà d'utilitat fer una reflexió sobre el comportament d'un sistema termodinàmic pel que respecte a les seves variacions d'energia interna. Fixem-nos en la Figura III.4.1:

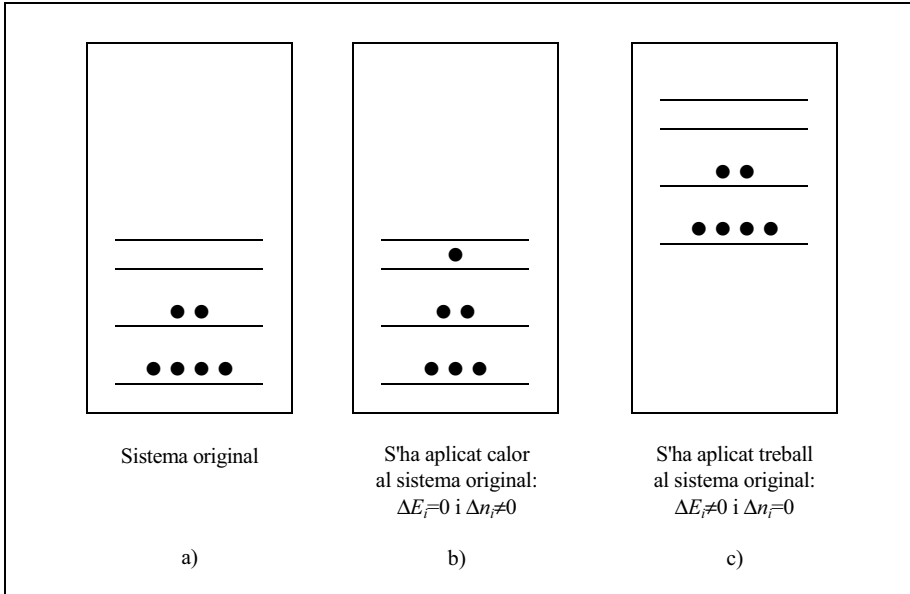


Figura III.4.1. Variacions de l'energia interna d'un sistema termodinàmic en funció del calor que se li transmet i del treball que se li aplica. En cada moment el sistema assoleix l'equilibri i per això s'ha representat de forma aproximada que la població dels estats segueix la distribució de Boltzmann.

En els 3 esquemes hem representat un sistema format per altres subsistemes o parts que ocupen determinats estats energètics i que estan representats per punts negres. Podríem pensar, per exemple, que el sistema és un gas i que les seves parts són els àtoms o molècules que el formen. A l'esquema III.4.1a representem l'estat inicial del sistema. A la III.4.1b es mostra l'estat final del sistema quan aquest ha absorbit una quantitat de **calor** q . Veiem com els estats energètics del sistema termodinàmic no canvien, no hi ha variacions en els valors de les energies de cada estat (ho representem escrivint que $\Delta E_i = 0$). L'energia subministrada s'inverteix en fer variar les poblacions dels diferents estats i, per tant, el que s'observa són variacions en les ocupacions dels estats (per això s'indica que, en general, $\Delta n_i \neq 0$). En aquest cas s'han poblat estats energètics superiors perquè el sistema ha experimentat un increment de la seva energia interna. Veiem, doncs, com el fet que el sistema guanyi energia en forma de calor provoca que es modifiquin els temps de vida mitjans de residència a cada estat quàntic. En el cas

III.4.1c s'ha representat què li ocorre al sistema original si només se li aplica un **treball** w (per exemple si es comprimeix el gas que ara estem fent servir de model): les poblacions de cada estat romanen invariants ($\Delta n_i=0$) respecte a la situació original, en canvi, els valors de l'energia de cada estat s'han modificat respecte a la situació inicial III.4.1.a ($\Delta E_i \neq 0$). En els dos casos estudiats, el sistema s'acomoda (en aquest exemple absorbint l'energia que rep), però la resposta és diferent en funció del tipus d'estímul termodinàmic. El que s'acaba de comentar és general i, per tant, hem pres un punt de vista respecte a fer distincions entre els conceptes de treball i de calor.

Les variacions energètiques degudes al treball i a les que ens acabem de referir impliquen variacions del volum del sistema¹ (exercici 1). Els membres del col·lectiu canònic, atès que són sistemes isocors, no experimenten aquests tipus d'efectes. En aquestes condicions es defineix la **capacitat calorífica a volum constant** com la derivada parcial

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad (\text{III.4.1})$$

on sempre es dóna per suposat que el nombre de partícules es manté constant i llavors això ja no s'indica en l'expressió de la derivada.

Aquesta derivada es pot interpretar de la següent manera: la **capacitat** calorífica a volum constant d'un membre del col·lectiu canònic és una mesura de com aquest pot veure afectada la seva energia interna en funció de les variacions de temperatura i, és clar, mantenint el volum constant. Per altra part, i atès el primer principi de la Termodinàmica (apèndix H), si, en general, se satisfà que

$$\Delta U = q + w,$$

el seu diferencial és

$$dU = dq + dw,$$

i per un sistema isocor, $dw = 0$ i la calor esdevé funció d'estat²:

$$dU = dq \text{ (sistema isocor).}$$

Així doncs, també podem escriure

$$C_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_{N,V}$$

¹ Podem dir això perquè en aquest text només considerem els efectes d'aplicació de treball mecànic sobre els sistemes. No considerem el treball elèctric, ni el gravitatori ni altres.

² Aquesta expressió se sol escriure com $dU=dq_V$, indicant que la calor es mesura en condicions de volum constant.

i pel que dèiem en iniciar aquesta secció, la capacitat calorífica a volum constant ens indica l'habilitat que té el sistema per utilitzar els seus graus interns de llibertat per tal d'admetre o alliberar-se de contingut energètic i en forma de calor. És una mesura de com el sistema és capaç de perdre o guanyar energia a través de les variacions de poblacions al llarg dels seus estats energètics. La capacitat calorífica a volum constant es pot considerar també com una mesura de la sensibilitat del sistema davant els canvis de temperatura o bescanvis de calor: ens diu en quina mesura canvia una d'aquestes dues magnituds en variar l'altre.

Una forma alternativa a la definició (III.4.1) és (exercici 2)

$$C_V = -k\beta^2 \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V. \quad (\text{III.4.2})$$

Quan hem tractat el concepte de l'equipartició de l'energia interna a la secció precedent III.3, hem vist que hi ha tota una colla de contribucions (translacional, rotacional, vibracional i electrònica) a la mateixa. Això es tradueix en el fet que, en efectuar la derivada (III.4.1), la capacitat calorífica també presentarà contribucions del mateix tipus:

$$C_V = C_V^{(t)} + C_V^{(r)} + C_V^{(v)} + C_V^{(e)} = \sum_{m=t,r,v,e} C_V^{(m)},$$

on la participació específica a cada mode energètic es defineix, tot emprant (III.4.2), com

$$C_V^{(m)} = -k\beta^2 \left(\frac{\partial U^{(m)}}{\partial \beta} \right)_V; \quad m = t, r, v, e.$$

A continuació analitzarem amb més detall les contribucions individuals per a cada tipus de grau de llibertat.

1. Contribució translacional

Atès el resultat clàssic, l'energia interna translacional és $3kT/2$ per partícula, en conseqüència, la capacitat calorífica per partícula (la seva derivada respecte la temperatura) és $3k/2$ i la contribució molar serà

$$C_{V,m}^{(t)} = \frac{3}{2}R \approx 12.465 \frac{J}{\text{mol K}}.$$

Aquest resultat és directament aplicable a un gas monoatòmic que es comporti idealment. Per exemple, l'heli té una capacitat calorífica d'uns $12 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ que es manté constant en un rang d'uns 2000 K. L'argó i els vapors de sodi i mercuri també presenten un valor de 12 i escaig $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ en un ampli rang de temperatures.

Per altra banda, i segons expressa la **relació de Mayer**, pel gas ideal hi ha una expressió senzilla que lliga les capacitats calorífiques a pressió i volum constants:

$$C_p^{(t)} = C_v^{(t)} + R.$$

Aquest resultat permet verificar que, per a un gas ideal monoatòmic, es compleix que la raó entre els dos tipus de calors específics és

$$\gamma = \frac{C_p^{(t)}}{C_v^{(t)}} = \frac{5}{3}.$$

Aquest quocient es coneix amb el nom de **coeficient adiabàtic** per a un gas ideal monoatòmic.

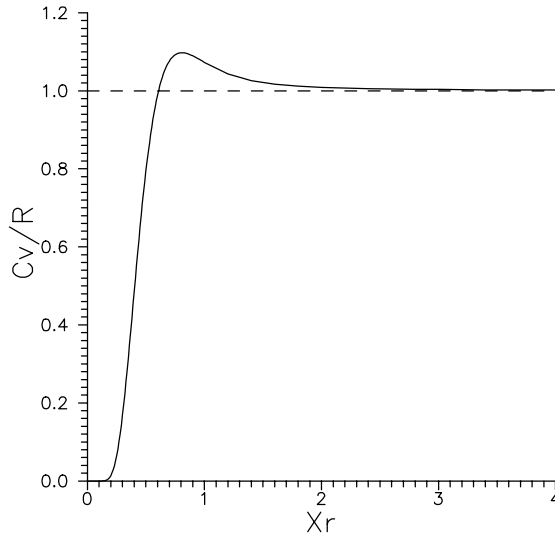
2. Contribució rotacional

Tal i com ja s'ha vist a la secció III.3, a altes temperatures (més enllà de tres o quatre vegades la temperatura característica rotacional), la contribució a l'energia interna per un rotor lineal és kT , o RT per mol. Així la contribució molar rotacional a la capacitat calorífica per un rotor lineal valdrà

$$C_v^{(r)} = R.$$

Pel que respecta a sistemes reals que es modelitzen com a rotors lineals, aquest és un valor asimptòtic respecte a la temperatura. Per altra banda, a baixes temperatures els estats energètics superiors es fan inassolibles i el sistema no pot prendre calor del medi. En aquest cas extrem la capacitat calorífica val zero. Per a un rotor lineal, la variació de la capacitat calorífica a volum constant es mostra a la Gràfica III.4.1 (veure el problema 3). A l'eix d'abscisses es representa el quocient adimensional **temperatura reduïda**, $X_r = T/\Theta_r$.

Aquesta gràfica és vàlida per a qualsevol rotor lineal excepte per les molècules diatòmiques homonuclears o a les que siguin espècies orto o para (la raó d'això es troba explicada a l'exercici 3 d'aquesta secció). Observem la presència d'un màxim a la temperatura $T_{\max} = 0.807\Theta_r$ i que a partir d'una temperatura superior a $2\Theta_r$ s'assoleix el valor asimptòtic del que s'acaba de parlar fa un moment. Es comprova experimentalment l'existència d'aquest màxim. Un cas particular és el de la molècula de HD, la qual encara es troba en fase gasosa a uns 22 K (per aquesta molècula $T_{\max} = 0.807\Theta_r = 50.8\text{K}$).



Gràfica III.4.1. Variació de la capacitat calorífica a volum constant d'un rotor lineal respecte a la variable adimensional $X_r = T/\Theta_r$.

Pel cas d'un rotor no lineal, atès que cada grau de llibertat rotacional aporta una energia igual a $kT/2$ en el límit clàssic, l'energia rotacional és de $3kT/2$ per molècula i la capacitat calorífica molar rotacional valdrà $3k/2$ per molècula i $3R/2$ per mol.

3. Contribució vibracional

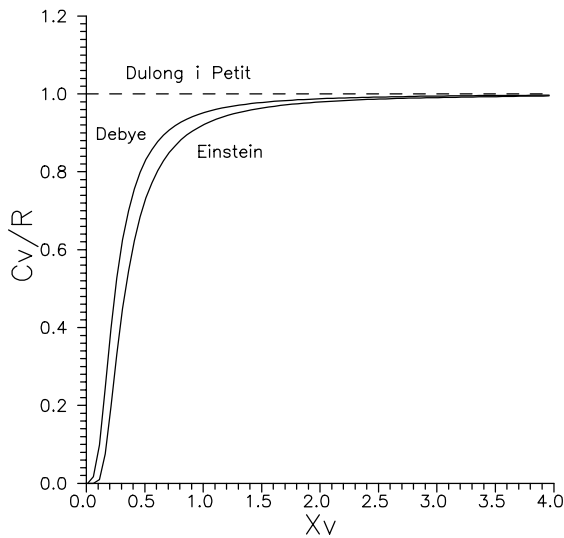
El dispositiu vibracional molecular contribueix a la capacitat calorífica quan s'assoleixen temperatures força elevades, sempre i quan no es dissociï la molècula o la substància estudiada experimenti altres canvis físics o químics. El principi d'equipartició assigna un valor de la contribució igual a R per a cada mode normal i per mol. El càlcul de la derivada de l'expressió (III.3.3) retorna un valor de la contribució per partícula igual a (exercici 5)

$$C_V^{(v)} = k \Xi \left(\frac{\Theta_v}{T} \right), \quad (\text{III.4.3})$$

que rep el nom d'**equació d'Einstein** i on s'ha fet ús de l'anomenada *funció d'Einstein*:

$$\Xi(x) = \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (\text{III.4.4})$$

La Gràfica III.4.2 es pot veure la representació de la gràfica de la funció (III.4.3) o de la funció d'Einstein. Es representa el valor de la contribució vibracional a la capacitat calorífica per mol respecte el paràmetre adimensional $X_V = T/\Theta_V$. L'expressió que hem vist és vàlida per a cada mode normal. Per una molècula poliatòmica, en primera aproximació les contribucions de cada mode normal són additives. No hem considerat aquí les contribucions degudes a les rotacions internes moleculars, les quals són més complicades d'estudiar, sobretot pel fet que no és possible obtenir-ne informació espectroscòpica (veure el peu de plana del problema III.12.10).



Gràfica III.4.2. La funció d'Einstein indica la variació de la capacitat calorífica a volum constant d'un oscil·lador harmònic respecte a la variable adimensional $X_V = T/\Theta_V$. S'aprofita la gràfica per mostrar els models de Debye i de Dulong i Petit (veure el text).

La formulació que hem desenvolupat és paral·lela a la que va desenvolupar Einstein per explicar la dependència de la capacitat calorífica dels sòlids en funció de la temperatura. El 1906 es va fonamentar en la hipòtesi de la quantificació de Planck per proposar que cada àtom en un sòlid es comporta com un oscil·lador harmònic

independent que vibra a una determinada freqüència ν_E , que és característica del sòlid. Per tant, per cada àtom i direcció de vibració, el valor mig de l'energia serà igual a

$$\bar{\varepsilon} = \frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1}.$$

En disposar de N àtoms i 3 direccions de vibració, l'energia mitjana vibracional del sòlid valdrà

$$\bar{\varepsilon} = 3N \frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} \quad \text{i} \quad U_m = 3N_A \frac{h\nu_E}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1}.$$

En derivar (igual que en el problema 5), obtenim la fórmula d'Einstein de les capacitats calorífiques dels sòlids:

$$C_V = 3R \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \left(\frac{e^{\frac{h\nu_E}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1} \right)^2 = 3R \Xi \left(\frac{\Theta_E}{T} \right),$$

on, en el tractament de la vibració de les molècules o àtoms en els sòlids cristal·lins (estudi dels *fonons*), es defineix una temperatura característica vibracional anomenada **Temperatura d'Einstein** (1909). La seva definició formal és la mateixa que la d'una temperatura vibracional característica:

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k},$$

però hem d'insistir en el fet que la freqüència ν_E que intervé en la seva definició és diferent en comparació a les definides a la secció II.6. La temperatura d'Einstein està associada al moviment oscil·latori d'un àtom o molècula en un node ubicat dins una xarxa cristal·lina mentre que a la secció II.6 aquestes freqüències estan associades a la vibració d'un enllaç (en una molècula diatòmica) o d'un mode normal de vibració (en general).

La fórmula d'Einstein de la capacitat calorífica dels sòlids no s'acaba ajustant exactament a les dades experimentals, encara que la predicció qualitativa és la correcta. Les desavinences apareixen a la zona de baixes temperatures (veure la gràfica III.4.2). El resultat es pot millorar considerant que no tots els àtoms oscil·len a la mateixa freqüència sinó que ho fan en un rang determinat de freqüències. Debye va tenir en compte aquest fet combinant-lo amb la teoria de l'elasticitat i el seu model és més

acurat en considerar temperatures baixes, ajustant-se molt més bé als resultats experimentals. Fins i tot reproduceix el resultat experimental que, a temperatures properes al zero absolut, la capacitat calorífica del sòlid es comporta com la funció T^3 . En el seu model, la capacitat calorífica pren la forma

$$C_V = 3R \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx,$$

on θ_D es coneix amb el nom de temperatura de Debye, la qual és depenent de cada sòlid. En el model d'Einstein, la capacitat calorífica decreix més ràpidament que la funció T^3 en apropar la temperatura al zero absolut.

En emprar la teoria quàntica, ambdues formulacions varen sobrepassar conceptualment el model clàssic de Dulong i Petit (1819), el qual afirmava que, per un cristall monoatòmic, la capacitat calorífica molar era sempre igual a $3R$ (uns $25 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$). Aquest no és res més que el resultat assintòtic a altes temperatures del comportament ideal d'aquest sistema. Atès que a temperatures elevades la funció d'Einstein tendeix a la unitat (exercici 6), la contribució a la capacitat calorífica del cristall és $3k$, que es correspon a $3R$ en unitats molars. Tal i com era d'esperar, en aquestes condicions es reproduceix el resultat clàssic de Dulong i Petit. En general, quan $kT \gg h\nu_E$, la formulació s'atansa al valor clàssic de Dulong i Petit:

En aquestes condicions es pot aproximar

$$e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu_E}{kT} \quad \text{i} \quad e^{\frac{h\nu_E}{2kT}} \approx 1 + \frac{h\nu_E}{2kT} \approx 1$$

i

$$C_V \approx 3R \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{h\nu_E}{kT} \right) - 1} \right)^2 = 3R \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{\frac{h\nu_E}{kT}} \right)^2 = 3R.$$

A temperatures altes, hi ha prou energia com perquè pràcticament tots els oscil·ladors s'excitin. Tots els $3N$ oscil·ladors contribueixen a l'energia U_m i la capacitat calorífica s'atansa al valor clàssic de $3R$. En canvi, a baixes temperatures,

$$e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \approx \infty$$

i

$$C_V \approx 3R \left(\frac{h\nu_E}{kT} \right)^2 \left(\frac{1}{\infty} \right)^2 = 0.$$

Això es justifica dient que, a baixes temperatures, els nivells d'energia superior a la de l'estat fonamental pràcticament no estan poblats i són poc accessibles. En conseqüència, a baixa temperatura no es poden provocar excitacions de forma efectiva en augmentar-la, el sistema pràcticament no varia la seva energia interna, el seu valor és constant i la seva derivada, la capacitat calorífica, val zero.

4. Contribucions globals

Fins ara, s'han vist per separat les característiques de cada tipus de contribució a la capacitat calorífica. La suma de cada contribució ens permet escriure quina és la capacitat calorífica total a altes temperatures (sobrepasant les temperatures característiques rotacional i vibracional). En el context de l'aproximació clàssica escrivim

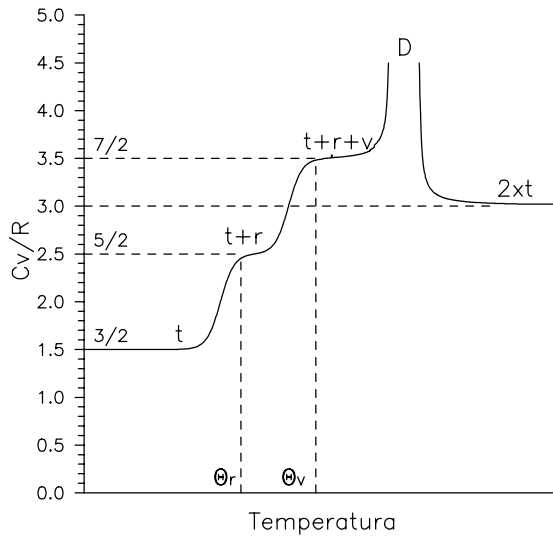
$$C_V = \frac{1}{2} (3 + \lambda_r + 2\lambda_v) R \quad (\text{III.4.5})$$

on λ_r i λ_v són els graus de llibertat rotacionals i vibracionals de la molècula:

- $\lambda_r=2$ per molècules lineals o bé $\lambda_r=3$ per molècules no lineals i
- λ_v és igual al nombre de modes normals moleculars.

La relació (III.4.5) és vàlida a temperatures molt altes, sempre i quan no es dissociï la molècula. El comportament dins un determinat rang de temperatures per a una molècula lineal diatòmica s'ha representat a la Gràfica III.4.3.

Apreciem que cada tipus de grau de llibertat s''activa'' quan s'assoleix la seva temperatura característica. A baixes temperatures, ja s'ha assolit la temperatura característica translacional (punt t), després, en augmentar la temperatura, es traspasa la temperatura característica rotacional (en el punt t+r, encara que no s'ha representat, es pot apreciar com la capacitat calorífica total supera per un moment el valor de $5R/2$) i després es sobrepassa la vibracional (punt t+r+v). A temperatures molt altes la capacitat calorífica es fa molt gran perquè la molècula pren l'energia i la inverteix en el procés de trencament o dissociació molecular (punt D). Aquest efecte no ha estat contemplat en les equacions donades en aquesta secció. Una vegada la molècula s'ha dissociat, la capacitat calorífica es correspon amb la contribució translacional de cadascun dels dos àtoms (punt $2 \times t$, amb una capacitat calorífica igual a $2 \times 3R/2 = 3R$). Aquest comportament es comprova experimentalment i evidencia el fenomen de la quantificació de l'energia i el seu repartiment en els diferents graus de llibertat.



Gràfica III.4.3. Variació de la capacitat calorífica total a volum constant respecte la temperatura per a una molècula diatòmica que es comporta idealment.

La gràfica que s'acaba de comentar obeeix a expressions matemàtiques aportades per la Termodinàmica Estadística. Per obtenir-la només cal anar sumant les contribucions dels diferents graus de llibertat a la capacitat calorífica que s'han anat veient en aquesta secció o que es poden trobar a la secció de problemes de més avall (exercicis 3, 4 i 5). Els termes que cal sumar són generals i, per tant, l'expressió resultant obtinguda es redueix, en el cas límit d'altres temperatures, a la forma (III.4.5).

Pel que respecta a les contribucions rotacional i vibracional a la capacitat calorífica, val a dir que les gràfiques que es representen depenen d'una temperatura reduïda (X_r o X_v). Això indica que diferents sistemes que es troben a diferents temperatures, en presentar el mateix valor de temperatura reduïda, es poden representar en un mateix punt a les gràfiques III.4.1 i III.4.2. Això constata que existeix una **lleï dels estats corresponents** que relaciona substàncies diferents a través de les temperatures característiques rotacional i vibracional. Quelcom semblant succeeix en el moment d'obtenir el valor numèric de les funcions de partició rotacional i vibracional. Un sistema es pot classificar com a clàssic, quantificat o quantificat sense excitació (només poblant l'estat fonamental) només comparant la temperatura T amb la temperatura característica. El criteri s'ha resumit a la Taula III.4.1. És per tot això que les temperatures característiques juguen un paper tan rellevant en Termodinàmica Estadística.

Classificació del sistema	Separació energètica entre els primers estats	Valor numèric de la temperatura característica
Clàssic	$\Delta\varepsilon \ll kT$	$\Theta \ll T$
Quàntic	$\Delta\varepsilon \approx kT$	$\Theta \approx T$
Quàntic no excitat	$\Delta\varepsilon \gg kT$	$\Theta \gg T$

Taula III.4.1. Classificació d'un sistema en funció de la separació energètica entre els primers estats o el valor de la seva temperatura característica.

Exercicis de la secció III.4

1. Sobre una caixa quàntica monodimensional s'efectua un treball reversible que provoca una disminució de la seva allargada fins a la meitat de la magnitud original. Com han variat els nivells energètics de la caixa? Se sap que l'energia de l'estat amb nombre quàntic n d'una caixa quàntica monodimensional de longitud L és

$$\varepsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad ; \quad n = 1, 2, \dots, \infty.$$

Aquest problema està relacionat amb el comentari que s'ha fet en iniciar aquesta secció. En una situació ideal, en efectuar el treball sobre el sistema, l'energia dels diferents estats varia, mentre que no ho fa la seva població. La nova energia de cada estat es troba substituïnt el paràmetre L per $L/2$:

$$\varepsilon_{n'} = \frac{n^2 h^2}{8m\left(\frac{L}{2}\right)^2} = \frac{n^2 h^2}{2mL^2}.$$

Per aquest model, l'energia de cada estat s'ha quadruplicat. L'augment d'energia per nivell és

$$\Delta \varepsilon_n = \varepsilon_{n'} - \varepsilon_n = \frac{3n^2 h^2}{8mL^2}.$$

2. Demostrar la relació (III.4.2).

Podem considerar una cadena d'igualtats entre operadors de derivació i que està relacionada amb la que s'ha donat a (III.1.6):

$$-k\beta^2 \frac{d}{d\beta} = \frac{-1}{kT^2} \frac{d}{d\beta} = \frac{d\beta}{dT} \frac{d}{d\beta} = \frac{d}{dT}.$$

Aquestes igualtats justifiquen el pas de la relació (III.4.1) a (III.4.2) o viceversa.

3. Trobar una relació que posi de forma explícita la dependència de la capacitat calorífica rotacional en funció de la temperatura.

Segons l'expressió (III.3.4), escrivim

$$U^{(r)}(T) = \frac{hc\bar{B} \sum_{J=0}^{\infty} J(J+1)(2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)}}{q_r(T)}$$

on

$$q_r(T) = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)}.$$

Per tal d'obtenir la relació que es demana, apliquem directament la definició (III.4.1). Després d'un procés de derivació llarg, però senzill, s'obté:

$$C_V^{(r)}(T) = \frac{k}{q_r(T)} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \left\{ \sum_{J=0}^{\infty} J^2 (J+1)^2 (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} - \frac{1}{q_r(T)} \left[\sum_{J=0}^{\infty} J(J+1)(2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} \right]^2 \right\}. \quad (\text{III.4.6})$$

Considerant novament la definició de la contribució rotacional a l'energia interna per partícula (III.3.4) s'arriba a:

$$C_V^{(r)}(T) = k \left[\frac{1}{q_r(T)} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \sum_{J=0}^{\infty} J^2 (J+1)^2 (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} - \left(\frac{U^{(r)}}{kT} \right)^2 \right]. \quad (\text{III.4.7})$$

La representació d'aquesta funció es troba a la Gràfica III.4.1, i és vàlida per a qualsevol rotor lineal excepte per les molècules diatòmiques homonuclears i, en general, les molècules catalogades com a orto o para. En aquest darrer cas cal avaluar els sumatoris sobre índexs senars o parells, en funció de quin tipus d'espècie es considera. En el cas de disposar d'una mescla en equilibri, el valor termodinàmic mitjà s'obtindria després de calcular una mitjana ponderada respecte al nombre de molècules de cada tipus. Per exemple, i segons les dades de la secció (II.9) i la Gràfica II.9.1, a temperatures superiors a uns 300K la capacitat calorífica a volum constant del gas H_2 es calcula com

$$C_V^{(r)}(T \geq 300K) = \frac{1}{4} C_V^{(para-H_2)} + \frac{3}{4} C_V^{(orto-H_2)},$$

on les contribucions de tipus para i orto obeeixen a expressions similars a les que aquí s'han desenvolupat però només considerant sumes sobre estats rotacionals parells o senars, respectivament. Aquest fet provoca que es pugui parlar de fins a 4 corbes que representen la variació de la capacitat calorífica del H_2 en funció de la temperatura: la de la mescla en equilibri (en presència d'un catalitzador), la de l'hidrogen normal (la mescla on es manté sempre la proporció 1:3), la de l'hidrogen orto en estat pur i la de l'hidrogen para en estat pur. En tots els casos, quan la temperatura supera els 400K, s'obté el valor assintòtic $C_V=R$ (veure la Gràfica II.9.1).

4. Analitzar el comportament assintòtic quan $T \rightarrow \infty$ de l'expressió (III.4.7) sabent que se satisfà el límit següent:

$$L = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{q_r(T)} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \sum_{J=0}^{\infty} J^2 (J+1)^2 (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} = 2.$$

Efectuar també el càlcul d'aquest límit.

Segons el criteri clàssic de l'equipartició de l'energia, a altes temperatures la contribució a l'energia rotacional val kT . Així doncs, el darrer terme

$\left(\frac{U^{(r)}}{kT} \right)^2$ tendeix a la unitat. Si es té present el límit donat a l'enunciat veiem

que la diferència entre els termes que hi ha entre corxets a (III.4.7) tendeix a la unitat. Així s'obté un valor de $C_V=k$ per partícula o $C_V=R$ per mol.

Per demostrar el resultat del límit de l'enunciat es pot operar de la mateixa manera que es va fer a la secció II.5 per tal de deduir quina era la funció de partició rotacional clàssica. Atès que la temperatura a la que s'avalua l'expressió tendeix a infinit (la temperatura característica rotacional es fa menyspreable), es pot substituir el sumatori per una integral i transformem la variable discreta J en la variable contínua x . El sumatori que apareix en el límit es pot calcular com

$$S = \sum_{J=0}^{\infty} J^2 (J+1)^2 (2J+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} J(J+1)} \rightarrow \int_0^{\infty} x^2 (x+1)^2 (2x+1) e^{-\frac{\Theta_r}{T} x(x+1)} dx.$$

Definint la nova variable $y=x(x+1)$, es compleix que $dy=(2x+1)dx$ i la suma esdevé

$$S \rightarrow \int_0^{\infty} y^2 e^{-ay} dy = \left[\left(\frac{y^2}{a} + \frac{2y}{a^2} + \frac{2}{a^3} \right) e^{-ay} \right]_{\infty}^0,$$

on la integral s'ha calculat per parts i s'ha definit el paràmetre $a=\Theta_r/T$. L'avaluació de la integral impròpia ens aboca al resultat

$$S \rightarrow \frac{2}{a^3} = \frac{2T^3}{\Theta_r^3}.$$

S'ha demostrat a la secció II.5 que, quan la temperatura es fa molt gran,

$\lim_{T \rightarrow \infty} q_r(T) = q_r^c = \frac{T}{\Theta_r}$. Llavors, el límit L es calcula com

$$L = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\Theta_r}{T} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 \frac{2T^3}{\Theta_r^3} = 2.$$

5. Demostrar l'expressió (III.4.3).

Partint de l'expressió de la contribució de la vibració a l'energia interna (III.3.3) i aplicant la definició (III.4.1) s'obté

$$C_V^{(v)} = \frac{\partial U^{(v)}}{\partial T} = 0 + \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{h\nu}{e^{h\nu\beta} - 1} \right),$$

on ja no cal indicar que la derivada es fa a volum constant perquè la vibració no en depèn (tal i com també passa pel cas de la rotació). Veiem com l'energia $h\nu/2$ o del punt zero no afecta per a res al valor de la capacitat calorífica perquè només actua a com a un origen de mesura. La derivació respecta a T retorna:

$$C_V^{(v)} = k \left(\frac{h\nu}{kT} \frac{e^{\frac{h\nu}{2kT}}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right)^2.$$

Prenent la definició de la temperatura característica d'Einstein $\Theta_v=h\nu/k$ escrivim

$$C_V^{(v)} = k \left(\frac{\Theta_v}{T} \frac{e^{\frac{\Theta_v}{2T}}}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} \right)^2 = k \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta_v}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1 \right)^2}$$

que coincideix amb la igualtat (III.4.3) donada en el text.

6. Estudiar el comportament asimptòtic de la contribució vibracional a la capacitat calorífica a volum constant.

Es pot fer l'estudi analitzant el comportament de la funció d'Einstein (III.4.4) i que ja tenim representada a la Gràfica III.4.2. Aquesta funció es pot escriure com

$$\Xi(x) = \left(\frac{x e^{\frac{x}{2}}}{e^x - 1} \right)^2 = \left(\frac{x}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} \right)^2. \quad (\text{III.4.8})$$

El comportament d'aquesta funció és ben conegut en matemàtiques (veure la Gràfica III.4.2 i més avall):

$$\begin{aligned} \text{quan } x \rightarrow \infty &\Rightarrow \Xi(x) \rightarrow 0 \\ \text{quan } x \rightarrow 0 &\Rightarrow \Xi(x) \rightarrow 1 \end{aligned}$$

Cal pensar que l'argument de la funció d'Einstein a (III.4.3) és $x = \Theta_v/T$. Així

$$\begin{aligned} \text{quan } T \rightarrow 0 &\Rightarrow \Xi(x) \rightarrow 0 \\ \text{quan } T \rightarrow \infty &\Rightarrow \Xi(x) \rightarrow 1 \end{aligned}$$

i això explica els valors extremals que s'observen a la Gràfica III.4.2 que es comentem en el text.

El càlcul dels límits que s'acaben d'enunciar és immediat:

a) Quan $x \rightarrow \infty$ (baixes temperatures):

$$\begin{aligned}\lim_{x \rightarrow \infty} \Xi(x) &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{x}{e^{\frac{x}{2}} - e^{-\frac{x}{2}}} \right)^2 = \lim_{x \rightarrow \infty} \left(\frac{x}{e^{\frac{x}{2}} - 0} \right)^2 \\ &= \lim_{x \rightarrow \infty} \left(x e^{-\frac{x}{2}} \right)^2 = \lim_{x \rightarrow \infty} 0^2 = 0.\end{aligned}$$

b) Quan $x \rightarrow 0$ (altes temperatures):

El comportament a altes temperatures es pot estudiar considerant la primera igualtat de l'expressió (III.4.8). En aquest cas els arguments dels termes exponencials tendeixen a zero. Això permet expandir les funcions exponencials en funció dels primers termes de la seva sèrie de Taylor (en matemàtiques això també es coneix amb el nom de treballar emprant infinetsims):

$$\begin{aligned}\lim_{x \rightarrow 0} \Xi(x) &= \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{x(1 + \frac{x}{2} + \dots)}{(1 + x + \dots) - 1} \right)^2 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{x(1 + \frac{x}{2} + \dots)}{x} \right)^2 \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} \left(1 + \frac{x}{2} + \dots \right)^2 = 1.\end{aligned}$$

També podem obtenir el mateix resultat si s'analitza la segona igualtat de (III.4.8):

$$\begin{aligned}\lim_{x \rightarrow 0} \Xi(x) &= \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{x}{(1 + \frac{x}{2} + \dots) - (1 - \frac{x}{2} + \dots)} \right)^2 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{x}{x + \dots} \right)^2 \\ &= \lim_{x \rightarrow 0} 1^2 = 1.\end{aligned}$$

7. Quan val el coeficient adiabàtic d'un gas ideal diatòmic que es troba a temperatura ambient?

Les contribucions a la capacitat calorífica molar a volum constant per a cada grau de llibertat són:

- *Translacional*: $R/2$ per cada dimensió espacial. El total és de $3R/2$.
- *Rotacional*: $R/2$ per cada grau de llibertat. En tractar-se d'un gas format per molècules diatòmiques, només hi ha dos eixos de rotació no redundants i la contribució rotacional total és igual a R .
- *Vibracional*: a temperatura ambient, pràcticament totes les molècules es troben en el seu estat fonamental de vibració. En general, el primer estat vibracional excitat no és accessible i, en conseqüència, les molècules no són capaces d'invertir l'energia que se les subministra en excitar-se vibracionalment. El mateix es pot dir quan es parla de refredaments de la substància: l'energia interna que perd no prové d'estats vibracionals excitats. En resum doncs, a temperatures moderades, les variacions d'energia interna molecular degudes al canvi de temperatura del medi són insensibles a l'estructura vibracional molecular i la contribució al calor específic és nul·la. Això es tradueix numèricament en el fet que la

$$\text{derivada } C_V^{(v)} = \left(\frac{\partial U^{(v)}}{\partial T} \right)_V = 0 \text{ per } T \ll \Theta_v.$$

Sumant les contribucions anteriors obtenim un valor de capacitat calorífica molar a volum constant igual a

$$C_{V,m} = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R$$

i, segons la relació de Mayer, la capacitat calorífica a pressió constant és igual a

$$C_{P,m} = C_{V,m} + R = \frac{7}{2}R.$$

Finalment, el coeficient adiabàtic valdrà

$$\gamma = \frac{C_{P,m}}{C_{V,m}} = \frac{7}{5} = 1.4.$$

Val a dir que en Termodinàmica Estadística expliquem aquest resultat com una situació límit de resultats més generals. Aquesta és una de les característiques que diferencia la Termodinàmica Estadística de la Clàssica de l'equilibri.

8. A partir de la definició de C_V (III.4.1), derivar-ne l'expressió general per a la primera en termes de la funció de partició canònica.

Només ens cal considerar la relació (III.1.7) per escriure

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left[kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \right] \\ &= 2kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} + kT^2 \left(\frac{\partial^2 \ln Q}{\partial T^2} \right)_{N,V} \end{aligned}$$

9. Quines expressions matemàtiques s'han considerat per obtenir les corbes etiquetades de la Gràfica II.9.1?

Les expressions per a les molècules orto i para en estat pur són les que s'obtenen en derivar respecta a la temperatura algunes de les relacions de l'exercici III.1.4. La fórmula (II.9.3) permet obtenir quina és la proporció de l'equilibri de cada tipus de molècula a una temperatura determinada, és a dir, les fraccions molars de cada espècie. La funció s'obté efectuant una mitjana ponderada amb els coeficients 1.0 i $N_{\text{para}}/N_{\text{orto}}$ i dividint per al seva suma. La funció anomenada experimental s'obté emprant el valor assintòtic del quocient: 1/3.

III.5 La pressió

Per fer-nos una idea del concepte de pressió en Termodinàmica podem pensar en l'exemple d'un gas ideal contingut en un recipient de parets impermeables i adiabàtiques provist d'un èmbol, tal i com es veu a la Figura III.5.1:

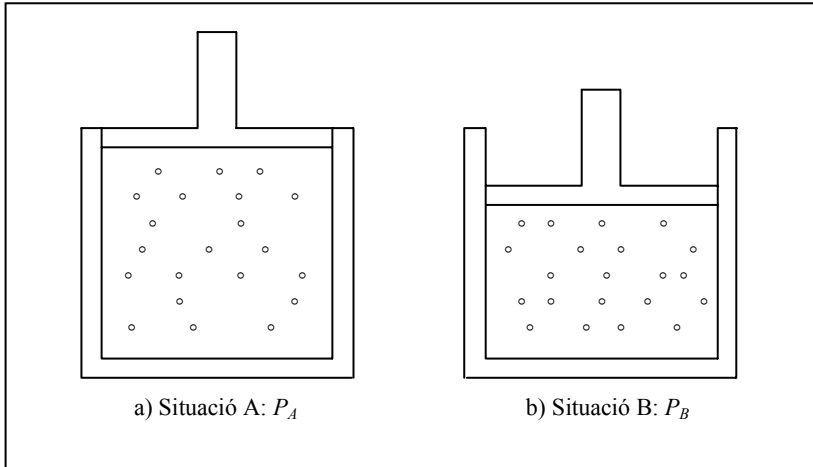


Figura III.5.1. Un mateix gas ideal sotmès a dues pressions diferents, $P_A < P_B$.

En condicions adiabàtiques (quan el gas no pot donar ni prendre energia a l'entorn) en fer disminuir el volum del sistema, passant de la situació de A a la B (o en augmentar-lo, passant de la situació B a la A) fent baixar (o pujar) l'èmbol, el gas s'escalfa (o es refreda). Aquesta variació de temperatura va lligat amb un augment (o disminució) de la velocitat de les molècules del gas, o sia, de la seva energia translacional mitjana¹. Hem d'associar, doncs, les variacions d'energia del gas amb les de la velocitat mitjana de les seves molècules i, per tant, amb la de la intensitat i freqüència dels xocs que hi ha a les parets del recipient per part de les partícules que componen el gas. Veiem que això està lligat amb les variacions de la pressió del gas.

El que s'acaba de dir es pot formalitzar matemàticament definint la pressió de cada membre del col·lectiu canònic a partir de la derivada parcial de la seva energia respecte al volum mantenint el nombre de partícules constant²:

¹ Aquesta variació en l'energia interna del sistema és fruit d'aplicar treball mecànic sobre ell (o deixar que el sistema el desenvolupi). Segons el discutit a la secció III.4 (figura III.4.1), això no implica variació de la població dels estats ans variacions de l'energia (en primera instància translacional) de cada nivell.

² Es cau en un error en pensar que la definició diferencial implica un canvi a un altre col·lectiu que no sigui el canònic pel fet que el volum del sistema canvia. Aquest canvi només

$$P_i = - \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} . \quad (\text{III.5.1})$$

El signe negatiu prové del fet que les variacions de pressió positives (augment de la pressió) s'obtenen quan les variacions d'energia tenen signe diferent de les del volum (per exemple, en fer baixar l'èmbol de la Figura III.5.1, disminueix el volum però augmenta l'energia del sistema). Per altra banda, la derivada parcial s'ha de fer mantenint el nombre de partícules constant perquè en cas contrari la pressió generada estaria influenciada per altres factors i la definició (III.5.1) no seria aplicable. D'això en són exemples els casos on l'èmbol tingui un forat (el gas s'escaparia), si les seves parets fossin permeables a algun component o quan hi ha una reacció química dins el recipient. En general, doncs, la definició (III.5.1) és aplicable a sistemes termodinàmics tancats, no reaccionants o, com a mínim, de composició fixa.

Per simplificar la notació a (III.5.1) només escrivim el valor de E_i , però s'ha de recordar, tal i com s'ha dit a les seccions I.5 i III.1, que aquesta energia és funció del nombre de partícules i del volum de cada membre del col·lectiu: $E_i(N, V)$. És per això que a la derivada parcial (III.5.1) cal explicitar que es mantenen N i T constants.

En relació als comentaris que hem fet en relació a la Figura III.4.1, podem indicar que la relació (III.5.1), en escriure-la com $dE_i = -P_i dV$, representa el *treball* (per això està associat a un canvi dels paràmetres geomètrics del membre del col·lectiu) que cal fer sobre el sistema per tal de fer disminuir el seu volum una quantitat diferencial dV .

La pressió, P_i , de cada membre del col·lectiu és una variable mecànica. Així se li pot aplicar la fórmula genèrica (I.1.2) per al càlcul de la mitjana de magnituds mecàniques del col·lectiu. En aquest cas, doncs, la pressió mitjana del sistema és

$$P = \sum_i p_i P_i .$$

Tal i com ja s'ha discutit a la secció I.5, les probabilitats p_i vénen donades per la relació (I.5.7). Fent les substitucions escaients en resulta

$$P = \frac{-1}{Q} \sum_i e^{-\frac{E_i}{kT}} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_N . \quad (\text{III.5.2})$$

Adicionalment, es pot comprovar que es compleix la relació (exercici 1)

és formal i diferencial. És a dir, es defineix la pressió en termes de la derivada d'una funció en un punt i això no implica de cap manera que el volum del sistema tingui que canviar físicament. Per la mateixa raó, la temperatura del sistema també roman constant, tot i que en el text s'hagi parlat d'increments finits.

$$e^{\frac{-E_i}{kT}} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} = -kT \left(\frac{\partial e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{III.5.3})$$

Així també podem escriure (III.5.2) com

$$P = \frac{kT}{Q} \sum_i \left(\frac{\partial e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{kT}{Q} \left(\frac{\partial \left[\sum_i e^{\frac{-E_i}{kT}} \right]}{\partial V} \right)_{N,T}$$

o bé,

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

i, atès que es compleix la relació $\partial \ln Q = (\partial Q)/Q$, disposem de la forma general

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{III.5.4})$$

Amb l'expressió que acabem de trobar tant es pot tractar un col·lectiu de partícules localitzades com deslocalitzades. Podrem aplicar tant la relació (II.2.4) com la (II.2.5). Tal i com ja s'ha demostrat en el problema III.1.1, el resultat final serà el mateix pels dos casos. Per ambdues possibilitats se satisfà que

$$\ln Q = N \ln q + \ln a,$$

on la constant $\ln a$ desapareixerà en el moment de fer la derivada. Per tant, la definició (III.5.4) es transforma en:

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad (\text{III.5.5})$$

i aquí ja apareixen termes propis de cada membre del col·lectiu canònic: el nombre de partícules, N , la funció de partició molecular, q , i la temperatura, T . Val a dir que, pel que respecta a moltes aplicacions, sobretot les químiques, la funció de partició

molecular només presenta dependència respecta al volum en el terme de la contribució translacional. Així doncs, tal i com s'apuntava a la secció II.3, en ser

$$\ln q(V, T) = \ln q_t(V, T) + \ln [q_r(T)q_v(T)q_e(T)q_n(T)],$$

a efectes pràctics, la definició de pressió per un sistema de partícules independents és

$$P = NkT \left(\frac{\partial \ln q_t}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

Aquesta és la relació que es tindrà en compte a la propera secció per obtenir l'equació d'estat del gas ideal.

Exercici de la secció III.5

1. Demostrar la relació (III.5.3).

Podem procedir desenvolupant el terme de la dreta:

$$-kT \left(\frac{\partial e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\partial V} \right)_{N,T} = -kT \left[e^{-\frac{E_i}{kT}} \left(\frac{-1}{kT} \right) \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} \right] = e^{-\frac{E_i}{kT}} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

III.6 Càlcul de la pressió d'un gas ideal: la seva equació d'estat

L'aplicació de la fórmula (III.5.5) és immediata a un gas ideal monoatòmic sense estructura interna. Ja havíem comentat al començament de la secció III.2 que la funció de partició molecular per aquest sistema és exclusivament la funció de partició translacional. Alhora, a la secció precedent s'ha justificat que la pressió només depèn de la funció de partició translacional. Així, per obtenir l'expressió de la pressió d'aquest gas ideal només cal derivar, respecte al volum, el logaritme neperià de la seva funció de partició translacional (II.4.9),

$$\ln q = \ln q_t = \ln V + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3},$$

tot mantenint la temperatura constant:

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} = \frac{1}{V}.$$

Substituint aquesta darrera expressió a (III.5.5) obtenim l'**equació d'estat** dels gasos ideals referida al nombre N de molècules de gas:

$$PV = NkT.$$

Si hom disposa de n mols de molècules, llavors $N=nN_A$ i, en ser $R=kN_A$, retrobem la coneguda equació d'estat del gas ideal:

$$PV = nRT.$$

Exercicis de la secció III.6

1. En base al que s'ha vist fins ara en aquest llibre. Descriure breument com es dedueix l'equació d'estat dels gasos ideals en el marc de la Termodinàmica Estadística.

L'esquema de treball per obtenir la demostració és el següent:

- Plantejar els postulats de la Termodinàmica Estadística (secció I.2).
- Descriure el concepte de col·lectiu canònic (secció I.2). L'energia de cada membre del col·lectiu és exclusivament energia cinètica de les partícules.
- Desenvolupar els conceptes de configuració, microestats i configuració dominant (seccions I.4 i I.5). Els estats quàntics als que cal fer referència aquí només són els translacionals.
- Obtenir la funció de partició canònica, Q . Derivar la funció de partició molecular, q , per un sistema de partícules deslocalitzades i independents (seccions II.1 i II.2). De nou, només cal recórrer als estats quàntics translacionals, de tal manera que $q \equiv q_t$. Atès que la demostració es fa per un gas ideal, per definició les seves partícules són independents i, per tant, no es tracta aquesta característica com una aproximació.
- Obtenir la funció de partició translacional (secció II.4 i apèndix E). Cal aplicar el mètode d'integració (apèndix D).
- Avaluar la pressió del sistema (seccions III.5 i III.6).

2. Considerar un gas ideal compost per dues espècies químiques distintes, inertes i sense estructura interna, a les quals anomenem 1 i 2. A partir de la funció de partició canònica del sistema, troba quina és la seva equació d'estat.

La funció de partició canònica del sistema és

$$Q = \frac{q_1^{N_1} q_2^{N_2}}{N_1! N_2!},$$

on N_1 i N_2 indiquen quantes molècules de cada tipus es disposa. El seu logaritme neperià val

$$\ln Q = N_1 \ln q_1 + N_2 \ln q_2 - \ln(N_1!) - \ln(N_2!).$$

Obtindrem l'equació d'estat en aplicar la recepta (III.5.4) tenint present que només les funcions de partició *translacional*s q_1 i q_2 depenen del volum del sistema:

$$\begin{aligned} P &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = kT \left(\frac{\partial (N_1 \ln q_1 + N_2 \ln q_2)}{\partial V} \right)_{N,T} \\ &= N_1 kT \left(\frac{\partial \ln q_1}{\partial V} \right)_{N,T} + N_2 kT \left(\frac{\partial \ln q_2}{\partial V} \right)_{N,T}. \end{aligned}$$

Així doncs, i atesa la relació (III.5.5), cadascun dels dos termes que acabem d'escriure s'identifiquen com la *pressió parcial de cada component*. Llavors escrivim

$$P = P_1 + P_2.$$

No hem fet res més que deduir la relació de Dalton de les pressions parcials. Pel que s'ha comentat en el text, cada pressió parcial es pot expressar en termes del nombre de partícules de cada espècie:

$$P = \frac{N_1 kT}{V} + \frac{N_2 kT}{V},$$

d'on en resulta l'equació d'estat

$$PV = (N_1 + N_2)kT.$$

III.7 L'entalpia

La definició termodinàmica d'entalpia¹ és

$$H = U + PV.$$

En base a aquesta igualtat i emprant la formulació de la secció III.1 i la relació (III.5.4), obtenim

$$H = -\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta}\right)_{N,V} + kTV\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T}, \quad (\text{III.7.1})$$

la qual es pot expressar en termes de la funció de partició molecular, tant per partícules localitzades (distingibles) com no, de la forma

$$H = NkT \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} \right]. \quad (\text{III.7.2})$$

Cal tenir present que les expressions de l'entalpia que es donen aquí estan referides, al igual que l'energia interna (veure la secció III.1), a un origen desconegut $H(0)$. Quan anotem l'entalpia H ens estem referint en realitat a la diferència $H-H(0)$.

¹ Aquest nom el va introduir H. Kammerlingh-Ones el 1909. Prové del grec *en-thalpos*: “escalfar dins”. J. W. Gibbs ja l'havia utilitzat abans per estudiar processos termodinàmics que transcorrien a pressió constant.

Exercicis de la secció III.7

1. Demostrar la relació (III.7.2) a partir de l'expressió (III.7.1).

Se satisfà la relació $\ln Q = N \ln q + \ln a$, essent a una constant. Llavors, a partir de (III.7.1) s'obté

$$H = -N \left(\frac{\partial \ln q}{\partial \beta} \right)_{N,V} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

Com altres vegades hem fet, podem fer una substitució per eliminar la dependència explícita respecte a la funció β :

$$d\beta = d\left(\frac{1}{kT}\right) = \frac{1}{k} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{k} \left(\frac{-1}{T^2} dT\right) = \frac{-1}{kT^2} dT.$$

Finalment,

$$H = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + NkTV \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

2. Avaluar l'entalpia d'uns gas perfecte monoatòmic sense estructura interna. Quan val la seva capacitat calorífica a pressió constant?

En funció dels resultats previs (veure seccions III.2 i III.6) sabem que $U = 3NkT/2$ i $PV = NkT$. Per tant

$$H = \frac{3}{2} NkT + NkT = \frac{5}{2} NkT.$$

Per n mols de gas ideal monoatòmic es compleix que $H = \frac{5}{2} nRT$ i l'entalpia molar del gas és $H_m = \frac{5}{2} RT$.

Atesa la definició

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{N,P},$$

s'obté de forma immediata que, pel gas ideal monoatòmic,

$$C_p = \frac{5}{2} R .$$

Aquest resultat és coherent amb la relació de Mayer: s'ha de complir que, per un gas ideal, $C_p - C_v = R$ i ja havíem vist a la secció III.4 que, per aquest gas, $C_v = 3R/2$.

III.8 L'entropia¹ i la fórmula de Boltzmann

A la secció III.1 vàrem calcular quina era l'energia interna mitjana d'un membre del col·lectiu canònic. L'equació bàsica de la que partíem era

$$U = \frac{1}{N} \sum_i n_i E_i.$$

En base a aquesta expressió, podem plantejar quan val el diferencial total (apèndix G) de l'energia interna:

$$dU = \frac{1}{N} \sum_i \left(\frac{\partial(n_i E_i)}{\partial E_i} dE_i + \frac{\partial(n_i E_i)}{\partial n_i} dn_i \right)$$

i

$$dU = \frac{1}{N} \sum_i (n_i dE_i + E_i dn_i).$$

Desglossarem el terme de la dreta en dues parts ben diferenciades:

$$dU = \left[\frac{1}{N} \sum_i n_i dE_i \right] + \left[\frac{1}{N} \sum_i E_i dn_i \right]. \quad (\text{III.8.1})$$

Atesa aquesta darrera expressió, veiem com les variacions d'energia interna poden ser degudes a dues contribucions: les variacions de les energies de cada estat mantenint les poblacions constants (primer terme) o a canvis de les poblacions mantenint les energies constants (segon terme). Ja vàrem justificar a la secció III.4, i a través de la Figura III.4.1 i el problema III.4.1, que el primer terme està associat al treball que es pot fer sobre el sistema, mentre que el segon es correspon amb el bescanvi de calor. Aquesta interpretació permet justificar que la relació (III.8.1) no és res més que l'expressió de la primera llei de la Termodinàmica:

$$dU = dw + dq, \quad (\text{III.8.2})$$

¹ Del grec *en-trope* (τροπή) “en transformació”. El seu origen es troba en els treballs de Sadi Carnot (1824) els quals foren reelaborats per R. Clausius (1850) i W. Thomson (Lord Kelvin) (1851). El 1865, Clausius, en la seva novena memòria argumentava que va escollir el nom perquè era similar al d'energia. Abans, el 1862, Clausius es referia a la variació d'entropia anomenant-la *disgregació*.

on aquí dw representa el treball infinitesimal que es fa sobre el sistema o que aquest desenvolupa. Cadascun dels dos termes d'aquesta equació es correspon de forma respectiva amb els de la (III.8.1).

Si bé la relació (III.8.1) és general, en el col·lectiu canònic només cal considerar el seu darrer terme perquè ja vàrem justificar a la secció III.4 que en aquest col·lectiu, ateses les seves condicions isòcores, no es fa treball mecànic sobre el sistema i , per tant, els nivells energètics no canvien. Així doncs, en el col·lectiu canònic identifiquem les variacions d'energia interna amb les de calor. Per la seva banda, en Termodinàmica, les variacions infinitesimals reversibles de calor ens serveixen per *definir* les de l'entropia (segon principi, apèndix H):

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T}.$$

En condicions isocores, disposem, doncs, de les relacions addicionals

$$dU = dq_{rev} = TdS, \quad (\text{III.8.3})$$

i així inferim la igualtat següent:

$$T dS = \frac{1}{N} \sum_i E_i dn_i,$$

o sia,

$$dS = \frac{1}{TN} \sum_i E_i dn_i = \frac{k\beta}{N} \sum_i E_i dn_i = \frac{k}{N} \sum_i \beta E_i dn_i.$$

A la secció I.5, per tal d'obtenir l'expressió de la distribució de Boltzmann, vàrem treballar amb una funció augmentada F definida a l'equació (I.5.2). Si la derivem respecte una ocupació n_i es troba fàcilment que

$$\beta E_i = \frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha'. \quad (\text{III.8.4})$$

on W és la funció pes estadístic i α' un multiplicador indeterminat de Lagrange. Llavors en resulta

$$\begin{aligned} dS &= \frac{k}{N} \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} + \alpha' \right) dn_i \\ &= \frac{k}{N} \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i} \right) dn_i + \frac{k\alpha'}{N} \sum_i dn_i. \end{aligned} \quad (\text{III.8.5})$$

En el col·lectiu, el nombre de membres és constant. Això vol dir que si bé hi poden haver variacions en les ocupacions n_i , la suma d'aquestes és zero. En altres paraules, els augments o decrements en les poblacions d'un estat determinat són possibles si per part d'algun altre estat hi ha decrements o augments, respectivament. En definitiva, la suma dels diferencials de les ocupacions és zero, tal i com també es demostra fàcilment a partir de la condició

$$N = \sum_i n_i \quad (\text{III.8.6})$$

perquè en ser N una constant, si es prenen diferencials obtindrem:

$$0 = dN = d\left(\sum_i n_i\right) = \sum_i dn_i .$$

És per tot això que l'expressió (III.8.5) se simplifica:

$$dS = \frac{k}{N} \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i .$$

Atès que la funció $\ln W$ té com a únics arguments a les ocupacions n_i :

$$\ln W = \ln W(n_1, n_2, \dots) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots} = \frac{(n_1 + n_2 + \dots)!}{n_1! n_2! \dots},$$

disposem d'una expressió pel seu diferencial total:

$$d \ln W = \sum_i \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_i}\right) dn_i .$$

Així es compleix que

$$dS = \frac{k}{N} d \ln W .$$

Integrant obtenim

$$S = \frac{k}{N} \ln W = k \ln W^{\frac{1}{N}} . \quad (\text{III.8.7})$$

L'expressió que acabem de trobar ja és una definició per a l'entropia del col·lectiu canònic, però no constitueix una fórmula adequada a les nostres necessitats pel fet que l'expressa en funció de dos paràmetres del col·lectiu: el seu nombre de membres, N , i el pes de la configuració dominant, W . Com és habitual, és més convenient trobar una relació en termes de paràmetres propis de cada membre perquè aquest representa un

sistema físic real, per exemple, un gas ideal contingut en un recipient tancat. Això es pot fer si es defineix un *pes mitjà*, w , que compleixi la condició

$$w = W^{\frac{1}{N}}. \quad (\text{III.8.8})$$

Encara que els termes N i W es facin molt grans (quan N tendeix a infinit W també ho fa), l'expressió de w té un límit finit. És per això que podríem ser més estrictes escrivint

$$w = \lim_{N \rightarrow \infty} W^{\frac{1}{N}}.$$

Es pot atorgar una interpretació del pes mitjà w que acabem de definir en el col·lectiu canònic. Aquest pes indica el nombre de complexions que pot adquirir cada membre del col·lectiu. En ser una mitjana, no es tracta, en general, d'un nombre enter. Això és fàcil d'entendre si es pensa que, en el col·lectiu canònic, els diferents membres no són independents degut a que estan lligats a través de la condició de manteniment constant de l'energia total del col·lectiu, E . En altres paraules, un membre del col·lectiu canònic no pot evolucionar lliurement i de forma independent. Sempre té un grau de llibertat restringit en funció de l'evolució dels altres membres¹. Aquesta característica és important pel fet que, segons el segon postulat de la Termodinàmica Estadística, és precisament el valor de l'energia que modula la probabilitat d'ocurrència dels diferents microestats. En definitiva, les complexions que un membre pot assolir en el col·lectiu canònic són, al cap i a la fi, funció de les de tots els altres membres.

Aquestes característiques no es reproduïxen de la mateixa manera en el col·lectiu microcanònic perquè, en aquest cas, cada membre té prefixada la seva energia (la mateixa per a tots) i evoluciona de forma independent. Llavors, en el col·lectiu microcanònic, el paràmetre w és un nombre enter i l'equació (III.8.8) es pot escriure de forma legítima com

$$w^N = W,$$

aplicant d'aquesta manera les lleis de la combinatòria matemàtica per sistemes (membres del col·lectiu microcanònic) totalment independents.

Finalment, atesa la definició del pes w , escrivim

$$S = k \ln w, \quad (\text{III.8.9})$$

¹ L'energia de cada membre del col·lectiu no varia lliurement, però sempre podem parlar d'una energia mitjana (temporal en el laboratori o estadística en el col·lectiu). S'ha de dir també que, atès el gran nombre de membres que formen el col·lectiu, la restricció energètica és una restricció "suau", en el sentit que els membres no es veuen fortament condicionats per aquesta. Això és així perquè la condició es correspon amb un sol grau de llibertat mentre que en ser N un nombre molt gran, el nombre total de graus de llibertat del col·lectiu és immens.

que és la coneguda fórmula de Boltzmann² per l'anomenada **entropia absoluta** estadística. Estrictament, la relació (III.8.9) només s'aplica a sistemes termodinàmics aïllats (veure més endavant el problema III.10.4). La fórmula va ser interpretada per Ludwig Boltzmann el 1872 i es pot llegir a la làpida de la seva tomba al Cementiri Central de Viena (en aquella època, per denotar el logaritme neperià s'escrivia *log* i és així tal i com consta a la inscripció gravada). Segons Pacault (veure la bibliografia) aquesta magnífica fórmula permet explicar "le visible compliqué par de l'invisible simple". Efectivament, cal elogiar el mèrit d'aquesta formulació pel fet que en l'època en què es va donar el resultat encara es qüestionava la pròpia existència de les molècules... i, és clar, tampoc es coneixia la teoria quàntica.

La fórmula de Boltzmann és la que lliga els conceptes d'entropia i de ordre/desordre³. També ens diu que l'entropia macroscòpica observada és la que va lligada a la configuració dominant. El seu pes és el més gran que es troba al llarg de totes les configuracions compatibles amb les restriccions físiques del col·lectiu. Això indica que en la fórmula ja hi ha inclosa la idea que l'entropia tendeix a un màxim compatible amb els paràmetres físics del macrosistema. El resultat està d'acord amb el segon principi de la Termodinàmica: els estats per a un sistema aïllat tendeixen a un màxim entròpic. Els estats termodinàmics que s'assoleixen finalment de forma espontània i irreversible es corresponen amb els estats d'equilibri. És per això que la Termodinàmica Estadística que s'està desenvolupant aquí és també una *Termodinàmica de l'Equilibri*.

La fórmula de Boltzmann és l'expressió matemàtica del que també es coneix amb el nom de **Postulat de Boltzmann**. La disciplina de la Termodinàmica Estadística es pot fonamentar partint també d'aquesta llei entesa com un postulat. En aquest cas el desenvolupament de la teoria en alguns casos és més ràpid, però, segons l'opinió de l'autor d'aquestes línies, costa més admetre aquest plantejament des de l'inici. Pel que s'ha vist en la versió que es dona aquí, no cal atribuir a l'expressió l'adjectiu de postulat o principi, perquè aquesta s'ha deduït a partir d'altres postulats.

Podem analitzar alguns aspectes que s'infereixen a partir de la fórmula de Boltzmann:

- 1) Quan la temperatura tendeix al zero absolut i només hi ha un sol estat assolible pel sistema, llavors $w=1$, $\ln w=0$ i l'entropia es fa nul·la. Aquest comportament està d'acord amb la tercera llei de la Termodinàmica. En els problemes 5 i 6 d'aquesta secció veurem que aquest comportament no és

² Aquesta fórmula no es troba explícitament escrita en el treball de Boltzmann. De fet, per raons històriques (encara no es coneixia la teoria quàntica!), Boltzmann va formular el concepte en termes de la mecànica clàssica i no en termes d'estats quàntics. Va ser Max Planck qui, una vegada va acceptar la seva teoria, la va escriure el 1906. El 1902, el mateix Planck ja va introduir-ne el concepte a la seva *Teoria de la radiació del cos negre*.

³ Moltes vegades es fan consideracions apriorístiques sobre l'evolució del valor de l'entropia d'un sistema en base a reflexionar sobre els conceptes d'ordre i desordre. No cal oblidar, però, que aquests conceptes són ambigus i intuïtius. A la recepta de Boltzmann es formalitzen els conceptes: hi ha més desordre quants més microestats siguin assolibles per part del sistema termodinàmic. En relació a aquests aspectes, és interessant l'article "*Shuffled Cards, Messy Desks and Disorderly Dorm Rooms - Examples of Entropy Increase? Nonsense!*" de Frank L. Lambert al *Journal of Chemical Education*, 76(10) (octubre 1999) 1385-1387.

general i, per tant, esbrinarem que el tercer principi no es compleix estrictament sempre. Un exemple típic d'això es troba quan es disposa de diversos estats basals formant un nivell degenerat.

- 2) En ser k una constant positiva i w sempre més gran o igual que 1, veiem que $S \geq 0$. La funció entropia és definida no negativa.
- 3) La funció entropia és monòtona creixent: a mesura que un sistema presenta més microestats accessibles, atès que augmenta el valor de w , la seva entropia augmenta de forma monòtona. És a dir, si el sistema s'allibera de possibles lligams interns o externs, augmentarà el nombre de microestats accessibles i, per tant, augmentarà l'entropia. El que comentem ara no és res més que el segon postulat de la Termodinàmica vist des de la perspectiva pròpia de la Termodinàmica Estadística.
- 4) La propietat d'extensivitat de l'entropia es correspon amb la combinació multiplicativa del nombre de microestats. En altres paraules, si disposem de dos sistemes termodinàmics *independents* A i B , ambdós amb la seva entropia respectiva, S_A i S_B , i el nombre de complexions accessibles, w_A i w_B ; llavors l'entropia total del sistema global $A+B$ és S_{A+B} (l'entropia és una magnitud extensiva), mentre que en ser els dos sistemes independents el nombre de microestats totals assolibles es calcula com el producte $w_A w_B$. Aquesta propietat es veu perfectament reflectida en la fórmula de Boltzmann (veure el problema 21): si $S_A = k \ln w_A$ i $S_B = k \ln w_B$, es calcula l'entropia total dels dos sistemes de forma additiva:

$$S_{AB} = S_A + S_B = k(\ln w_A + \ln w_B) = k \ln(w_A w_B).$$

- 5) La fórmula de Boltzmann també és interessant pel fet que mostra d'una manera molt clara com en Termodinàmica Estadística s'ha establert una relació directa entre una magnitud macroscòpica (l'entropia S) i un paràmetre purament microscòpic (w)⁴. Cal recordar en aquest sentit la frase de Pacault enunciada més amunt. La relació establerta es pot representar com

$$S : \text{Magnitud macroscòpica} \leftrightarrow w : \text{Magnitud microscòpica}.$$

Aquest fet representa una de les característiques essencials de la disciplina que es descriu en aquest llibre (recordar la secció I.1).

Podem continuar amb el tractament matemàtic per trobar expressions més pràctiques per a l'entropia. Partint de la relació (III.8.7) i aplicant l'aproximació d'Stirling al logaritme natural del pes W escrivim:

$$S = \frac{k}{N} \left[\ln N! - \sum_i \ln(n_i!) \right] = \frac{k}{N} \left[N \ln N - N - \sum_i (n_i \ln n_i - n_i) \right].$$

⁴ Aquí també retrobem la idea generalitzada i intuicionista que l'entropia està associada a la mesura del grau d'ordre o desordre del sistema.

I atès que es compleix sempre la relació (III.8.6) se simplifiquen dos termes:

$$\begin{aligned}
 S &= \frac{k}{N} \left[N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i \right] \\
 &= k \left[\ln N - \sum_i \frac{n_i}{N} \ln n_i \right] = k \left[\ln N - \sum_i p_i \ln n_i \right],
 \end{aligned}
 \tag{III.8.10}$$

on, de nou, hem emprat la definició de probabilitat d'ocupació d'un estat, $p_i = n_i/N$.

Atès que la suma de les probabilitats p_i és la unitat:

$$1 = \sum_i p_i, \tag{III.8.11}$$

es pot inserir aquest valor en el lloc escaient a l'equació (III.8.10):

$$\begin{aligned}
 S &= k \left[\left(\sum_i p_i \right) \ln N - \sum_i p_i \ln n_i \right] = k \sum_i [p_i \ln N - p_i \ln n_i] \\
 &= k \sum_i [p_i (\ln N - \ln n_i)] = -k \sum_i [p_i (\ln n_i - \ln N)].
 \end{aligned}$$

i així obtenim una equació alternativa a la de Boltzmann, la qual es coneix amb el nom de **fórmula de Gibbs de l'entropia**:

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i.$$

Aquesta és l'expressió per a l'entropia que és lligítima en el context del col·lectiu canònic. Es tracta d'una relació aplicable a sistemes termodinàmics tancats. Cal pensar que un sistema termodinàmic aïllat, en particular, també és tancat. En conseqüència, la fórmula de Gibbs també engloba a la de Boltzmann i, per tant, encara és més general, menys restrictiva (veure l'exercici 14).

Per altra banda, sabem que la definició de la probabilitat d'ocupació de l'estat i -èssim és

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

o, el que és el mateix,

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

i, aleshores,

$$\begin{aligned}
 S &= k \sum_i [p_i (\beta E_i + \ln Q)] = k \left[\beta \sum_i p_i E_i + \sum_i p_i \ln Q \right] \\
 &= k \left[\beta \sum_i p_i E_i + \left(\sum_i p_i \right) \ln Q \right] = k \left[\beta \sum_i p_i E_i + \ln Q \right],
 \end{aligned}$$

on s'ha emprat de nou la condició (III.8.11). A més, tal i com s'apunta a l'expressió (III.1.2), apareix la definició de l'energia interna mitjana de cada membre del col·lectiu i llavors:

$$S = k[\beta U + \ln Q],$$

que és

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q, \quad (\text{general}) \quad (\text{III.8.12})$$

on la funció de partició canònica es pot substituir per la molecular per tal d'expressar el resultat final en termes de paràmetres propis dels membres del col·lectiu. Per expressar la funció de partició canònica Q d'un sistema format per partícules localitzades (distingibles) cal emprat la relació (II.2.4) i tindrem

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q, \quad (\text{partícules localitzades, distingibles}) \quad (\text{III.8.13})$$

i pel cas de sistemes de partícules indistingibles ens fixarem en la relació (II.2.5). En aquest cas se satisfà que

$$S = \frac{U}{T} + k \ln \left(\frac{q^N}{N!} \right) = \frac{U}{T} + k[N \ln q - \ln(N!)],$$

que sota l'aproximació d'Stirling esdevé

$$S = \frac{U}{T} + k[N \ln q - (N \ln N - N)],$$

o sia,

$$S = \frac{U}{T} + Nk(\ln q - \ln N + 1). \quad (\text{III.8.14})$$

(partícules deslocalitzades, indistingibles)

L'entropia que es calcula experimentalment per extrapolació a baixes temperatures (amb les dificultats que això presenta) s'anomena *entropia calorimètrica*, atès que es

determina a partir d'experiments calorimètrics. L'entropia absoluta⁵ acostuma a ser major que la calorimètrica perquè aquesta darrera no contempla l'anomenada **entropia residual**, que és la diferència entre les dues primeres:

$$S_{residual} = S_{espectroscòpica} - S_{calorimètrica}$$

El que s'espera és que l'entropia residual sigui igual a zero. Per diverses raons, en molts sistemes això no és així. Podem citar les causes més comunes:

- Existència de canvis de fase de l'estat sòlid difícilment detectables a baixes temperatures.
- Existència de mescles d'isòtops.
- Imperfeccions cristal·lines.
- Càlcul equivocat de les degeneracions dels nivells poblats a baixes temperatures.
- Desordre atribuïble a la presència de nivells degenerats o quasi degenerats poblats a 0 K (problemes 5 i 6).

⁵ També anomenada entropia espectroscòpica, perquè es calcula a partir de dades espectroscòpiques, les quals permeten el càlcul de la funció de partició.

Exercicis de la secció III.8

1. Demostrar la relació (III.8.4).

Tal i com es diu en el text, podem partir de la definició (I.5.2) i derivar-la respecte una ocupació genèrica n_k :

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

és a dir,

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

Ara

$$\frac{\partial F}{\partial n_k} = \frac{\partial \ln W}{\partial n_k} + \alpha' \frac{\partial}{\partial n_k} \sum_i n_i + \beta' \frac{\partial}{\partial n_k} \sum_i E_i n_i,$$

atès que N i E són constants. Finalment, si impossem la condició d'extrem a la funció augmentada i derivem les expressions on apareixen sumatoris tenim:

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

i fent el canvi de signe $\beta = -\beta'$, tal i com es va fer a la secció I.5, finalment:

$$\beta E_k = \frac{\partial \ln W}{\partial n_k} + \alpha'.$$

2. A l'expressió (III.8.14) es compleix que $\ln N > 1$ i, per tant, en comparació a l'expressió (III.8.13) ha aparegut un terme addicional negatiu $Nk(1 - \ln N)$. Això sembla indicar que l'entropia per un sistema de partícules no localitzades és menor que la corresponent a un sistema de partícules localitzades. Aquesta darrera afirmació es contradia amb la idea general que l'entropia és major per a sistemes amb partícules no localitzades com els gasos en comparació amb els sòlids o líquids. O en altres

paraules, si es lliga la noció d'entropia a la de l'ordre o desordre molecular, la intuïció ja ens diu que el valor de l'entropia expressada a (III.8.14) ha de ser major que el de (III.8.13). Analitzar aquestes dues expressions i resoldre aquest conflicte.

Pel cas de partícules indistingibles no localitzades el valor de l'entropia ha augmentat respecta al cas de partícules localitzades. Això és cert. La diferència més important es troba en el fet que les funcions de partició q que apareixen a (III.8.13) i (III.8.14) són diferents, malgrat que les representem amb el mateix símbol. Pel cas de les partícules localitzades (per exemple les que es troben en l'estudi d'un cristall) la funció de partició q no conté la part translacional. Mentre que, per exemple, en un gas, sí que cal considerar la intervenció de la funció de partició translacional en la construcció de la funció de partició molecular. De fet, per un gas ideal sense estructura interna cal considerar exclusivament aquest aspecte translacional. Recordem, segons el vist a la secció II.4, que el valor de la funció de partició translacional és molt gran. És per això que hi ha una diferència numèrica important quan s'apliquen correctament les formes (III.8.13) i (III.8.14). L'efecte tant es veu en el terme del logaritme de q com en el valor de l'energia interna que apareixen a les expressions (III.8.13) i (III.8.14).

3. En Termodinàmica Estadística es treballa en el context de l'aproximació de la configuració dominant. S'ha dit a la secció I.5 que prendre el seu pes com a pes associat a tot el sistema no aporta error en els càlculs. Comprovar això pel cas de l'entropia quan s'aplica la fórmula de Boltzmann. Fer-ho considerant un cas hipotètic on la configuració dominant té un pes w_d mentre que la suma real de tots els pesos és el doble: $w_{real}=2 \cdot w_d$.

La diferència d'entropies entre els dos casos vindrà determinada pel factor que duplica els dos recomptes de pesos:

$$\Delta S = k \ln w_{real} - k \ln w_d = k \ln \frac{w_{real}}{w_d} = k \ln 2 .$$

I el valor numèric de l'entropia que s'ha "oblidat" en el recompte d'estats és de $9.57 \cdot 10^{-24} \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Aquest és un valor menyspreable i no detectable experimentalment.

4. Tenint en compte el que s'acaba de dir en el problema anterior, calcular en quin factor poden diferir el pes real respecte el de la configuració dominant per tal que l'error en el càlcul de l'entropia no sobrepassi el valor, també menyspreable, de $10^{-10} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Per que s'ha vist a l'exercici anterior, el factor f haurà de complir la relació $\Delta S = k \ln f$, o sia,

$$f = e^{\frac{\Delta S}{k}} = e^{7.2 \cdot 10^{13}} = (e^{7.2})^{10^{13}} \approx (10^{3.13})^{10^{13}} = 10^{3.13 \cdot 10^{13}},$$

on s'han substituït els valors d'increment d'entropia i de la constant de Boltzmann. El resultat és un nombre immens. Així doncs, pel que respecta a l'entropia, i aquest resultat en particular, l'aproximació de la configuració dominant és prou adequada.

5. Suposar que un cristall d'una molècula diatòmica AB s'ha refredat fins el zero absolut de temperatura i que això ha originat que la configuració final del cristall pugui assolir diversos microestats energèticament equivalents. Aquests microestats estan relacionats amb el fet que cada molècula del cristall pot presentar dues orientacions (AB i BA) que considerem degenerades energèticament. Calcular, per a un mol d'aquestes molècules, quina és l'entropia residual del cristall a aquesta temperatura. Fer el mateix càlcul suposant que la natura de les molècules es tal que el número de microestats és de l'ordre del número de partícules.

Cada molècula presenta dues orientacions possibles i suposem que cada molècula no interacciona amb les seves veïnes (presunció d'independència). El nombre total de microestats per a un mol de molècules serà llavors igual a

$$w = 2^{N_A}.$$

En conseqüència, l'entropia molar romanent a zero kelvin es pot calcular amb la fórmula de Boltzmann:

$$S_0 = k \ln w = k \ln 2^{N_A} = k N_A \ln 2 = R \ln 2.$$

El valor numèric és de $S_0 = 5.8 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

Veiem doncs com, a zero kelvin i sota determinades condicions, l'entropia no és sempre exactament zero. Pot semblar que això contradigui el tercer principi de la termodinàmica (apèndix H), però l'enunciat del principi s'aplica a sistemes en equilibri i, de fet, el compost que considerem en aquest problema es troba en un estat metastable.

En alguns casos, les molècules poden adoptar 2 o més orientacions que són pràcticament o exactament equivalents energèticament. Aquesta degeneració és exacta en casos ideals. No és estricta en el sí del cristall perquè, per exemple, aquest efecte pot estar influenciat per l'entorn o pel fet que la molècula presenti un moment dipolar més o menys important (veure en el problema següent el cas del CO).

El concepte d'entropia residual no es pot inquirir a la disciplina de la Termodinàmica Clàssica de l'Equilibri perquè aquesta es basa en un enfoc global, macroscòpic i fenomenològic. Aquesta disciplina no contempla aspectes de tarannà microscòpic. A vegades, quan s'arriba a aquest punt en el desenvolupament de la teoria clàssica es fan incursions i comentaris a nivell microscòpic, però és la Termodinàmica Estadística la que aborda aquest aspecte de forma natural.

Si el número de microestats és de l'ordre del número de partícules, per exemple un mol, obtenim que

$$S_0 = k \ln w = k \ln N_A = 7.56 \cdot 10^{-22} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Veiem en aquest cas que, tot i que el valor del pes w pot ser gran, atès que cal avaluar-ne el seu logaritme i que la constant de Boltzmann té un valor numèric molt petit, l'entropia residual és pràcticament igual a zero, indetectable experimentalment. Aquest resultat està d'acord amb el tercer principi de la Termodinàmica.

6. Calcular l'entropia residual dels cristalls de: a) CO; b) FCIO_3 ; c) H_2O ; d) N_2O ; e) NO (tenir present que per sota de 121 K es dimeritza), f) CH_4 i g) CDH_3 . Per a cada cas, suposar que es parteix de 1 mol de la molècula constituïent. Els valors experimentals (entropies residuals obtingudes experimentalment) són 4.6, 10.1, 3.4, 4.8, 2.89, 0.1 i $11.56 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectivament.

a) Per la molècula de CO s'ha d'aplicar el mateix càlcul que el del problema anterior. El valor és molt pròxim al teòric. El petit moment dipolar del CO i altres efectes pertorben el resultat final. De fet, fixat un entorn molecular no són del tot equivalents energèticament les orientacions CO i OC. En aquest cas la degeneració que se suposava a l'exercici anterior no és aplicable aquí de forma estricta. Tot i això, el problema no sorgeix en el zero absolut sinó en el moment que la substància solidifica o, encara més ben dit, quan la temperatura del sistema és prou baixa com perquè la rotació de les molècules del sòlid quedi impedida⁶. Quan es forma el sòlid, la temperatura del sistema és prou gran com per considerar que les orientacions CO i OC són pràcticament equivalents (és per això que les orientacions CO i OC es distribueixen a l'atzar i amb igual freqüència). Una vegada ja s'ha obtingut el sòlid, la reorientació molecular està molt impedida i es fa molt lentament. A les proximitats del zero absolut, les dues orientacions estan associades a estats diferents, separats una energia molt superior a kT . Tot i que no es pot parlar de degeneració estricta, acabem de veure com la història de formació del sistema li atribueix al

⁶ A aquesta temperatura, el terme kT és menor que l'energia que cal per reorientar una molècula de la configuració CO a la OC o viceversa.

material una memòria⁷. L'entropia residual no prové només de l'estat final, sinó també de les múltiples opcions (o microestats provinents de diferents “experiments”) disponibles en el moment de formar el sòlid.

- b) La molècula de FCIO_3 pot presentar 4 orientacions espaials equivalents (l'enllaç F-Cl pot estar dirigit respecte a quatre orientacions). La seva entropia residual és $S_0 = R \ln 4 = 1.5 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.
- c) El càlcul pel cas del gel (ens referim al gel-I, el que s'obté a 1 atm de pressió) presenta una dificultat addicional. El problema està en calcular quina degeneració efectiva cal aplicar a la fórmula de Boltzmann. Cada oxigen està envoltat tetraèdicament per 4 àtoms d'hidrogen. Dos d'aquests àtoms d'hidrogen estan units directament a l'oxigen per enllaços σ i els altres dos per ponts d'hidrogen. El factor d'aleatorietat està en calcular quins dels dos enllaços estan units directament a l'oxigen. Les formes de repartir els dos tipus d'enllaç entre les quatre direccions espaials és $\binom{4}{2} = 6$ (es correspon amb les 6 arestes que té un tetràedre). Però també cal pensar que fixant els tipus d'enllaç per a una molècula s'està condicionant a les molècules d'aigua veïnes. En altres paraules, les molècules no s'orienten independentment unes respecte a les altres. Una vegada s'ha decidit quins són els enllaços pont d'hidrogen i quins no d'una molècula, es condiciona el seu entorn immediat. El factor que cal afegir per corregir aquest efecte d'interacció és de $(1/2)^2 = 1/4$ degut a que les molècules veïnes ja tenen enllaços forts i de pont d'hidrogen formats. El factor global de degeneració és el producte $6 \cdot 1/4 = 3/2$ i llavors $S_0 = R \ln(3/2) = 3.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Aquest valor s'ajusta molt bé a l'experimental. Una deducció del valor de la degeneració efectiva de $3/2$ es pot trobar a l'article de Linus Pauling titulat “*The Structure and Entropy of Ice and of Other Crystals with Some Randomness of Atomic Arrangement*” de la revista *J. Am. Chem. Soc.* 57 (1935) 2680. Allà també es fa una altra deducció en els termes següents: Una vegada es fixen N_A àtoms d'oxigen i es disposa de $2N_A$ àtoms d'hidrogen, cada oxigen s'ha d'envoltar de 4 àtoms d'hidrogen. Partim doncs, d'un total de 2^{2N_A} possibilitats de formació de ponts d'hidrogen entre oxigens veïnes. Cada àtom d'hidrogen es pot situar a una distància propera a l'oxigen (formant un enllaç covalent) o a una distància més gran (formant el pont d'hidrogen). D'aquesta manera caldria multiplicar per un factor de $2^4 = 16$ possibilitats. Però d'aquestes 16 només 6 generen una molècula d'aigua (amb els seus dos ponts d'hidrogen). El factor final corrector és doncs $6/16 = 3/8$. Finalment, el pes de la configuració és de $w = 2^{2N_A} \left(\frac{3}{8}\right)^{N_A} = \left(\frac{3}{2}\right)^{N_A}$ i a partir d'aquí s'obté el mateix valor calculat més amunt.
- d) El cas del N_2O és el mateix que el del CO.

⁷ Aquest efecte de “congelació” de les orientacions moleculars també es dona en substàncies que es presenten la forma de vidres.

- e) En un principi, la molècula de NO presentaria el mateix comportament del CO, però cal considerar l'efecte de la seva dimerització. Quan es dimeritza⁸, es passa de disposar d'un mol de molècules a tenir-ne la meitat. Els $N_A/2$ dimers són els que tractem com si fossin molècules del tipus AB. Aleshores es compleix que

$$S_0 = \frac{N_A}{2} k \ln 2 = \frac{R}{2} \ln 2 = 2.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} .$$

Aquest valor s'ajusta molt bé a l'experimental.

- f) El metà només pot existir en una sola orientació. Per ell $S=R \ln 1=0$. Aquest compost satisfà les premisses del tercer principi de la Termodinàmica. El resultat experimental no és igual a zero per varies raons. A part de l'error experimental, podem destacar el fet que les molècules de metà es puguin formar utilitzant diferents isòtops o que el cristall pugui presentar defectes en la seva estructura.
- g) El compost CDH_3 és un derivat del metà que ha perdut part de la seva simetria. Aquesta molècula pot presentar 4 orientacions possibles, tal i com succeïa pel cas del FCIO_3 . Els raonaments que fèiem a l'apartat b) sobre l'enllaç F-Cl ara aquí els apliquem sobre l'enllaç C-D. És per això que s'obté el mateix resultat teòric i els valors experimentals són similars.

7. Definim l'energia mitjana de cada partícula del membre canònic com $\bar{\varepsilon} = \frac{U}{N}$.

Comprovar que l'entropia del gas es pot expressar en termes d'una funció de partició q^* com

$$S = N k \ln q^* \quad (\text{III.8.15})$$

i donar la forma explícita de dita funció de partició tot interpretant-ne el resultat.

A partir de la definició de l'energia mitja per partícula, la fórmula de l'entropia (III.8.13) es pot escriure també així:

$$S = \frac{N\bar{\varepsilon}}{T} + Nk \ln q = Nk \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{kT} + \ln q \right) .$$

Per comparació amb la fórmula de l'entropia donada a l'enunciat, s'obté

⁸ La reacció és $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$. En aparellar els spins desaparellats es forma la molècula plana rectangular de N_2O_2 i les dues orientacions possibles les podem representar esquemàticament

com $\begin{array}{ccc} N & O & N \\ & | & \\ O & N & O \end{array}$.

$$\ln q^* = \frac{\bar{\varepsilon}}{kT} + \ln q,$$

o sia,

$$q^* = e^{\frac{\bar{\varepsilon}}{kT}} q = e^{\frac{\bar{\varepsilon}}{kT}} \sum_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}} = \sum_i e^{\frac{-(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})}{kT}}. \quad (\text{III.8.16})$$

Acabem de veure com l'entropia es relaciona directament amb una funció de partició (nombre d'estats accessibles) avaluada en relació a uns valors especials de referència per l'energia dels estats. S'ha fet un desplaçament particular de les energies dels diferents estats energètics: aquests es refereixen respecte a la mitjana de les energies de les partícules. Des d'aquest punt de vista, l'entropia reflecteix la capacitat del sistema per presentar una dispersió energètica⁹ i adoptar un rang més o menys ampli d'energies respecte al valor mitjà de tot el sistema. En aquesta formulació, s'ha de tenir present un petit detall conceptual: el valor de l'energia mitjana és una magnitud real que adopta el sistema termodinàmic mentre que les energies que intervenen a la funció de partició ho són dels estats energètics i aquests no tenen perquè estar ocupats.

Per altra part, veiem com la nova funció de partició q^* permet definir el pes estadístic de cada membre del col·lectiu. De l'expressió (III.8.15) tenim

$$S = k \ln(q^*)^N$$

i llavors, per comparació amb la forma general $S = k \ln w$, definim

$$w = (q^*)^N.$$

8. En funció del resultat anterior calcular, per un sistema que només tingui un sol nivell energètic assolible, quina és la seva degeneració.

Si el sistema té només un nivell assolible aquest tindrà com energia exactament la mitjana que s'ha definit anteriorment. En aquest cas tots els arguments de l'exponencial que apareix a la funció de partició (III.8.16) són zero i la funció de partició q^* comptabilitza la degeneració de dit nivell:

⁹ Tornem a retrobar el concepte heurístic d'ordre o desordre, al que associem a una baixa o alta dispersió estadística, respectivament. Alguns autors fan referència a això parlant en termes de "qualitat de l'energia". A major entropia, major dispersió de l'energia del sistema i es parla d'energia de menor qualitat. En aquest cas, es fa més difícil la utilització d'aquesta energia. Segons l'enunciat del segon principi, aquesta dificultat augmenta progressivament. Podriem dir, doncs, que no hi ha una crisi energètica (el primer principi de la Termodinàmica ens diu que l'energia és constant!), sinó que hi ha una crisi entròpica, perquè cada vegada es fa més difícil reutilitzar l'energia que es va dispersant en el medi.

$$q^* = \sum_i 1 = g_0 .$$

La degeneració es pot obtenir a partir de la relació (III.8.15):

$$g_0 = q^* = e^{\frac{S}{Nk}} .$$

De nou retrobem una relació entre el concepte d'entropia i el d'ordre i desordre. En aquest cas, l'augment d'entropia està associat a un augment de la degeneració del nivell. És a dir, si les partícules disposen de més llibertat en el sentit que poden ubicar-se en més estats, això comporta un augment de l'entropia del sistema.

9. Considerar un recipient dividit en dues parts iguals connectades (veure la Figura III.8.1). Suposar que el recipient conté un gas format per només 4 partícules que es poden trobar indistintament a una de les dues cavitats. Dir quants macroestats diferents es poden originar i quin és el pes de cada macroestat (nombre de microestats compatibles amb cada macroestat). Determinar la configuració de pes màxim i relacionar el resultat amb l'experiència macroscòpica que se'n pot obtenir. Indicar quin és el valor de l'entropia d'aquesta configuració dominant.

Els diferents macroestats vindran determinants per les ocupacions de cada cavitat. Hi ha 5 macroestats diferents segons si una cavitat conté 0, 1, 2, 3 o 4 molècules. El pes de cada distribució vindrà donat per la fórmula (I.4.8) on n_1 i n_2 són les ocupacions de cada cavitat. En aquest cas es tindrà

$$w = \frac{N!}{n_1!n_2!} = \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} = \binom{N}{n_1} = \binom{N}{n_2} ,$$

que és $w = \binom{4}{n_1}$. Aquí hem emprat una notació adequada per aplicacions directes a sistemes moleculars: el pes de la configuració es correspon amb el pes (III.8.8) associat a un membre del col·lectiu i, atès que la variable N aquí ha de fer referència al nombre de partícules que constitueixen el sistema, s'escriu com N .

A la Taula III.8.1 es mostren les cinc possibilitats i els microestats als que estan associades.

n_1	n_2	w
0	4	1
1	3	4
2	2	6
3	1	4
4	0	1

Taula III.8.1. Diferents possibilitats de repartiment de molècules en les dues cavitats del recipient. w especifica el pes de cada configuració.

La configuració de pes màxim és la que està representada a la Figura III.8.1 i es correspon amb la situació on hi ha 2 molècules a cada cavitat. Cal assenyalar que això és així perquè s'ha considerat que cada molècula té la mateixa probabilitat de trobar-se en una cavitat o a l'altre degut al fet que ambdues són idèntiques. Aquesta distribució és la que s'observa a la pràctica: el gas es distribueix de la forma més uniforme possible i s'acabaria disposant del mateix nombre de molècules a banda i banda del recipient. És clar que, per un gas real, microscòpicament això no serà sempre així *exactament*, encara que sí que es complirà estadísticament, al llarg d'una mitjana temporal.

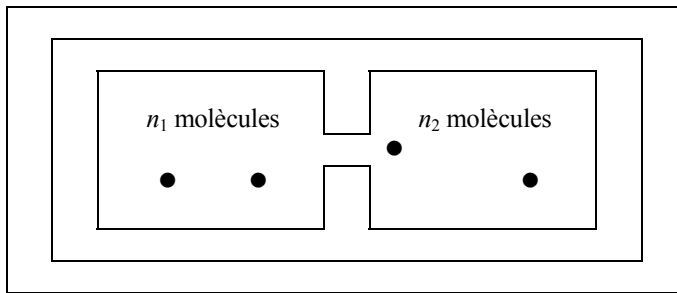


Figura III.8.1. Gas contingut en un recipient dividit en dues parts iguals i connectades. Es representa un cas hipotètic on el gas està format per quatre partícules.

L'entropia per aquest cas valdria¹⁰ $S = k \ln 6$. Veiem com l'entropia assoleix el valor màxim degut al fet que el seu càlcul va lligat al pes de la configuració dominant. Això està d'acord amb el segon principi de la Termodinàmica per un sistema termodinàmic aïllat: l'entropia tendeix a un màxim, la naturalesa tendeix de forma espontània cap al desordre maximal.

¹⁰ Això seria cert si tingués sentit parlar d'aquest nombre tan reduït de molècules. En realitat, el sistema simplificat que aquí s'estudia no es correspon amb un autèntic col·lectiu.

Estrictament, l'entropia sempre serà més gran (encara que no apreciablement, segons el que s'ha comentat en els problemes 3 i 4) que la calculada en el paràgraf anterior. Això és així perquè la verdadera funció entropia té contribucions de *totes* les configuracions, encara que no siguin la dominant. El valor exacte d'entropia per aquest sistema serà el quàdruple de l'obtingut considerant només la configuració dominant: $S_{\text{real}} = k \ln(1+4+6+4+1) = k \ln 16 = k \ln 4^4 = 4 k \ln 4 = 4S$. Tal i com ja s'ha comentat més amunt, aquest resultat és degut al fet que el sistema que estudiem aquí és molt simple i no es pot parlar de configuracions dominants en el sentit estricte que es dóna en Termodinàmica Estadística.

10. Considerem un pistó tancat de volum V on dins hi ha un èmbol mòbil (veure la Figura III.8.2) que el subdivideix en dos volums, V_1 i V_2 . Cadascun d'aquests dos volums conté respectivament n_1 i n_2 molècules d'un gas considerat ideal. Determinar la posició d'equilibri de l'èmbol utilitzant el criteri entròpic que ens proporciona la fórmula de Boltzmann.

A la secció II.4 es va veure com la funció de partició translacional per una molècula de gas ideal és proporcional al volum que aquesta ocupa. És per això que considerarem que el pes de les distribucions estadístiques que pot originar una sola molècula de gas és proporcional al volum on aquesta està continguda (també farem una revisió d'això en el problema 4 de la propera secció). A l'esquerra de l'èmbol de la Figura III.8.2 el gas ocupa un volum V_1 . El nombre de microestats accessibles pel gas de l'esquerra serà:

$$w_1 = (a V_1)^{n_1}$$

on a és la constant de proporcionalitat. El gas de la dreta disposa d'un volum $V - V_1$ i tindrà un nombre de microestats igual a

$$w_2 = [a(V - V_1)]^{n_2}.$$

En tractar-se del mateix gas, la constant de proporcionalitat a s'ha mantingut. En ser els dos sistemes independents (en el sentit combinatorial de la obtenció dels microestats), el nombre total de microestats serà el producte dels dos pesos:

$$w = w_1 w_2 = V_1^{n_1} (V - V_1)^{n_2} a^{n_1 + n_2}$$

i l'entropia del sistema vindrà donada per l'expressió següent:

$$S = k \ln w = k \ln [V_1^{n_1} (V - V_1)^{n_2} a^{n_1 + n_2}].$$

El sistema, en ser aïllat, manifestarà un estat d'equilibri en el moment que l'entropia sigui màxima, és a dir, quan l'argument del logaritme també ho sigui. Per tant, la condició d'equilibri és dóna quan es maximitza la part no constant

$$A = V_1^{n_1} (V - V_1)^{n_2} .$$

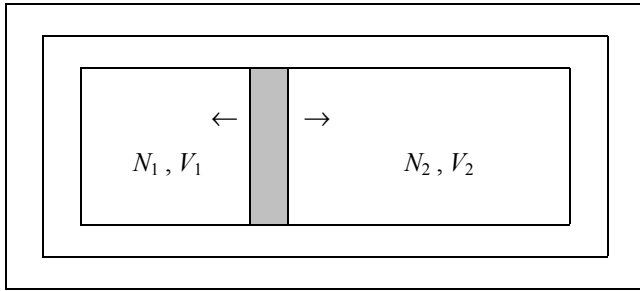


Figura III.8.2. Cavitats que separen un gas en dues parts a través d'un èmbol mòbil. Veure el problema 10.

Així doncs, ens cal resoldre la igualtat $\frac{dA}{dV_1} = 0$:

$$n_1 V_1^{n_1-1} (V - V_1)^{n_2} - n_2 V_1^{n_1} (V - V_1)^{n_2-1} = 0 .$$

Simplificant i obviant les identitats sense significat físic arribem a

$$n_1 (V - V_1) - n_2 V_1 = 0 , \quad (\text{III.8.17})$$

que ens porta al resultat buscat:

$$V_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} V \quad ; \quad V_1 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} V .$$

Això indica que els volums assignats a cada gas en equilibri són proporcionals a la fracció molar de gas que conté cadascun. Aquest resultat ja ens era del tot intuïtiu a priori.

Es pot comprovar que el punt òptim buscat és realment un màxim de l'entropia. El valor de la segona derivada en el punt V_1 és negativa:

$$\left. \frac{d^2 S}{dV_1^2} \right|_{V_1} = -(n_1 + n_2) V_1^{n_1-1} (V - V_1)^{n_2-1} < 0$$

perquè els volums V_1 i $V - V_1$ són positius.

Un cas particular de redistribució el trobem en el moment en què cada gas té el mateix nombre de molècules. El resultat ens és prou conegut: cada gas ocupa la meitat del volum total, $V_1 = V_2 = V/2$.

Val a dir que l'equació (III.8.17) es pot obtenir molt més fàcilment a través d'un tractament clàssic i previ (almenys conceptualment) a la teoria de la Termodinàmica Estadística: si el que es busca és la posició d'equilibri de l'èmbol, es pot argumentar que una condició necessària la trobem quan les forces a cadascuna de les seves cares es fan iguals (equilibri mecànic). Atès que la superfícies de cada cara són idèntiques, això vol dir que la condició d'equilibri mecànic també es troba quan les pressions de les dues cambres s'igualen, tot mantenint sempre la mateixa temperatura a cada cavitat. Plantejant la condició $P_1 = P_2$ i aplicant l'equació d'estat de cada gas, o la seva equivalent $n_1/V_1 = n_2/V_2$, es dedueix la relació (III.8.17).

11. Acceptem que, per un gas ideal, el pes de la configuració dominant sigui proporcional a V^N , és a dir, al volum que ocupa i elevat al nombre de partícules que el formen: $w = aV^N$. En base això i a la fórmula de Boltzmann, demostrar que una expansió isotèrmica contra el buit sempre va associada a un increment de l'entropia del sistema. Perquè cal que l'expansió sigui isoterma per tal de demostrar això?

En expansionar-se el gas, el volum que ocupa augmenta. Suposem que es duplica. En aquest cas, el pes de la nova configuració dominant es fa igual a $w' = a2^N V^N$. L'increment d'entropia està relacionat amb el quocient de pesos:

$$\Delta S = S' - S = k \ln w' - k \ln w = k \ln \frac{w'}{w}$$

Així,

$$\Delta S = k \ln \frac{a2^N V^N}{aV^N} = k \ln 2^N = Nk \ln 2,$$

i per un mol de partícules, la variació d'entropia es fa igual a

$$\Delta S = R \ln 2.$$

Ha calgut mantenir la temperatura constant perquè aquesta intervén a la constant de proporcionalitat a . Això ha permès mantenir constant aquest paràmetre i

eliminar-lo de l'expressió final. Si al llarg de l'expansió la temperatura no es manté constant, l'entropia tant pot augmentar com disminuir o romandre constant (en seria un cas particular el d'un procés adiabàtic).

12. Avaluar la contribució a l'entropia d'un sistema molecular deguda a cada mode normal. Discutir l'efecte de la contribució de varis modes normals en una molècula poliatòmica.

L'expressió adequada per a l'entropia d'un mode normal és la (III.8.13), atès que cada mode normal és distingible dels altres en el sentit que està associat o localitzat en una determinada molècula. Rescrivim la fórmula com

$$S^{(v)} = \frac{U^{(v)}}{T} + k \ln q,$$

on considerem només la contribució d'un sol mode normal.

Per altra banda, a la secció III.3 s'ha donat una expressió per l'energia vibracional (exercici III.3.2, equació III.3.3). Ignorant la contribució de l'energia del punt zero escrivim

$$U^{(v)} = \frac{h\nu}{e^{h\nu\beta} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1}.$$

I també, ara a la secció II.6, hem vist una expressió de la funció de partició vibracional per un sol mode normal al que se li atorga una energia nul·la a l'estat fonamental:

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}}.$$

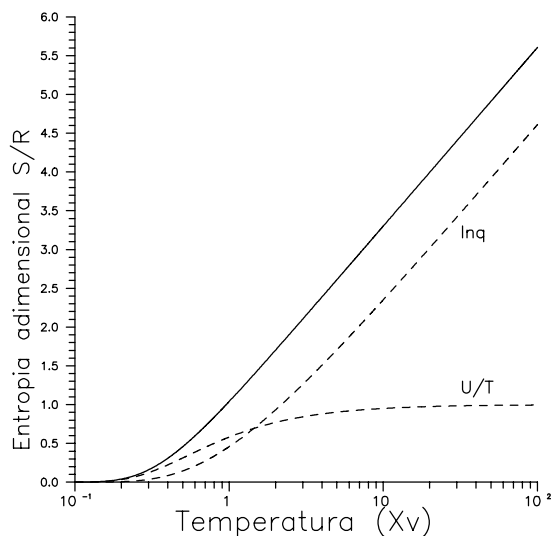
Amb tots aquests elements calculem la contribució a l'entropia per part d'un únic mode normal:

$$S^{(v)} = \frac{1}{T} \frac{h\nu}{e^{h\nu\beta} - 1} + k \ln \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} = \frac{k\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} - k \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \right),$$

on hem tingut en compte que $h\nu/k = \Theta_v$. Així, per a cada mol de modes normals i en unitats de R , la contribució a l'entropia és

$$\frac{S_m^{(v)}}{R} = \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \right).$$

Aquesta funció està representada a la Gràfica III.8.1. Es pot observar com la contribució no és gens menyspreable, i que la funció creix indefinidament amb la temperatura.



Gràfica III.8.1. Representació gràfica de la contribució entròpica vibracional per part d'un sol mode normal.

A la gràfica també s'han representat en línia discontinua les dues contribucions a l'entropia: la deguda al terme U/T i la deguda al terme del logaritme de q . Es pot apreciar com la contribució energètica tendeix a fer-se constant en augmentar la temperatura. És immediat veure que el valor límit és de 1:

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{\left(1 + \frac{\Theta_v}{T} + \dots\right) - 1} = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{\frac{\Theta_v}{T}} = 1.$$

Aquest valor asimptòtic es correspon amb el clàssic per la capacitat calorífica corresponent a un mode normal (una contribució molar de R). Per altra banda, i tal i com es veu a la Gràfica III.8.1, la contribució deguda a la variació de la funció de partició amb la temperatura és el que acaba dominant a la funció. Aquest terme es relaciona amb el fet que, en augmentar la temperatura, cada vegada hi ha més estats assolibles i, en conseqüència, hi ha més llibertat (desordre!) en el moment d'obtenir les poblacions a cada estat vibracional. La

funció $J=k\ln q$ es coneix amb el nom de **funció de Massieu** (veure la secció III.10).

Podem fer el tractament pel cas d'una molècula poliatòmica amb K modes normals. Per part del terme energètic, invoquem la propietat de partició de l'energia:

$$U_v^{molecular} = U_v^{[K]} = \sum_{m=1}^K U_v^{(m)},$$

i, pel que respecta a la contribució de la funció de partició, i per la mateixa raó, de (II.6.6) el seu logaritme es descompon en suma de contribucions.

$$\ln q_v^{molecular} = \ln q_v^{[K]} = \ln \left(\prod_{m=1}^K q_v^{(m)} \right) = \sum_{m=1}^K \ln q_v^{(m)}.$$

Així per aquestes molècules escrivim

$$S^{(v)} = \frac{U_v^{molecular}}{T} + k \ln q_v^{molecular} = \frac{\sum_{m=1}^K U_v^{(m)}}{T} + k \sum_{m=1}^K \ln q_v^{(m)},$$

és a dir,

$$S^{(v)} = \sum_{m=1}^K \left(\frac{U_v^{(m)}}{T} + k \ln q_v^{(m)} \right) = \sum_{m=1}^K S_v^{(m)},$$

i les diferents contribucions a l'entropia s'acumulen de forma additiva.

Si pensem que una molècula poliatòmica petita ja pot tenir de l'ordre de 30 modes normals, arribem a la conclusió que la contribució vibracional a l'entropia és del tot rellevant.

13. Quina és la contribució a l'entropia molar de la degeneració dels estats quàntics nuclears de la molècula de $^{19}\text{F}_2$?

Per aplicar la fórmula de Boltzmann, només ens cal saber quina és la degeneració d'aquests estats. Segons la Taula II.8.1, el nucli de ^{19}F és un fermió amb spin $1/2$. La degeneració dels estats nuclears és $2S+1=2$. Es tracta dels estats α i β (homòlegs als estats d'spin de l'electró). Pel que respecta a la molècula diatòmica, la degeneració total és $(2S+1)^2=4$. Els 4 estats són $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$, $\beta\alpha$ i $\beta\beta$. A través de la fórmula de Boltzmann veiem que la contribució molar a l'entropia és igual a $R\ln 4$, unes $2.7 \text{ cal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

El valor numèric que hem trobat no és menyspreable, però habitualment s'ignora en les taules de dades. Aquest fet no sol originar problemes en

calcular, per exemple, variacions d'entropia de les reaccions químiques. Això és així perquè, al llarg de la reacció, els spins nuclears no canvien, les contribucions molars d'abans i després de la reacció solen ser constants i llavors els termes es cancel·len en avaluar els increments.

14. Considerar la fórmula de Gibbs de l'entropia calculada en un col·lectiu canònic de N membres. Demostrar que, en el cas particular que l'energia de tots els membres sigui la mateixa (el col·lectiu esdevé microcanònic) la fórmula es redueix a la de Boltzmann.

La fórmula de partida és

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i,$$

on les probabilitats aquí fan referència a la probabilitat d'ocupació de cada membre del col·lectiu. Si es col·lectiu esdevé microcanònic, l'energia de tots els membres es replica. Apel·lant al segon postulat de la Termodinàmica Estadística, arribem a la conclusió que la probabilitat d'ocurrència (de manifestació temporal) de cada membre és la mateixa per a tots. Aquesta probabilitat es fa igual a l'invers del nombre de membres que formen el col·lectiu, $p_i = 1/N$. Així, la fórmula de Gibbs es veu modificada en dos sentits: per una part ja coneixem quan val la probabilitat de cada membre i , per l'altra, ja no cal efectuar un sumatori sinó un producte, atès que hi ha N termes iguals que se sumen:

$$S = -kN \left(\frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} \right) = -k \ln \frac{1}{N} = k \ln N.$$

Identifiquem el col·lectiu com un sistema format per N estats degenerats (igualmente accessibles). El pes de la fórmula de Boltzmann és $w=N$.

15. Se sap que l'entropia d'un sistema termodinàmic macroscòpic real és de l'ordre de R . En base a aquest fet i emprant la fórmula de Boltzmann, determinar quin és l'ordre del pes w associat al sistema.

Atesa la dada numèrica de l'enunciat i la fórmula de Boltzmann, escrivim $R = k \ln w$, d'on $\ln w = R/k = N_A$. Per tant, el pes w és de l'ordre de $w = e^{N_A}$. Aquest nombre és astronòmic. Podem fer un tractament numèric per tal d'aproximar el resultat a una potència de 10: $N_A = \ln w = 2.3026 \log w$, i així, el pes val

$$w = 10^{\frac{N_A}{2.3026}} = 10^{2.6210^{23}}.$$

Es tracta d'un 1 seguit d'uns $2.6 \cdot 10^{23}$ zeros!

16. Demostrar que l'expressió de Gibbs de l'entropia en el col·lectiu canònic, $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$, és consistent amb el tercer principi de la termodinàmica.

Considerar que el nivell fonamental no està degenerat i posar especial atenció a les indeterminacions matemàtiques que s'originen en fer tendir la temperatura al zero absolut.

El límit demanat és

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} S &= -k \lim_{T \rightarrow 0} \sum_i p_i \ln p_i \\ &= -k \sum_i \lim_{T \rightarrow 0} (p_i \ln p_i) = -k \sum_i \left(\lim_{T \rightarrow 0} p_i \right) \left(\lim_{T \rightarrow 0} \ln p_i \right) \end{aligned}$$

Cal fer distincions entre les probabilitats p_i que apareixen a la fórmula. El terme lligat a l'estat fonamental té un comportament diferent al dels estats excitats.

Per p_1 s'obté, en fer tendir la temperatura al zero absolut,

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} p_1 &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{E_i}{kT}}} \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}} + g_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} + \dots} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{-\frac{E_1}{kT}}}{e^{-\frac{E_1}{kT}} \left(1 + g_2 e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}} + \dots \right)}, \end{aligned}$$

és a dir,

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_1 = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{1 + g_2 e^{-\frac{(E_2 - E_1)}{kT}} + \dots} = \frac{1}{1 + g_2 e^{-\infty} + \dots} = \frac{1}{1 + 0 + \dots} = 1.$$

Per tant, ahora es compleix que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \ln p_1 = \ln \lim_{T \rightarrow 0} p_1 = \ln 1 = 0.$$

Les probabilitats p_i amb $i \neq 1$ es fan zero, atès que la suma de totes les probabilitats ha de donar la unitat:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \sum_{i \neq 1} p_i = \lim_{T \rightarrow 0} (1 - p_1) = \lim_{T \rightarrow 0} 1 - \lim_{T \rightarrow 0} p_1 = 1 - 1 = 0,$$

i, atès que tots els valors de p_i són positius o zero, concloem que tots ells tendeixen a zero, excepte el primer.

Tot i això, també ho podem comprovar mitjançant el càlcul directe:

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_{i \neq 1} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{\frac{-E_i}{kT}}}{e^{\frac{-E_1}{kT}} + g_2 e^{\frac{-E_2}{kT}} + \dots + g_i e^{\frac{-E_i}{kT}} + g_{i+1} e^{\frac{-E_{i+1}}{kT}} + \dots},$$

i

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow 0} p_{i \neq 1} &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{e^{\frac{-E_i}{kT}}}{e^{\frac{-E_1}{kT}} \left(e^{\frac{-(E_1-E_i)}{kT}} + g_2 e^{\frac{-(E_2-E_i)}{kT}} + \dots + g_i + g_{i+1} e^{\frac{-(E_{i+1}-E_i)}{kT}} + \dots \right)} \\ &= \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{e^{\frac{-(E_1-E_i)}{kT}} + g_2 e^{\frac{-(E_2-E_i)}{kT}} + \dots + g_i + g_{i+1} e^{\frac{-(E_{i+1}-E_i)}{kT}} + \dots}. \end{aligned}$$

En efectuar el límit, els termes del denominador que precedeixen al paràmetre g_i , tendeixen a

$$\lim_{T \rightarrow 0} g_j e^{\frac{-(E_j-E_i)}{kT}} = \lim_{T \rightarrow 0} g_j e^{+\infty} = +\infty, \forall j < i \text{ i } E_j < E_i.$$

Per la seva banda, els termes posteriors al i -èssim tendeixen a zero, tal i com s'ha vist en avaluar més amunt la tendència del terme p_1 . Així,

$$\lim_{T \rightarrow 0} p_{i \neq 1} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{1}{\infty + \infty + \dots + \infty + g_i + 0 + 0 + \dots} = 0.$$

Acabem de demostrar, doncs, que a baixes temperatures, tots els sistemes tendeixen a ocupar l'estat fonamental pel fet que els estats energèticament superiors es fan inassolibles.

Reprenent el fil del límit que ens proposàvem resoldre inicialment, escrivim

$$\begin{aligned}\lim_{T \rightarrow 0} S &= -k \sum_i \left(\lim_{T \rightarrow 0} p_i \right) \left(\lim_{T \rightarrow 0} \ln p_i \right) \\ &= -k \left[\left(\lim_{T \rightarrow 0} p_1 \right) \left(\lim_{T \rightarrow 0} \ln p_1 \right) + \sum_{i \neq 1} \left(\lim_{T \rightarrow 0} p_i \right) \left(\lim_{T \rightarrow 0} \ln p_i \right) \right]\end{aligned}$$

que és

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = -k \left[\underbrace{1 \ln 1}_0 + \sum_{i \neq 1} \left(\lim_{T \rightarrow 0} p_i \right) \left(\lim_{T \rightarrow 0} \ln p_i \right) \right].$$

El darrer sumatori, cadascun dels termes ens porta a una indeterminació matemàtica del tipus $0 \cdot \ln 0 = 0 \cdot \infty$, la qual resollem per la regla de l'Hôpital:

$$\lim_{x \rightarrow 0} x \ln x = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{\ln x}{1/x} = \lim_{x \rightarrow 0} \frac{1/x}{-1/x^2} = \lim_{x \rightarrow 0} (-x) = 0.$$

Per tant,

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = -k \left[0 + \sum_{i \neq 1} 0 \right] = 0,$$

que és el resultat compatible amb el tercer principi. Recordem, però, que aquest resultat és vàlid quan el nivell fonamental no presenta degeneració.

17. Per un sistema tancat (col·lectiu canònic) que disposa d'un conjunt *finit* de m estats energètics no degenerats, calcular, en funció de les probabilitats d'ocupació de cada estat, p_i , la condició per obtenir entropia màxima. A quina temperatura es verifica aquesta condició?

Considerarem la relació de Gibbs, $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$, i cercarem el seu màxim sotmès a la restricció que la suma de probabilitats ha de donar 1: $g(p_1, \dots, p_m) = 1 - \sum_i p_i$. Emprarem el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange (apèndix J). La funció augmentada és

$$F(p_1, \dots, p_m; \alpha) = S - \alpha g(p_1, \dots, p_m) = -k \sum_i p_i \ln p_i - \alpha \left(1 - \sum_i p_i \right).$$

Derivant respecta a una probabilitat genèrica p_k obtenim

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(p_1, \dots, p_m; \alpha)}{\partial p_k} &= \\ &= -k \frac{\partial}{\partial p_k} \left(p_k \ln p_k + \sum_{i \neq k} p_i \ln p_i \right) + \alpha \frac{\partial}{\partial p_k} \left(p_k + \sum_{i \neq k} p_i \right) \\ &= -k \left(\frac{\partial (p_k \ln p_k)}{\partial p_k} + 0 \right) + \alpha \left(\frac{\partial p_k}{\partial p_k} + 0 \right) = -k (\ln p_k + 1) + \alpha. \end{aligned}$$

En igualar aquesta derivada a zero (condició necessària de màxim) s'obté

$$p_k = e^{\frac{\alpha}{k}-1}, \quad \forall k.$$

és a dir, que la probabilitat p_k no depèn de l'índex k i, per tant, és independent de l'energia de l'estat. Aquest fet és rellevant, perquè indica que, forçosament, per obtenir el màxim de S totes les probabilitats han de valer el mateix. Així, podem escriure la condició que ha de complir el multiplicador indeterminat α :

$$p_k = \frac{1}{m} = e^{\frac{\alpha}{k}-1}, \quad \forall k.$$

i

$$\alpha = k(1 - \ln m) = \begin{cases} > 0 \text{ per } m = 1, 2 \\ < 0 \text{ per } m = 3, 4, \dots \end{cases}$$

Atès que, en general

$$p_i = \frac{e^{\frac{-E_i}{kT}}}{\sum_j e^{\frac{-E_j}{kT}}},$$

aquesta funció deixarà de dependre de l'índex i (l'índex del sumatori és mut, l'expressió no depèn de j !) quan la temperatura valgui 0 o $+\infty$. Hem vist a l'exercici anterior que, si $T \rightarrow 0$, les probabilitats no prenen el mateix valor numèric i que l'entropia val zero, el seu valor mínim. Per eliminació, doncs, concloem que l'entropia es fa màxima quan $T \rightarrow +\infty$. En aquestes circumstàncies, tots els estats es comporten de forma efectiva com a degenerats i és per això que les probabilitats d'ocupació s'igualen i no depenen de cap índex.

18. Calcular, emprant la fórmula de Boltzmann, l'entropia d'un sistema format per 10^{23} partícules discernibles que disposen d'un sol nivell accessible de degeneració $g=10^5$.

El pes estadístic del sistema es pot calcular segons la fórmula obtinguda a l'exercici I.4.2:

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

En aquest cas, però, només hi ha un sol nivell ($i=1$) i es compleix que $N=n_i=10^{23}$ i $g_i=g=10^5$. Per tant, la fórmula del pes es redueix a

$$W = g^N = (10^5)^{10^{23}}.$$

El resultat era d'esperar: en el context clàssic, cada partícula pot accedir de forma independent a 10^5 estats. El número de combinacions totals es troba elevat aquesta degeneració al nombre de partícules.

L'aplicació de la fórmula de Boltzmann retorna el resultat

$$S = k \ln W = k \ln \left[(10^5)^{10^{23}} \right] = 10^{23} k \ln 10^5 = 10^{23} k 5 \ln 10 = 15.9 \text{ J K}^{-1}.$$

Aquest valor numèric és moderat. Es disposa de moltes partícules, però això queda compensat pel valor tant petit de la constant k .

19. Trobar una expressió per l'entropia rotacional d'una molècula lineal. Considerar l'expressió clàssica de la funció de partició. Considerar també l'expressió de l'entropia vibracional i establir un criteri de comparació entre les entropies translacional, rotacional, vibracional, electrònica i nuclear.

Ateses les expressions (II.1.7) i (III.8.13), escrivim

$$S = NkT \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + Nk \ln q = Nk \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + \ln q \right].$$

L'expressió clàssica de la funció de partició rotacional s'ha donat a la secció

(II.5): $q_r^c = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$. Per tant, en considerar que la temperatura característica

rotacional i el número de simetria no depenen de la temperatura,

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln\left(\frac{T}{\sigma\Theta_r}\right)\right)_{N,V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} (\ln T - \ln \sigma\Theta_r)\right)_{N,V} = \frac{1}{T}.$$

Llavors

$$S = Nk \left[T \frac{1}{T} + \ln \frac{T}{\sigma\Theta_r} \right] = Nk \left(1 + \ln \frac{T}{\sigma\Theta_r} \right) = Nk (1 + \ln T - \ln \sigma\Theta_r).$$

El valor molar és

$$S_m = R(1 + \ln T - \ln \sigma\Theta_r).$$

S'observa com el número de simetria intervé de forma directa a l'entropia.

Pel cas vibracional, operant de forma similar obtenim

$$S_m = R \left(\frac{\Theta_v}{T} \frac{1}{e^{\frac{\Theta_v}{T}} - 1} - \ln \left(1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}} \right) \right).$$

Si es consideren els valors habituals de les funcions de partició translacionals, rotacionals, ... i que les degeneracions electròniques i nuclears solen ser petites, el criteri general de comparació d'entropies és

$$S_t > S_r > S_v > S_e > S_n.$$

20. Trobar una expressió per l'entropia rotacional d'una molècula poliatòmica. Considerar l'expressió clàssica de la funció de partició obtinguda a l'exercici II.5.10. Trobar-ne el valor numèric per la molècula d'etè, les dades de la qual també es donen a l'exercici. II.5.10.

En general,

$$S_r = Nk \left[T \left(\frac{\partial \ln q_r}{\partial T} \right)_{N,V} + \ln q_r \right].$$

Considerant l'expressió de q_r obtinguda a l'exercici II.5.10 veiem que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma} \left(\frac{\pi}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \right)_{N,V} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{3}{2} \ln T - \ln \sigma + \frac{1}{2} \ln \frac{\pi}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right) \right)_{N,V} = \frac{3}{2T}. \end{aligned}$$

Llavors

$$S_r = Nk \left[\frac{3}{2} + \ln \frac{T^{\frac{3}{2}}}{\sigma} \left(\frac{\pi}{\Theta_A \Theta_B \Theta_C} \right)^{\frac{1}{2}} \right].$$

El valor molar per a la molècula d'etè és

$$S_{r,m} = 66.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

A l'exercici anterior, el terme constant que apareixia a l'expressió de S_r era de $1 = 2 \frac{1}{2}$, atès que, en el límit clàssic, el rotor lineal té dos graus de llibertat rotacional. A l'expressió del rotor poliàtom, ja es disposa de tots tres graus de llibertat i és per això que el terme constant és igual a

$$3 \frac{1}{2} = \frac{3}{2}.$$

21. La fórmula de Boltzmann es pot obtenir a partir de consideracions qualitatives que relacionin l'entropia del sistema amb el pes estadístic. Suposem dos sistemes independents, A i B , amb entropies respectives S_A i S_B . Els pesos estadístics, també respectius són w_A i w_B . Atesa la condició de funció extensiva per part de l'entropia, el sistema conjunt o suma $A+B$ ha de tenir una entropia igual a $S_{AB}=S_A+S_B$. Deducir quina és la relació funcional que hi ha entre l'entropia i el pes estadístic si s'imposa que s'ha de complir la relació addicional $w_{AB}=w_A w_B$. Emprar l'estratègia matemàtica de la secció I.3.

Establim que, en general, s'ha de complir la relació $w=f(S)$. Així, $w_A=f(S_A)$ i $w_B=f(S_B)$. Alhora, per la propietat d'extensivitat de la funció entropia, s'ha de complir que

$$f(S_{AB}) = f(S_A+S_B) = w_{AB} = w_A w_B = f(S_A) f(S_B).$$

Per simplificar la notació, designarem les funcions S_A i S_B de forma respectiva com x i y . Així, una relació que s'ha de satisfer és

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

per a tot valor de x i y .

La derivada parcial respecta a x és

$$\frac{d}{dx} f(x+y) = f(y) \frac{d}{dx} f(x),$$

que també es igual a

$$\frac{d[f(x+y)]}{d(x+y)} \frac{d(x+y)}{dx} = \frac{d[f(x+y)]}{d(x+y)} = f(y) \frac{d}{dx} f(x).$$

En derivar respecta a y s'obté de forma anàloga

$$\frac{d[f(x+y)]}{d(x+y)} \frac{d(x+y)}{dy} = \frac{d[f(x+y)]}{d(x+y)} = f(x) \frac{d}{dy} f(y).$$

D'aquesta manera, es poden igualar les dues funcions de la dreta:

$$f(y) \frac{d}{dx} f(x) = f(x) \frac{d}{dy} f(y),$$

que és

$$\frac{df(x)}{dx} / f(x) = \frac{df(y)}{dy} / f(y).$$

Les dues funcions que es troben a banda i banda de la igualtat sempre han de donar el mateix per a tots els valors de x i y . Aquesta condició només se satisfà si ambdós termes s'igualen a una mateixa constant, a . En general, doncs, la funció $f(x)$ és tal que satisfà l'equació diferencial

$$\frac{df(x)/dx}{f(x)} = a.$$

Agrupant termes i integrant s'obté

$$\frac{df(x)}{f(x)} = a dx \quad \text{i} \quad \ln f(x) = ax + b$$

o bé

$$f(x) = e^{ax+b} = ce^{ax},$$

on s'ha definit $c=e^b$. En haver-se de complir que $f(x+y)=f(x)f(y)$, llavors

$$ce^{a(x+y)} = ce^{ax} ce^{ay} \quad \text{o bé} \quad e^{a(x+y)} = ce^{ax} e^{ay}.$$

Així doncs, cal que $c=1$, amb la qual cosa $b=0$. La relació és

$$\ln f(x) = ax \quad \text{i} \quad x = a^{-1} \ln f(x).$$

Atès que, en general, $x=S$ i $f(x)=f(S)=w$, escrivim

$$S = a^{-1} \ln w.$$

En el nostre cas, la constant a^{-1} es correspon amb la constant de Boltzmann.

22. Atenent al primer i segon principis de la Termodinàmica, poden assegurar que, per un sistema aïllat, l'evolució espontània del sistema està associada al fet que la seva entropia creix fins assolir un màxim compatible amb les condicions de lligam o restriccions a les que es troba sotmès el sistema. Com s'han tingut en compte els dos aspectes (energia constant i entropia màxima) en el desenvolupament de la teoria presentat en aquest llibre?

A la secció I.4 es va considerar que l'energia del sistema es manté constant. De fet, per ser més precisos hauríem de dir que es va imposar que l'energia mitjana del sistema fos fixa. L'energia que és manté constant és la de tot el col·lectiu. Alhora, en fer això, a la mateixa secció es va obtenir la distribució de Boltzmann fent màxim el valor del pes estadístic W . En aquesta secció, atesa la

fórmula de Boltzmann $S=k \ln w$, on $w = W^{\frac{1}{N}}$, veiem com fer màxim el pes estadístic es correspon també amb fer màxim el valor de la funció entropia.

III.9 L'entropia d'un gas perfecte: La fórmula de Sackur-Tetrode

Un gas és un conjunt de partícules no localitzades. El càlcul de la seva entropia es pot fer per l'avaluació de la fórmula (III.8.14). La funció de partició per un gas ideal (que en aquesta secció sempre considerarem monoatòmic) és la translacional (II.4.9) i el valor de l'energia interna ve donat per l'expressió $U=3NkT/2$, tal i com veïem a la secció III.2. En conseqüència, escrivim

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2} Nk + Nk \left(\ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N + 1 \right) \\ &= Nk \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N \right) = Nk \left(\ln e^{\frac{5}{2}} + \ln \frac{V}{\Lambda^3} - \ln N \right), \end{aligned}$$

i així hem obtingut la **fórmula de Sackur-Tetrode** de l'entropia translacional:

$$S = Nk \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} V}{\Lambda^3 N}, \quad (\text{III.9.1})$$

on Λ és la longitud d'ona termal (secció II.4). Si disposem de n mols de gas perfecte podrem expressar l'entropia com

$$S = n R \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} V}{\Lambda^3 n N_A}, \quad (\text{III.9.2})$$

on hem considerat que la constant de Boltzmann és la dels gasos ideals referida a cada partícula.

Per altra banda, per un gas perfecte, s'ha demostrat a la secció III.6 que es complia l'equació d'estat $PV=nRT$. Així també podem escriure

$$S = nR \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} k T}{\Lambda^3 P}. \quad (\text{III.9.3})$$

Per l'argó, l'entropia molar estàndard (a 298.2 K) calculada amb la fórmula de Sackur-Tetrode és de $154.7 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ (a tall d'exemple, veure el problema 5). El valor

experimental és de $154.8 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$. En general, els valors experimental i teòric de les contribucions translacionals a l'entropia són sempre molt propers.

A partir de la definició de longitud d'ona termal (II.4.7) i la relació (III.9.2), es demostra fàcilment que l'entropia molar d'un gas ideal monoatòmic sense estructura interna es pot escriure com

$$S_m = R \ln V + \frac{3}{2} R \ln T + R \left(\frac{5}{2} + \frac{3}{2} \ln m - \ln N_A - 3 \ln h + \frac{3}{2} \ln(2\pi k) \right).$$

Els dos primers termes es descriuen experimentalment i clàssica. El primer dona compte de les variacions d'entropia en condicions isotèrmiques (exercici 2) i el segon de les variacions fetes en condicions isocores. En canvi, la Termodinàmica Clàssica no pot explicar clarament l'origen del darrer terme, sobretot els que involucren a les constants universals.

La fórmula de Sackur-Tetrode també és, en primera aproximació, l'expressió de l'entropia translacional d'un grup de fermions independents.

Exercicis de la secció III.9

1. Demostrar el pas de l'equació (III.9.2) a la (III.9.3).

De la funció d'estat del gas ideal s'aïlla $V=nRT/P$, i l'expressió (III.9.2) es transforma en

$$S = n R \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} n R T}{\Lambda^3 n N_A P}.$$

Simplificant el nombre de mols i recordant la relació entre la constant de Boltzmann i la dels gasos ideals s'obté (III.9.3).

2. És ben conegut en Termodinàmica que una expansió isotèrmica d'un gas ideal porta associada un canvi d'entropia molar igual a

$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_d}{V_a} = R \ln \frac{P_a}{P_d},$$

on els subíndexs a i d serveixen per indicar els estats termodinàmics en què que es troba el gas abans i després de l'expansió, respectivament. Demostrar aquesta igualtat a partir de l'expressió de Sackur-Tetrode.

En tractar-se d'una expansió isotèrmica, la variable T és una constant al llarg de totes les expressions que s'han derivat en aquesta secció (hem de recordar que aquesta variable també intervé a la longitud d'ona termal). En aquest cas, la relació de Sackur-Tetrode es pot aplicar pels estats final i inicial del gas. La seva diferència és

$$\Delta S = S_d - S_a = nR \left(\ln \frac{e^{\frac{5}{2}} V_d}{\Lambda^3 n N_A} - \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} V_a}{\Lambda^3 n N_A} \right) = n R \ln \frac{V_d}{V_a}$$

En el cas de disposar d'un mol de gas obtenim el resultat desitjat.

3. Demostrar que la mescla en condicions isotèrmiques i isobàriques de gasos ideals diferents implica un increment d'entropia mentre que si els gasos són el mateix aquest increment és nul (paradoxa de Gibbs).

En resoldre aquest problema, primer trobarem la resposta que se'ns demana. Després ens entretindrem en comentar els detalls que permeten resoldre el conflicte plantejat per la paradoxa de Gibbs.

Podem fixar-nos en la Figura III.9.1. Hem representat dos gasos A i B situats en sengles cambres connectades a través d'una via inicialment obstruïda per una clau de pas. En obrir la clau es dos gasos s'expansionaran isotèrmicament i isobàrica. Calculem la variació que hi ha d'entropia en els casos que els dos gasos són el mateix o són diferents.

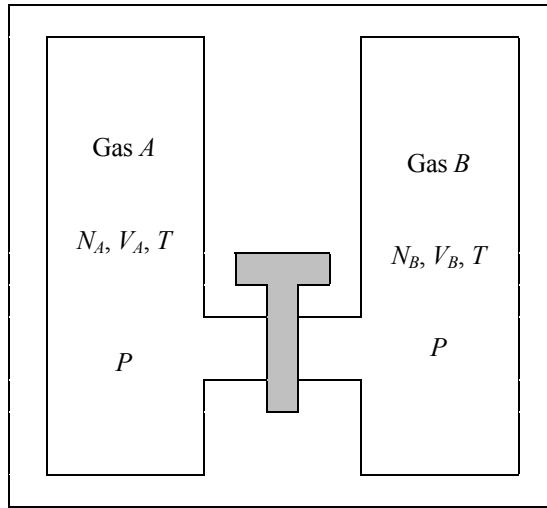


Figura III.9.1. Dos gasos separats per una clau de pas. Segons les condicions del problema 3, en retirar aquesta es produirà una mescla en condicions isobàriques i isotermes.

Per trobar una expressió per l'entropia inicial de la mescla partim de la relació (III.9.1). La relació que deduirem serà *general*, tant vàlida per mescles de gasos iguals com diferents. El nombre de partícules de cada gas és N_A i N_B , respectivament. Els volums ocupats per cadascun d'ells abans de l'expansió són V_A i V_B , també de forma respectiva. Atès que l'entropia és una propietat extensiva, el seu valor *abans* de l'expansió, S_a , serà la suma de les entropies del gas de cada cambra, emprant dues vegades la relació (III.9.1) en resulta:

$$S_a = N_A k \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} V_A}{\Lambda_A^3 N_A} + N_B k \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} V_B}{\Lambda_B^3 N_B},$$

on també hem fet distinció entre dues longituds d'ona termal perquè aquestes depenen de la massa de cada gas. Arreglant els termes de la relació anterior queda

$$S_a = k \left[N_A \ln \frac{V_A}{\Lambda_A^3 N_A} + N_B \ln \frac{V_B}{\Lambda_B^3 N_B} + (N_A + N_B) \frac{5}{2} \right].$$

Aquesta és l'expressió de l'entropia abans de l'expansió. De forma similar podem derivar una expressió per l'entropia *després* de l'expansió. Però per fer això ja hem de distingir dos casos:

a) *Els dos gasos són diferents*

Obtindrem l'expressió igual que abans: sumant les contribucions de l'entropia de cada gas. De fet s'obté una fórmula anàloga a la que acaben d'escriure però amb la diferència que cada gas ocupa un volum que és la suma dels dos inicials:

$$S_d^{\text{diferents}} = k \left[N_A \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda_A^3 N_A} + N_B \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda_B^3 N_B} + (N_A + N_B) \frac{5}{2} \right].$$

I ja podem avaluar quin és l'increment d'entropia pel cas d'una mescla de gasos diferents:

$$\begin{aligned} \Delta S^{\text{diferents}} &= S_d^{\text{diferents}} - S_a \\ &= k \left[N_A \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda_A^3 N_A} + N_B \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda_B^3 N_B} - N_A \ln \frac{V_A}{\Lambda_A^3 N_A} - N_B \ln \frac{V_B}{\Lambda_B^3 N_B} \right]. \end{aligned}$$

que, agrupant i simplificant termes, és

$$\Delta S^{\text{diferents}} = k \left[N_A \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_A} + N_B \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_B} \right].$$

Atès que sempre N_A i N_B són nombres positius i la suma de dos volums és més gran que un d'ells, aquesta expressió és sempre positiva:

$$\Delta S^{\text{diferents}} > 0.$$

Ara també podem escriure

$$\Delta S^{\text{diferents}} = k(N_A + N_B) \left[\frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_A} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \ln \frac{(V_A + V_B)}{V_B} \right].$$

Pel cas de gasos diferents, els quocients entre volums o nombre de partícules es corresponen a les fraccions molars de cada gas, que denotem com x_A i x_B :

$$\begin{aligned}\Delta S^{\text{diferents}} &= k(N_A + N_B) \left[x_A \ln \frac{1}{x_A} + x_B \ln \frac{1}{x_B} \right] \\ &= -k(N_A + N_B) [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B].\end{aligned}$$

En general podríem demostrar que, per la mescla de M gasos diferents, l'entropia de mescla és

$$\Delta S^{\text{diferents}} = -k \left(\sum_{I=1}^M N_I \right) \left(\sum_{I=1}^M x_I \ln x_I \right).$$

En la mescla de 1 mol de dos gasos ideals diferents en les mateixes condicions de pressió i temperatura, l'entropia de mescla és igual a

$$\Delta S_{1\text{mol}+1\text{mol}}^{\text{diferents}} = -k(2N_A) \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) = -2kN_A \ln \frac{1}{2} = 2R \ln 2.$$

Aquest resultat és vàlid sempre que els dos gasos siguin diferents, independentment del grau de diferència en naturalesa, fins i tot si es tracta de dos isòtops diferents, com ara ${}^2_3\text{He}$ i ${}^3_3\text{He}$. Fixem-nos també que, en el cas de la mescla de gasos diferents, hem fet referència al fet que les condicions experimentals són isoterms.

b) *Els dos gasos són el mateix*

A diferència del cas anterior, ara no podem calcular l'entropia final com suma de dues contribucions. Aplicarem directament la recepta (III.9.1):

$$S_d^{\text{iguals}} = (N_A + N_B) k \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} (V_A + V_B)}{\Lambda^3 (N_A + N_B)}.$$

Adicionalment, la longitud d'ona termal és la mateixa pels dos gasos: $\Lambda_A = \Lambda_B = \Lambda$. Sobreentem que els subíndexs emprats en escriure N_A i N_B serveixen per identificar quantes partícules del gas ocupaven *inicialment* una o altra cavitat de la Figura III.9.1. Per conveniència, escriurem la darrera fórmula com

$$S_d^{\text{iguals}} = k \left[(N_A + N_B) \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda^3 (N_A + N_B)} + (N_A + N_B) \frac{5}{2} \right].$$

El càlcul de l'increment d'entropia és igual a:

$$\Delta S^{iguals} = S_d^{iguals} - S_a$$

$$= k \left[(N_A + N_B) \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda^3 (N_A + N_B)} - N_A \ln \frac{V_A}{\Lambda_A^3 N_A} - N_B \ln \frac{V_B}{\Lambda_B^3 N_B} \right]$$

on un terme ja s'ha simplificat. En ser $\Lambda_A = \Lambda_B = \Lambda$,

$$\Delta S^{iguals} = k \left[(N_A + N_B) \ln \frac{(V_A + V_B)}{\Lambda^3 (N_A + N_B)} - N_A \ln \frac{V_A}{\Lambda^3 N_A} - N_B \ln \frac{V_B}{\Lambda^3 N_B} \right],$$

d'on

$$\Delta S^{iguals} = k \left[(N_A + N_B) \ln \frac{(V_A + V_B)}{(N_A + N_B)} - N_A \ln \frac{V_A}{N_A} - N_B \ln \frac{V_B}{N_B} \right].$$

Ens han aparegut uns termes que son el quocient entre un volum i un número de partícules. Es tracta de l'invers de la densitat del gas. Degut al fet que ara considerem sempre el mateix gas en condicions de pressió i temperatura constants, també *aquests quocients romanen sempre constants* i tenen el mateix valor numèric tant abans com després d'obrir la clau de pas. Si el valor numèric de cada quocient el denotem amb el símbol D , obtenim

$$\Delta S^{iguals} = k \left[(N_A + N_B) \ln D - N_A \ln D - N_B \ln D \right]$$

$$= k \left[(N_A + N_B) \ln D - (N_A + N_B) \ln D \right]$$

i, finalment,

$$\Delta S^{iguals} = 0.$$

En la demostració que hem fet a cada apartat ha estat clau començar a fer el desenvolupament a partir de la relació (III.9.1). Hom podria pensar que és lícit emprar la recepta deduïda a l'exercici 1: si els dos gasos ideals s'expansionen independentment, les variacions d'entropia individuals són

$$\Delta S = -NR \ln \frac{P_d}{P_a} = NR \ln \frac{V_d}{V_a}$$

on emprem notacions evidents per els pressions i volums d'abans i després de l'expansió isoterma. Per simplificar suposarem ara que els volums d'ambdues cambres són iguals ($V_A = V_B$) i que hi ha el mateix nombre de mols a cada banda: $N_A = N_B$. Si els dos volums són iguals, en expansionar-se els gasos, cadascun ocuparà un volum doble: $V_d = 2V_a$. La variació d'entropia molar de cada gas serà $\Delta S_A = \Delta S_B = R \ln 2$ i la variació total esdevé $\Delta S = 2R \ln 2$.

Veiem que aquest resultat no depèn de la naturalesa dels gasos (només cal que siguin diferents entre ells) però sí de la seva composició.

El que acabem de fer és correcte però *només pel cas del tractament de gasos diferents*. La clau la trobem en la derivació de la fórmula de l'exercici 2: a la fórmula (III.9.1) apareix un quocient de volum dividit per nombre de partícules. En la obtenció de la fórmula de l'exercici 2 aquests quocients es divideixen i el nombre de partícules se simplifica perquè cada gas en manté fix el seu número al llarg de tota l'expansió. És clar que això només passa quan tractem amb gasos diferents. No podem fer el mateix tipus de raonament si efectuem la mescla de dos gasos idèntics. En aquest darrer cas, a la situació final cal comptabilitzar totes les partícules en un mateix sac.

És una enganyifa visual pensar que podem aplicar la mateixa fórmula derivada a l'exercici 2 tant per la mescla de gasos iguals com diferents. En aquest supòsit la variació d'entropia sempre seria positiva i entrariem en conflicte en el cas de la mescla de gasos idèntics (paradoxa de Gibbs). Llavors l'entropia del gas dependria de la seva història! És més, podríem pensar que un mateix gas està dividit en un nombre (eventualment finit però molt gran) de compartiments ficticis. Llavors, en anar retirant les restriccions compartimentals, l'entropia aniria augmentant... tant com es volgués atès que el nombre de particions és arbitrari. En aquest supòsit hauríem de concloure que l'entropia és infinita i no existeix com a funció d'estat termodinàmica.

És interessant veure que el terme N del denominador de la fórmula (III.9.1) és el responsable de molts dels aspectes que ara discutim. Aquest terme prové de la fórmula (III.8.14) per l'entropia d'un sistema de partícules no localitzades. Alhora, aquella expressió es va obtenir emprant l'aproximació d'Stirling a un terme divisor igual a $N!$. Així doncs, els resultats que hem discutit en aquest apartat provenen de fer un bon recompte quan es tracten partícules no localitzades. En un principi, en derivar el formalisme de la Termodinàmica Estadística, això no es va fer i es varen obtenir resultats paradoxals com els exposats més amunt. Gibbs va ser qui els va proposar i és per això que la paradoxa plantejada porta el seu nom.

La paradoxa es pot interpretar al revés: pensem en el procés invers de tornar a posar una barrera que separi la mescla en dos parts, ubicant un gas a cada costat. És evident que si els gasos són idèntics aquest procés és immediat. Si els gasos són diferents, però, el procés requereix la intervenció d'un agent extern¹ que sigui capaç de destriar les molècules de cada tipus. Els dos gasos no tornen a les cavitats originals per sí sols. L'entropia de mescla ens informa d'aquesta impossibilitat.

La paradoxa també es pot plantejar dient que l'experiència ens suggereix que com més semblants siguin els dos gasos que barregem, menor hauria de ser

¹ Recordant el conegut dimoni de Maxwell, potser podríem argumentar que Gibbs també el necessitava a ell o a un seu parent.

l'entropia d'interdifusió i que aquesta hauria de tendir a zero en el moment que els dos gasos fossin idèntics. Realment, això no és així perquè no hi ha aquest factor de continuïtat, sinó que acabem de veure com es dona una mena de "discontinuitat experimental". La paradoxa va ser resolta per Bridgman: experimentalment podem reconèixer si els dos gasos són diferents, tot i que aquest reconeixement es fa més difícil com més semblants siguin els gasos (recordar el cas dels isòtops). Però en el moment que els gasos són el mateix, apareix una "discontinuitat instrumental" en el sentit que no hi ha operació instrumental que els permeti distingir. És per això que cal esperar també una discontinuitat matemàtica a la funció entropia, tal i com succeeix.

4. En relació al problema anterior i pel tractament de la mescla de gasos idèntics, aparentment es presenta un altre conflicte: segons el problema 10 de la secció anterior, el nombre de microestats que presenta un gas és proporcional al volum que aquest ocupa. Sembla que en fer la mescla de gasos idèntics, cadascun d'ells disposi de més volum. Llavors podríem concloure que cada "meitat" o "part" del gas provoca un increment del pes estadístic w ... i segons la fórmula de Boltzmann l'entropia hauria d'augmentar. Aquest argument està relacionat amb el fet que, en el cas de la mescla de dos gasos idèntics, sempre podríem dir que hi ha "més ordre" si es mantenen les dues parts del gas separades en comparació a deixar que es barregin lliurement. Aparentment, en treure la clau de pas, el "desordre" del sistema ha augmentat i, en conseqüència, sembla que ja podríem afirmar que l'entropia també. Resoldre aquest conflicte.

En el fons, el raonament que farem aquí conté algunes de les idees que ja s'han comentat en el problema anterior. Però aquí el problema es mira des d'una altra òptica.

És cert que el nombre d'estats assolibles per part d'una partícula d'un gas ideal és proporcional al volum que ocupa. Però podem filar més prim. Fixem-nos en la fórmula (III.9.1), reescrivim-la i comparem-la amb la de Boltzmann:

$$S = k \ln \left(\frac{e^{\frac{5}{2}} V}{\Lambda^3 N} \right)^N = k \ln w .$$

Veiem que d'aquí es desprèn que el pes estadístic per partícula és igual a:

$$\omega = \frac{e^{\frac{5}{2}} V}{\Lambda^3 N}$$

(el pes estadístic del gas és $w = \omega^N$). La constant de proporcionalitat de la que parlàvem més amunt depèn de forma inversa respecte al nombre total de

partícules que formen el gas. De fet, hauríem de dir que el nombre d'estats assolibles per partícula és proporcional a l'invers de la concentració (densitat) del gas. Hem d'entendre el quocient $D=V/N$ com un indicador del *volum mitjà* de què disposa cada partícula. Llavors

$$\omega = \frac{e^{\frac{5}{2}}}{\Lambda^3} D$$

i aquí trobem la resposta a la pregunta plantejada: en fer mescles de gasos iguals, *aquest volum mitjà roman constant*, i per això no hi ha canvi en el valor de l'entropia. I això no passa en fer mescles de gasos diferents atès que llavors la relació (III.9.1) s'aplica a cada tipus de molècula per separat. En conseqüència, el volum mitjà ocupat per cada molècula augmenta i és per això que també ho fa l'entropia del sistema.

Així doncs, acabem de veure com la idea *heurística* que l'entropia aporta informació sobre l'ordre del sistema no es pot aplicar de forma estricta en alguns casos. L'entropia és quelcom més subtil que això.

5. L'entropia del nitrogen, segons la tercera llei de la Termodinàmica, val $191'49 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$, a 1 atm i 298 K. Calcular l'entropia translacional del N_2 estadísticament i comparar-la amb el valor anterior.

La massa d'una de les molècules del gas és de $4.65 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$, la longitud d'ona termal val $\Lambda = 1.91 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ i llavors l'entropia translacional és

$$S_t = R \ln \frac{e^{\frac{5}{2}} kT}{\Lambda^3 P} = R \ln 7.091 \cdot 10^7 = 150.2 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}.$$

Aquest valor numèric és menor que l'experimental pel fet que el darrer contempla les contribucions de les entropies rotacional, vibracional i electrònica.

III.10 L'energia lliure de Helmholtz

Una definició termodinàmica de l'energia lliure de Helmholtz¹ és

$$A = U - TS .$$

Arran d'aquesta fórmula es desprèn el significat del seu nom: una part de l'energia total del sistema, U , no es pot aprofitar (no es útil) perquè està reservada al terme entròpic TS . La resta és l'energia lliure disponible. Es demostra que l'increment de A es correspon amb el màxim treball total que un sistema pot fer en contacte amb una font de calor a temperatura T constant. És per això que a la funció A també se l'anomena a vegades funció treball (en alemany, "Arbeit", d'on en prové la seva sigla).

L'aplicació de la fórmula general per a l'entropia (III.8.12) dona directament:

$$A = -kT \ln Q . \tag{III.10.1}$$

Aquesta relació tan simple permet escriure la funció de partició canònica com

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

Si comparem aquest resultat amb l'expressió general d'una funció de partició,

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

veiem com l'energia lliure de Helmholtz actua realment com una mena de mitjana de totes les energies dels estats dels membres del col·lectiu canònic. Aquesta mitjana a la que ens referim té una estructura especial: és capaç de reduir a un sol terme, també exponencial, el sumatori que apareix a la definició general de la funció de partició. No ens ha d'estranyar que l'energia lliure de Helmholtz es comporti d'una forma tan especial en el col·lectiu canònic: els paràmetres propis del col·lectiu (T, V, N) són precisament les variables "naturals" (apèndix H) d'aquesta funció d'estat termodinàmica i és per això que hi ha una relació directa entre ella i la funció de partició canònica.

La relació (III.10.1), aplicada a sistemes de partícules distingibles o indistingibles, adopta les dues formes respectives següents:

$$A = -kT \ln q^N = -NkT \ln q$$

¹ Magnitud introduïda per Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz el 1882.

i

$$A = -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -kT(N \ln q - \ln N!) = -kT(N \ln q - N \ln N + N).$$

La relació (III.10.1) és remarcable en un altre sentit; el que fa referència al fet que la Termodinàmica Estadística estableix la relació entre el món microscòpic i el macroscòpic. El terme de la dreta depèn de les energies mecanoquàntiques $E_i(N, V)$, mentre que el de l'esquerra és una funció termodinàmica clàssica mesurable i associada a un sistema macroscòpic. Definitivament, les propietats termodinàmiques es poden calcular a partir de les quàntiques (exercici 1). Veiem que les relacions generals que ens aporta la Termodinàmica Estadística no són excessivament complicades. En general, en estudiar sistemes termodinàmics específics, una o altra funció d'estat (la que les seves variables naturals es corresponguin amb les del col·lectiu estudiat) adopta una forma matemàtica immediata i molt tractable.

Per altra part, a l'apèndix H es fa un petit comentari en relació a l'anomenada *representació entròpica* de la termodinàmica. En aquest context, es definien altres funcions d'estat. Una d'especialment interessant en el context del tractament del col·lectiu canònic és l'anomenada **funció de Massieu**. La seva definició és

$$J = S - \frac{U}{T} = \frac{-A}{T} = k \ln Q.$$

Atesa la senzillesa d'aquesta expressió, veiem que aquesta funció ens proveeix un lligam encara més directa amb els paràmetres del col·lectiu. A l'exercici III.8.12 aquesta funció va aparèixer de forma espontània com la responsable del comportament a altes temperatures de l'entropia. Pel que s'ha dit en iniciar aquesta secció, aquest terme està directament relacionat amb la capacitat de produir un treball útil i màxim per part del sistema.

Finalment, i a la vista de les expressions matemàtiques donades en aquesta secció, podem afirmar que la funció $\ln Q$ no és res més que una funció termodinàmica que es pot mesurar experimentalment. Si ara fem un tomb retrospectiu al llarg de les seccions d'aquesta tercera part del llibre, ens convencem del fet que aquesta funció termodinàmica és fonamental: a partir d'ella n'hem derivat moltes altres (ben cert que més conegudes) d'una forma immediata, emprant relacions molt simples.

Exercicis de la secció III.10

1. Derivar l'expressió de la pressió d'un sistema termodinàmic a partir de la seva relació amb l'energia lliure de Helmholtz:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{N,T} . \quad (\text{III.10.2})$$

A partir de la relació (III.10.1) de forma immediata s'obté

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{III.10.3})$$

que ja ens és una relació coneguda des de la secció III.5 i aplicable a qualsevol sistema, tant a gasos ideals o reals com a fases condensades. Així, la relació (III.10.2) és l'equació general a partir de la qual es poden trobar les **equacions d'estat** d'un sistema termodinàmic. De fet, emprant la relació (III.10.3) a la secció III.6 ja vàrem obtenir l'equació d'estat del gas ideal.

2. Derivar l'expressió de l'entropia d'un sistema termodinàmic a partir de la definició (III.1.7) i de la relació amb l'energia lliure de Helmholtz següent:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} . \quad (\text{III.10.4})$$

La relació anterior es fa evident atesa la definició $A=U-TS$ i al fet que U depèn de T i de N , les variables que es mantenen constants en efectuar la derivació. L'expressió de l'enunciat, juntament amb la (III.10.1) permeten escriure:

$$S = k \left(\frac{\partial (T \ln Q)}{\partial T} \right)_{N,V}$$

i derivant el producte $T \ln Q$ en resulta

$$S = k \left[\ln Q + T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} \right] .$$

Del resultat exposat a la relació (III.1.7) en sorgeix que,

$$S = k \left[\ln Q + T \left(\frac{U}{kT^2} \right) \right]$$

i simplificant i ordenant:

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q,$$

que és l'expressió general (III.8.12).

3. Calcular el valor de l'energia lliure de Helmholtz d'un gas ideal monoatòmic. Aplicar la definició de S en termes de derivades (veure el problema anterior) i retrobar l'expressió de Sackur-Tetrode.

Emprant (II.4.9) i (II.4.10) veiem que la funció de partició canònica per un gas ideal monoatòmic és

$$Q = \frac{\left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right]^N}{N!}.$$

Llavors calculem

$$\ln Q = N \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] - \ln N!,$$

que aplicant l'aproximació d'Stirling és

$$\ln Q = N \ln \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] - N(\ln N - 1) = N \ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right],$$

on hem emprat que $1 = \ln e$. Ara, de la relació (III.10.1) en sorgeix

$$A = -NkT \ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right]$$

i es calcula l'entropia amb l'ajut de l'expressió del problema anterior:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{N,V} = Nk \left(\frac{\partial}{\partial T} \left\{ T \ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \right)_{N,V}.$$

És a dir,

$$S = Nk \left(\left(\frac{\partial T}{\partial T} \right) \left\{ \ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} + \left(T \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln T^{\frac{3}{2}} + \ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mk)^{\frac{3}{2}} \right] \right\} \right) \right)_{N,V}$$

on hem agrupat en un terme les constants i les variables que estan fixades. El càlcul de la derivada ens proporciona el resultat:

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + T \frac{\partial \ln T^{\frac{3}{2}}}{\partial T} \right) \\ &= Nk \left(\ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} T \frac{\partial \ln T}{\partial T} \right) \end{aligned}$$

i

$$\begin{aligned} S &= Nk \left(\ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} T \frac{1}{T} \right) \\ &= Nk \left(\ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + \frac{3}{2} \right) = Nk \left(\ln \left[\frac{Ve}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] + \ln e^{\frac{3}{2}} \right). \end{aligned}$$

Aquí hem emprat que, en general, $a = \ln e^a$. Així

$$S = Nk \ln \left[\frac{Ve^{\frac{5}{2}}}{Nh^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right].$$

Si se substitueix la definició (II.4.7) de la longitud d'ona termal s'arriba a l'expressió (III.9.1).

4. Considerar un col·lectiu canònic. A partir d'ell se'n pot construir un d'isolat considerant només els membres que comparteixin un valor comú d'energia E_i . El valor comú de l'energia s'identifica amb el de l'energia interna de cada membre U . Demostrar que a partir de la definició de la funció de partició (ara microcanònica), la relació (III.10.1) i la definició $A=U-TS$, es pot obtenir la fórmula de Boltzmann.

La funció de partició es calcularà en termes del número de membres, \mathcal{W} , que s'han retirat del col·lectiu original:

$$Q = \sum_{i=1}^W e^{\frac{-E_i}{kT}} = \sum_{i=1}^W e^{\frac{-U}{kT}} = W e^{\frac{-U}{kT}}.$$

De la relació (III.10.1) s'obté $A = -kT \ln Q = -kT \left(\ln W - \frac{U}{kT} \right)$ i, atesa la definició de la funció A , podem escriure

$$U - TS = -kT \left(\ln W - \frac{U}{kT} \right),$$

d'on aïllem la relació de Boltzmann: $S = k \ln W$.

Així, l'entropia del col·lectiu augmenta amb el nombre dels seus membres. En aquesta descripció, aquest nombre s'identifica amb el pes estadístic.

5. Comprovar la validesa de la relació termodinàmica general

$$U = \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right)_{N,V} = - \left(\frac{\partial J}{\partial(1/T)} \right)_{N,V} \text{ en el marc de la Termodinàmica Estadística.}$$

De la relació (III.10.1) o de la definició de la funció de Massieu, obtenim per substitució,

$$U = - \left(\frac{\partial(k \ln Q)}{\partial(1/T)} \right)_{N,V}$$

i emprant la relació $d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-1}{T^2} dT$, trobem

$$U = - \left(\frac{\partial(k \ln Q)}{\frac{-1}{T^2} \partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial(\ln Q)}{\partial T} \right)_{N,V},$$

que coincideix amb la relació *general* de la Termodinàmica Estadística (III.1.7).

6. ¿Com s'expressa de forma general l'equació d'estat d'un sistema termodinàmic en termes de la funció de Massieu? I l'energia interna?

De la relació (III.10.3) i pensant que k és una constant numèrica, s'obté ràpidament

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} = T \left(\frac{\partial (k \ln Q)}{\partial V} \right)_{N,T} = T \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

Pel que respecta a l'energia interna, a partir de (III.1.7) veiem que

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = T^2 \left(\frac{\partial (k \ln Q)}{\partial T} \right)_{N,V} = T^2 \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{N,V}.$$

7. Pot semblar sorprenent que la funció de partició es pugui calcular a través de l'expressió $Q = e^{-\beta A}$, és a dir, sense resoldre l'equació d'Schrödinger i sense conèixer l'espectre energètic (el conjunt de valors $\{E_i\}$) del sistema termodinàmic. Se sap que

- 1) Donat un operador \hat{O} , la seva representació matricial en termes d'una base formada pels seus vectors propis $\{|i\rangle\}$ és la matriu diagonal amb elements $\langle i | \hat{O} | i \rangle$.
- 2) La traça d'una matriu és la suma dels seus elements diagonals.
- 3) La traça d'una matriu és invariant respecte d'un canvi de base (d'una transformació de semblança).

Amb aquests coneixements, demostrar que l'expressió $Q = \sum_i e^{-\beta E_i}$ es correspon amb la traça d'una matriu que és representació matricial d'un operador. Vist això, dir perquè no cal resoldre directament l'equació d'Schrödinger per calcular Q .

Atès que l'operador que té com a valors propis les energies és el hamiltonià, podem escriure

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} = \sum_i \langle i | e^{-\beta \hat{H}} | i \rangle.$$

Així, Q és la traça de la representació matricial de l'operador $\hat{O} = e^{-\beta \hat{H}}$. En ser aquest valor invariant respecte a la base de representació que es fa servir, podem calcular Q emprant qualsevol base i no cal resoldre de forma explícita l'equació d'Schrödinger.

Les expressions en termes de traces es poden generalitzar. Per exemple, atès que l'energia del sistema és

$$U = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}} = \frac{\sum_i \langle i | \hat{H} e^{-\beta \hat{H}} | i \rangle}{\sum_i \langle i | e^{-\beta \hat{H}} | i \rangle},$$

ho podem expressar com

$$U = \frac{\text{Tr}(\hat{H} e^{-\beta \hat{H}})}{\text{Tr}(e^{-\beta \hat{H}})},$$

on el símbol $\text{Tr}(\hat{O})$ indica la traça de la representació matricial d'un operador \hat{O} .

8. Considerar un sistema termodinàmic format per diferents tipus de molècules, B , C , ... tal que la seva funció de partició canònica és del tipus $Q = Q_B Q_C \dots$, per exemple una mescla cristal·lina. Demostrar que l'energia lliure de Helmholtz (així com també altres funcions termodinàmiques) és additiva al llarg de cada tipus de component.

La demostració és immediata, atès que la funció rellevant aquí és el logaritme de Q : $\ln Q = \ln Q_B + \ln Q_C + \dots$ i, en considerar la definició genèrica (III.10.1), s'obté immediatament que $A = A_B + A_C + \dots$

9. Calcular quina és l'energia lliure de Helmholtz per un mol de gas H^{35}Cl que es troba a 25°C i a 1 atm de pressió. Ignorar les contribucions electrònica i nuclears. La temperatura característica rotacional és de 15.013 K (Taula II.5.1) i la vibracional de 4151 K (Taula II.6.1).

A partir de (III.10.1) obtenim

$$\begin{aligned} A &= -kT \ln \frac{q^N}{N!} = -kT (\ln q^N - \ln N!) \\ &= -kT (N \ln q - N \ln N + N) = NkT (\ln N - 1 - \ln q), \end{aligned}$$

on hem considerat que el sistema està format per molècules indistingibles no localitzades i hem aplicat l'aproximació d'Stirling. Per un mol de molècules escrivim

$$A = RT (\ln N_A - 1 - \ln q),$$

amb la qual cosa només ens cal conèixer el valor de la funció de partició molecular. En negligir les contribucions electrònica i nuclears cal considerar que

$$q = q_t q_r q_v$$

El producte dels tres termes és

$$q = \left[\frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}} \right] \left[\frac{T}{\sigma \theta_r} \right] \left[\frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{T}}} \right],$$

el qual s'obté en aplicar les relacions (II.4.9), (II.6.4) i l'expressió clàssica de la funció de partició rotacional donada a la secció II.5.

A efectes de substitució numèrica hem de considerar que

- La temperatura és de $T=298\text{K}$.
- El volum V es pot substituir per $RT/P = 24.4$ litres = 0.0244 m^3 .
- La massa molecular és de $m = 36 \text{ uma} = 5.98 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$.
- El número de simetria val $\sigma=1$ (molècula diatòmica heteronuclear).

Per tant, $q = 5.11 \cdot 10^{30} \times 19.85 \times 1.000 = 1.013 \cdot 10^{32}$ i, finalment,

$$A = -49.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Aquest resultat depèn de l'origen de mesura que s'ha pres en considerar la funció de partició vibracional.

III.11 L'energia lliure de Gibbs

Una de les definicions de l'energia lliure de Gibbs¹ és

$$G = H - TS. \quad (\text{III.11.1})$$

En relació als comentaris de la secció precedent referits a la nomenclatura de la funció A , aquí es pot dir quelcom semblant: a aquesta funció també se l'anomena entalpia lliure. Igual que en altres casos, el zero absolut d'aquesta funció ens és desconegut i, de fet, en escriure G també ens estem referint a un terme que en altres llocs de la bibliografia s'escriu com $G-G(0)$. Val a dir que, en aquest cas, la incertesa respecta a la posició d'aquest origen és deguda a la contribució de l'entalpia, H , perquè les altres dues funcions T i S tenen orígens absoluts coneguts basats en els conceptes de la temperatura absoluta termodinàmica i el tercer principi, respectivament. Aquest biaix de les dades no és rellevant si el que interessa mesurar són increments de la funció G .

L'energia lliure de Gibbs és la magnitud germana de l'energia lliure de Helmholtz, però la primera és especialment rellevant en processos a pressió i temperatura constants, mentre que la segona juga un paper anàleg en l'estudi de processos a volum i temperatura constants (apèndix H). De les expressions $H=U+PV$ i de (III.5.4) s'obté (problema 1):

$$H = U + k T V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \quad (\text{III.11.2})$$

i, juntament amb la forma general de l'entropia (III.8.12), trobem

$$G = k T \left[V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} - \ln Q \right]. \quad (\text{III.11.3})$$

El darrer terme $\ln Q$ d'aquesta expressió (el terme que prové de l'entropia) és el causant de fet que aquesta expressió presenti formes finals diferents en funció de si s'aplica a sistemes de partícules distingibles o indistingibles. Per partícules distingibles $Q=q^N$ i, per tant,

$$G = NkT \left[V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} - \ln q \right]$$

¹ J. W. Gibbs va introduir aquesta funció el 1873 esperonat per la necessitat de descriure processos en equilibri a temperatura i pressió constants. Aquests tipus de processos són uns dels més comuns en química.

mentre que per indistingibles caldrà aplicar $Q=q^N/N!$ i llavors, tot emprant l'aproximació d'Stirling, arribem a la relació

$$G = NkT \left[V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} - \ln q + \ln N - 1 \right].$$

A la secció anterior s'ha definit la funció de Masseiu. L'expressió homòloga però ara relacionada amb l'entalpia lliure de Gibbs s'anomena **funció de Planck**:

$$Y = S - \frac{U}{T} - \frac{PV}{T} = \frac{-G}{T}.$$

Aquesta funció també es defineix de forma natural en el context de la representació entròpica de la termodinàmica.

En base a la relació (III.11.3) és immediat veure que

$$\begin{aligned} Y &= k \left[\ln Q - V \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} \right] \\ &= \left[k \ln Q - V \left(\frac{\partial (k \ln Q)}{\partial V} \right)_{N,T} \right] = \left[J - V \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{N,T} \right]. \end{aligned}$$

Exercicis de la secció III.11

1. Comprovar que es compleix $G=A+PV$ i deduir l'expressió general per a l'energia lliure de Gibbs (III.11.3).

Amb les definicions $H=U+PV$ i $A=U-TS$ i partint de $G=H-TS$ es té

$$G = H - TS = (U+PV) - TS = (U-TS) + PV = A + PV.$$

Llavors, directament,

$$G = -kT \ln Q + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}.$$

2. Reproduir la deducció de la fórmula (III.11.3) a partir de les equacions (III.11.1), (III.11.2) i (III.8.12).

A partir de les equacions indicades a l'enunciat escrivim

$$G = H - TS = (U + PV) - TS = U + kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} - T \left(\frac{U}{T} + k \ln Q \right),$$

d'on, simplificant la funció energia interna, en queda

$$G = kTV \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T} - kT \ln Q.$$

3. Trobar quina és l'expressió de la funció termodinàmica G per un gas ideal monoatòmic. Donar també una expressió per l'energia lliure de Gibbs molar.

L'aplicació de l'equació d'estat dels gasos ideals ens porta a escriure

$$G = A + PV = -kT \ln Q + NkT = kT(N - \ln Q).$$

Però en ser la funció de partició canònica igual a $Q = \frac{q^N}{N!}$, en considerar l'aproximació d'Stirling s'obté

$$\ln Q = N \ln q - N(\ln N - 1).$$

Llavors

$$G = kT[N - N \ln q + N(\ln N - 1)] = NkT(-\ln q + \ln N) = NkT \ln \frac{N}{q},$$

o sia,

$$G = -NkT \ln \frac{q}{N},$$

Per un mol de gas $N=N_A$ i el valor molar és igual a

$$G_m = -N_A kT \ln \frac{q}{N_A} = -RT \ln \frac{q}{N_A}.$$

L'entalpia lliure molar de Gibbs juga un paper molt important en fisicoquímica. Ens defineix el **potencial químic**, μ , d'un component:

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{P,T}.$$

En podem veure la relació:

Per una *substància pura*, en ser $G_m=G/n$, llavors

$$\mu = \left(\frac{\partial (nG_m)}{\partial n} \right)_{P,T} = \left(\frac{\partial n}{\partial n} \right)_{P,T} G_m + n \left(\frac{\partial G_m}{\partial n} \right)_{P,T} = G_m + n \cdot 0 = G_m,$$

atès que l'entalpia lliure molar és una magnitud intensiva i, per tant, és constant respecte al nombre de mols. Així doncs, l'expressió que hem derivat més amunt ens defineix, en el marc de la Termodinàmica Estadística, el potencial químic d'un gas ideal:

$$\mu_{gas\ ideal}(P, T) = -RT \ln \frac{q}{N_A}.$$

Atesa la definició de la funció de partició translacional (II.4.9), és fàcil demostrar que aquest *potencial químic absolut ideal* es pot definir com

$$\mu_{gas\ ideal}(P, T) = RT \ln \frac{Ph^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}},$$

on P és la pressió del gas. Aquesta és l'expressió "natural" del potencial químic atès que és independent de la tria de la unitat de pressió.

En Termodinàmica Clàssica de l'Equilibri es defineix el potencial químic a partir d'una expressió diferencial que cal integrar. Això obliga a definir (de forma arbitrària) un *estat estàndard de referència* (també anomenat *estat tipus*). L'estat estàndard és aquell on, per una temperatura determinada, la pressió es fa igual a $P^0=1\text{bar}$. El potencial estàndard a aquella temperatura és el potencial μ^0 que el gas té en aquelles condicions. Així doncs, emprant l'equació precedent, es immediat veure que la diferència de potencials químics es fa igual a

$$\mu_{\text{gas ideal}} - \mu_{\text{gas ideal}}^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} .$$

Estrictament parlant, en Termodinàmica Estadística no caldria definir l'estat estàndard del gas ideal, perquè acabem de veure que disposem d'una expressió pel *potencial químic absolut*. Tot i això, podríem escriure el potencial del gas ideal com

$$\mu_{\text{gas ideal}}(P, T) = RT \ln \underbrace{\frac{h^3}{(2\pi m)^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{5}{2}}}}_{\mu_{\text{gas ideal}}^0} + RT \ln P ,$$

i definir el primer terme com el potencial estàndard. En aquest context, però, cal tenir present que els termes que es troben en el logaritme no són adimensionals i, per tant, cal tenir cura en triar termes expressats en les mateixes unitats.

Les definicions prèvies generaven dificultats experimentals en el moment de tractar els gasos reals. És per això que, el 1901, Gilbert Newton Lewis va proposar l'ús d'una funció arbitrària que portés a la mateixa expressió en el càlcul de les variacions del potencial químic d'un gas real. El que es va fer va ser substituir a l'expressió dels gasos ideals la pressió parcial del gas per una *pressió efectiva* que s'anomena *fugacitat*, *f*. Així, per un gas real, escrivim

$$\mu_{\text{real}} - \mu_{\text{real}}^0 = RT \ln \frac{f}{P^0} .$$

El concepte de potencial químic és crucial alhora d'entendre quines són les lleis que regulen l'establiment de l'equilibri termodinàmic en general i, en particular, l'equilibri químic o de fases. A tall d'exemple, podem veure un petit anàlisi de la relació que hi ha entre el potencial químic d'un gas i la seva tendència espontània a expandir-se:

Els sistemes evolucionen sempre de forma espontània (i de forma compatible amb els lligams del sistema) des d'estats termodinàmics d'alt potencial químic a d'altres de baix potencial. Ateses les expressions que acabem de veure, a temperatura constant, el potencial químic segueix la mateixa pauta de creixement o decreixement que la pressió del gas. Aquesta és una de les condicions que justifiquen l'expansió espontània d'un gas des de regions d'alta pressió a altres de més baixa pressió: el gas, en expandir-se, disminueix el seu potencial químic.

III.12 Equilibri químic. Constants d'equilibri

En aquesta secció, tractarem el concepte de l'equilibri químic des del punt de vista de la Termodinàmica Estadística. Veurem com és possible plantejar teòricament el càlcul de les constants termodinàmiques de l'equilibri químic fent ús de dades que provenen de l'espectroscòpia. Per tal de facilitar l'aprenentatge, abans de veure un tractament general primer estudiarem un equilibri químic senzill: la reacció de isomerització $A \leftrightarrow B$.

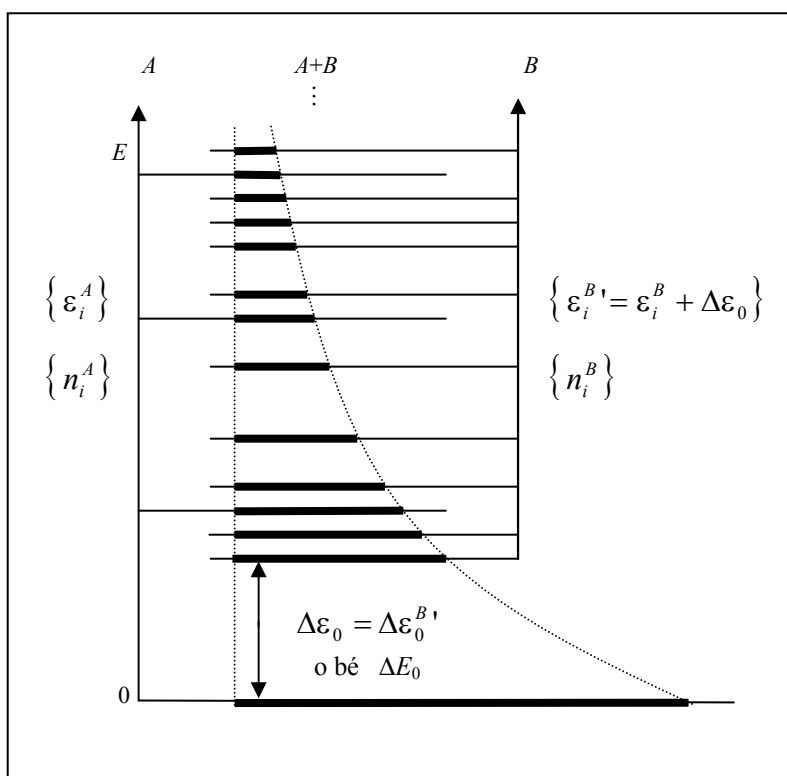


Figura III.12.1. Distribució dels estats quàntics de dues espècies químiques A i B que estan involucrades en un equilibri químic. Les longituds dels segments marcats en negreta són proporcionals a la població de cada nivell. S'ha suposat que els nivells no estan degenerats.

1. Estudi d'un cas particular

A la Figura III.12.1 s'han representat els diferents estats quàntics que presenten dues espècies químiques hipotètiques A i B . A la figura, l'escala vertical és energètica. Arbitràriament hem pres l'estat basal del sistema A com a origen de mesura de les energies. Es posa de manifest el fet que la distribució de nivells (que considerarem no degenerats) és notòriament diferent: l'espècie B presenta una densitat d'estats més gran.

La longitud dels segments marcats en negreta a la figura són proporcionals a les poblacions de cada estat. Aquest diagrama ens servirà per fer dos tipus de recomptes o estadístiques. En una considerarem quina és la distribució de la població en el conjunt global d'estats $A+B$. En condicions d'equilibri, aquesta distribució serà la de Boltzmann. Això s'ha representat a través de la corba (exponencial) que s'ha inserit en el centre de la figura. També aplicarem paral·lelament una segona estadística en tractar per separat les distribucions d'estats A i d'estats B . És clar que ambdós enfocos estan molt relacionats. La formulació matemàtica ens permetrà establir lligams entre ells.

Quan s'ha assolit l'equilibri, es disposa d'una distribució regular de les poblacions al llarg dels estats del sistema global $A+B$. Pel que respecte a l'estabilitat energètica, i atès el segon postulat de la Termodinàmica Estadística, per establir aquesta distribució només cal considerar l'energia de cada estat quàntic, prescindint de si aquest estat és del tipus A o del tipus B . Químicament però, aquesta distinció entre estats és rellevant: si una partícula del sistema es troba en un estat que està descrit per una funció d'ona del tipus A , l'anomenem "molècula del tipus A ", mentre que si l'estat ocupat es del tipus B , la partícula forma part de la substància B . I és clar que les molècules de tipus diferents tenen propietats físicoquímiques diferents. Així doncs, la segona estadística a la que fem referència més amunt té una justificació química. En aquesta es fa un recompte sobre les espècies de cada tipus i aquest recompte és el que permet definir la constant d'equilibri químic.

Podem plantejar quina és l'ocupació per a un estat i del sistema global $A+B$:

$$n_i = N p_i = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i}}{q}, \quad (\text{III.12.1})$$

on N és el nombre total de molècules, p_i és la probabilitat d'ocupació de l'estat i i ε_i és l'energia corresponent. És clar que aquestes energies també intervenen a la funció de partició, q , del sistema $A+B$:

$$q = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i}.$$

A l'equació (III.12.1), el terme n_i fa referència a la població d'un estat de tipus A o B . Ara, aquest conjunt d'estats el considerarem dividit en dues parts. En una comptabilitzem les poblacions dels estats A i en l'altre els del B . Això es fa a través dels nombres d'ocupació respectivament n_i^A i n_i^B :

$$n_i^A = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i^A}}{q} \quad \text{i} \quad n_i^B = N \frac{e^{-\beta \varepsilon_i^B}}{q},$$

on denotem les energies dels estats quàntics de tipus A com ε_i^A i, de moment, escrivim les dels estats B com ε_i^B . Es compleix una relació evident entre els conjunts de nombres d'ocupació de cada espècie respecte el conjunt global de nombres d'ocupació. El darrer és la unió dels altres dos: $\{n_i\} = \{n_i^A\} \cup \{n_i^B\}$, o bé, atès que es compleix que

$$N_A = \sum_i n_i^A \quad \text{i} \quad N_B = \sum_i n_i^B,$$

$$N = \sum_i n_i = \sum_i n_i^A + \sum_i n_i^B.$$

Així el nombre total de partícules és el mateix que la suma del de cada espècie¹:

$$N = N_A + N_B.$$

És clar que també es compleix la relació següent entre els conjunts d'energies de cada tipus d'estat:

$$\{\varepsilon_i\} = \{\varepsilon_i^A\} \cup \{\varepsilon_i^B\}. \quad (\text{III.12.2})$$

Per a cada espècie química s'ha establert la distribució de Boltzmann de forma independent a la resta d'estats. El nombre de molècules que es troben en cada forma química es pot comptabilitzar a través de la població dels estats pertanyents a aquella varietat. Podem escriure, doncs, que

$$N_A = \sum_i n_i^A = N \frac{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^A}}{q} \quad \text{i} \quad N_B = \sum_i n_i^B = N \frac{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^B}}{q}.$$

En aquestes dues equacions cal interpretar, de forma respectiva, que els quocients que apareixen són la probabilitats que una partícula es trobi en un estat de tipus A o B , i per tant, que sigui una molècula d'una o altra mena. Aquestes probabilitats les denotem de forma respectiva com:

¹ Evidentment, aquest resultat és depenent de l'estequiometria de la reacció estudiada. Per veure'n un altre exemple es recomana fer un cop d'ull al problema 13. Aquest tipus de resultat sempre és generalitzable.

$$p_A = \frac{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^A}}{q} \quad \text{i} \quad p_B = \frac{\sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^{B'}}}{q}.$$

Els sumatoris involucrats en el càlcul d'aquestes probabilitats són les funcions de partició moleculars de cada espècie química:

$$q_A = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^A} \quad \text{i} \quad q_B = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^{B'}}.$$

Així

$$N_A = N \frac{q_A}{q} \quad \text{i} \quad N_B = N \frac{q_B'}{q}.$$

Atès que hem considerat la partició del conjunt d'energies expressada a (III.12.2), la relació que ara es compleix és que la suma de les funcions de partició de cada espècie coincideix amb la global:

$$q_A + q_B' = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^A} + \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^{B'}} = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = q.$$

Hem de tenir en compte que prenem com a origen d'energies la de l'estat basal del sistema A . Això vol dir que la funció de partició q_B' no és la mateixa que calcularíem per l'espècie B si aquesta es tractés individualment. En aquest darrer cas, i tal i com és habitual, prendriem normalment l'estat basal de l'espècie B com a zero d'energies. Ja sabem, però, que calcular aquesta funció de partició respecte a un o altre origen només afecta en una constant multiplicativa (exercici II.1.2). Si considerem l'efecte d'aquest desplaçament energètic veiem, segons el representat a la Figura III.12.1, que les energies etiquetades $\varepsilon_i^{B'}$ es poden recalculer en funció del nou origen d'energies:

$$\varepsilon_i^{B'} = \varepsilon_i^B + \Delta \varepsilon_0,$$

on ara els termes energètics ε_i^B es comptabilitzen prenent com a origen el nivell basal de l'espècie B . De fet, el valor numèric de $\Delta \varepsilon_0$ coincideix amb el de $\varepsilon_0^{B'}$, l'energia de l'estat basal de les molècules de tipus B quan es pren com a origen de mesura energètica a l'estat fonamental de les molècules de tipus A :

$$\Delta \varepsilon_0 = \varepsilon_0^B - \varepsilon_0^A = \varepsilon_0^{B'}.$$

Podem establir ara la relació que hi ha entre les dues funcions de partició que considerem per l'espècie B :

$$q_B' = \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^{B'}} = \sum_i e^{-\beta(\varepsilon_i^B + \Delta \varepsilon_0)} = e^{-\beta \Delta \varepsilon_0} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i^B} = e^{-\beta \Delta \varepsilon_0} q_B,$$

on ara la funció de partició q_B ja es calcula en base al corresponent estat basal. En conseqüència, podem reescriure la població global de molècules del tipus B com

$$N_B = N \frac{q_B'}{q} = N \frac{q_B}{q} e^{-\beta \Delta \varepsilon_0},$$

on emprem la funció de partició molecular del compost B escalada amb el factor corrector exponencial. Aquest factor té un efecte modulador i estableix la població de partícules B en relació a les de A .

Definim una **constant d'equilibri química** per a la reacció $A \rightleftharpoons B$ com el quocient entre el nombre de partícules que ocupen un o altre tipus d'estats:

$$K(V, T) = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A} e^{\frac{-\Delta \varepsilon_0}{kT}}.$$

Aquesta constant és adimensional i és funció del volum i la temperatura del sistema perquè aquestes variables juguen el seu paper en els termes exponencial i en les funcions de partició. Aquesta darrera expressió la podem escriure en termes d'energies molars. Només cal canviar la constant $\beta=1/kT$ per $1/RT$ i expressar l'energia per partícula $\Delta \varepsilon_0$ en unitats d'energia per mol, ΔE_0 :

$$\frac{\Delta \varepsilon_0}{kT} = \frac{\Delta E_0}{kT} \frac{N_A}{N_A} = \frac{N_A \Delta E_0}{(N_A k)T} = \frac{\Delta E_0}{RT}$$

i

$$K(V, T) = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B}{q_A} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}. \quad (\text{III.12.3})$$

Ja vàrem aplicar aquesta relació per a l'equilibri entre l'orto i el para-hidrogen (problema II.9.3). Allà el terme ΔE_0 era zero perquè es considerava que les molècules del tipus A i B tenien (pràcticament) el mateix estat basal. En aquell moment, en el còmput de les funcions de partició molecular, només hi havia diferències pel que respectava a les contribucions nuclear i rotacional.

Atès que en aquest text tractem preferentment els sistemes ideals gasosos, seria convenient obtenir una constant d'equilibri en termes de pressions parcials de cada gas. Ara en deduirem la seva expressió. La via més ràpida que tenim a l'abast consisteix en expressar primer la constant d'equilibri en termes de quocients de concentracions.

Sabem que la funció de partició molecular és un producte d'altres funcions de partició (secció II.3). Un dels factors que intervenen és la funció de partició translacional, la qual és la única que depèn del volum del sistema. Això ens indueix a reescriure la constant d'equilibri (III.12.3) en la que es dóna en termes de quocients entre concentracions²:

$$K_c(T) = \frac{c_B}{c_A} = \frac{(N_B/V)}{(N_A/V)} = \frac{q_B/V}{q_A/V} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}},$$

on hem posat de manifest la dependència exclusiva de la constant amb la temperatura. No hem simplificat els volums per tal de poder comparar aquesta expressió amb la fórmula general que descobrirem més avall.

De l'equació d'estat d'un gas ideal sabem que se satisfà la relació $N/V=P/kT$, i això ens permet escriure la constant d'equilibri anterior en funció de les pressions parcials de cada gas³:

$$K_p(T) = \frac{P_B}{P_A} = \frac{kT}{kT} \frac{q_B/V}{q_A/V} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}. \quad (\text{III.12.4})$$

Aquí tampoc hem simplificat cap terme numèric per la mateixa raó donada més amunt. En comparar les dues últimes equacions podríem pensar que es compleix la igualtat $K_p=K_c$. Però això no és així en general. Veurem més endavant que aquí se satisfà com a conseqüència de l'estequiometria específica de la reacció que estudiem.

A la vista de l'expressió obtinguda per a la constant d'equilibri K_p (III.12.4), i ajudant-nos de la representació gràfica que s'ha fet dels estats energètics a la Figura III.12.1, podem retrobar alguns resultats qualitius ja coneguts en Termodinàmica clàssica de l'equilibri:

- 1) Quan la diferència energètica entre els dos estats basals, ΔE_0 , és gran, la reacció $A \rightarrow B$ és fortament endotèrmica. La part exponencial de (III.12.4) predomina i la constant d'equilibri $K_p \rightarrow 0$:

$$\lim_{\Delta E_0 \rightarrow \infty} K_p(T) = \lim_{\Delta E_0 \rightarrow \infty} \frac{q_B/V}{q_A/V} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}} = \frac{q_B/V}{q_A/V} \lim_{\Delta E_0 \rightarrow \infty} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}} = \frac{q_B/V}{q_A/V} 0 = 0.$$

² Estrictament, aquestes concentracions c_i , són adimensionals atès que totes elles estan dividides per una concentració estàndard o de referència, $c^0=1M$. Així, quan escrivim c_A o c_B , en realitat fem referència al quocient c_A/c^0 o c_B/c^0 . D'aquesta manera, la constant d'equilibri termodinàmica sempre és adimensional.

³ De manera similar a com s'ha fet abans amb les concentracions, en realitat quan escrivim una pressió parcial P_i , en realitat fem referència al quocient adimensional P_i/P^0 , on la pressió estàndard de referència és $P^0=1bar$. De nou, així s'assegura que la constant d'equilibri sigui adimensional.

En aquest cas diem que l'equilibri $A \rightleftharpoons B$ està desplaçat cap a l'esquerra perquè l'accés als estats B està impedit energèticament.

- 2) A baixes temperatures, si $\Delta E_0 > 0$, de nou $K_P \rightarrow 0$, atès que el terme $\frac{-\Delta E_0}{kT}$ tendeix a infinit. En aquest cas podem interpretar que, a despit de l'estructura organitzativa dels estats, la separació efectiva (secció II.1) entre ells es fa molt gran i, en particular, també es fa gran la separació entre els dos estats de punt zero. Aquí veiem també l'efecte modulador que té la temperatura en les constants d'equilibri; és el mateix que es veia en interpretar el significat de la funció de partició a la secció II.1.
- 3) Si la separació energètica ΔE_0 és petita però positiva (reacció lleugerament endotèrmica) i si la temperatura és prou elevada, pot donar-se el cas en que $K_P > 1$. Llavors l'espècie B serà la predominant. Perquè això succeeixi caldrà però, que B presenti una *densitat d'estats més gran* en comparació a la de A . Això voldrà dir que l'espècie B tindrà més estats accessibles, malgrat que l'estat basal de A estigui per sota de tots els altres i sigui, de forma individual, el més accessible i poblat de tots.
- 4) A temperatures elevades es modula i redueix la separació energètica efectiva entre estats. En el límit, quan les temperatures es facin molt grans, s'iguali la seva accessibilitat. La constant d'equilibri tendirà a igualar-se amb el quocient del nombre d'estats:

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow \infty} K_P(T) &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{q_B / V}{q_A / V} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{q_B / V}{q_A / V} \lim_{T \rightarrow \infty} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}} \\ &= \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{q_B / V}{q_A / V} e^0 = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{q_B / V}{q_A / V}. \end{aligned}$$

En aquest cas, el valor de la constant d'equilibri estarà regulat per la densitat dels estats accessibles (quocient entre funcions de partició): l'espècie predominant serà aquella que en presenti una major densitat. En relació amb l'exemple de la Figura III.12.1, podem afirmar que, en aquestes condicions, $K_P > 1$ i l'espècie B serà la predominant.

- 5) Finalment, podem fer un comentari qualitatiu respecte als processos catalitzats. Pot donar-se el cas que una reacció química es dugui a terme molt lentament. Això està associat a la poca accessibilitat que tenen els productes en relació als reactius. El fet d'introduir un catalitzador adequat permet que la reacció segueixi un camí alternatiu de tal manera que els estats quàntics dels productes esdevenen més accessibles. És per això que moltes reaccions es duen a terme emprant catalitzadors. Els catalitzadors actuen com a vehicles en el procés cinètic químic de transformació de les espècies reactius cap als productes. Una vegada s'ha consumat la reacció o s'ha assolit l'equilibri, la situació final és la mateixa que s'hauria aconseguit

per la via impedita o lenta si s'hagués deixat passar prou temps. Així doncs, la constant d'equilibri no s'ha modificat en el procés catalitzat.

Formalment, en l'esquema de la Figura III.12.1 és irrellevant distingir reactius de productes pel fet que escrivint la reacció química al revés es produeix un canvi dels papers de cada reactant i de les interpretacions que s'acaben de donar.

Així doncs, hem vist que l'estat d'equilibri químic es correspon amb el fet d'ocupar diversos estats quàntics, associats a molècules de diferent natura. En funció de l'espai dels estats per a cada molècula (densitat d'estats), de la seva distribució relativa i de la temperatura, es disposarà d'estats més poblats per part d'una espècie en detriment de les poblacions de les altres espècies. Hem comprovat que això justifica el fet que una espècie química sigui dominant a l'equilibri. També hem vist, a nivell microscòpic, quins són alguns dels paràmetres que afecten al valor numèric de la constant d'equilibri i, sobretot, la dependència d'aquesta respecte a la temperatura. En Termodinàmica clàssica de l'equilibri aquests factors es tenen en compte en considerar l'entalpia o l'energia interna (termes energètics) juntament amb l'entropia (terme que indirectament dóna compte de la organització de nivells). Un cas típic d'això el trobem en aplicar la coneguda relació general

$$\Delta G^0 = -RT \ln K(T),$$

on $K(T)$ és la **constant termodinàmica d'equilibri** o **constant d'equilibri termodinàmica**, la qual es defineix, per una reacció del tipus $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, com

$$K(T) = \frac{\left(\frac{q_C}{N_A}\right)^c \left(\frac{q_D}{N_A}\right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A}\right)^a \left(\frac{q_B}{N_A}\right)^b} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}},$$

on aquí N_A representa el nombre d'Avogadro. Als quocients de forma genèrica q/N_A se'ls coneix també amb el nom de **funció de partició molar**.

En relació a això, cal dir que hi ha un lligam entre les constants $K(T)$ i $K_p(T)$ (per a la deducció, veure el problema 14):

$$K(T) = K_p(T) (P^0)^{-\Delta n},$$

tot i que en ser $P^0=1\text{bar}$, numèricament les dues constants se solen confondre, però no cal oblidar mai que la constant termodinàmica és adimensional (veure els problemes 7, 14 i 18).

2. Cas general

Per abordar el tractament del cas general, hem de fer un aclariment en relació al càlcul del factor exponencial que ha aparegut a (III.12.3). Dedicarem una estona a justificar la seva presència a les fórmules que hem vist.

Sabem de la secció II.2 que si disposem de diverses espècies (A, B, \dots) de molècules en fase gas (molècules indistingibles, no localitzades), la funció de partició del sistema té la forma

$$Q = \frac{(q_A^i)^{N_A} (q_B^i)^{N_B} \dots}{N_A! N_B! \dots} \quad (\text{III.12.5})$$

En aquesta secció fem la notació en primes per especificar el fet que *es refereixen totes les funcions de partició a partir d'un origen d'energies comú*. En base a això, enunciem un criteri que permet definir quin és el terme ΔE_0 que apareix a la relació (III.12.3). Una opció consisteix en la següent: prendrem com a origen d'energies el valor zero⁴. A continuació enunciem quins efectes té això sobre els diferents tipus de funcions de partició:

- **Translacional:** l'energia del nivell energètic més baix de la partícula en una caixa quàntica tridimensional és pràcticament igual a zero (recordar el comentari fet sobre l'energia residual a l'apèndix E). Així, el criteri de mesura s'ajusta a la natura d'aquesta funció de partició.
- **Rotacional:** el nivell energètic rotacional més baix també es correspon, generalment (recordar l'excepció de les molècules orto i para), amb el valor d'energia igual a zero (per una molècula diatòmica o lineal, amb el nombre quàntic $J=0$).
- **Vibracional:** degut a l'existència de l'energia vibracional de punt zero (apèndix E), el primer estat vibracional d'un mode normal mai té energia nul·la. En aquest cas la funció de partició que cal emprar és la donada a la fórmula (II.6.2). Considerar aquesta fórmula pel càlcul de la funció de partició vibracional està en consonància amb el criteri que estem prenent. En aquest cas, igual que en els casos translacional i rotacional, també disposem d'un zero d'energies natural. La única diferència respecte als dos casos previs és que no hi ha un nivell vibracional amb energia nul·la. L'estat basal té una energia igual a $h\nu/2$ (veure la Figura III.12.2).
- **Electrònica:** Considerem el cas de la formació d'una molècula diatòmica a partir dels dos àtoms constituents⁵. Atès que l'origen de referència energètica

⁴ El definim en considerar només els aspectes translacional, rotacional i vibracional atòmics o moleculars i no hi fem intervenir energies d'interacció, de formació de nuclis, de les partícules subatòmiques, etc.

⁵ El criteri que es donarà es correspon amb les reaccions senzilles de dissociació o formació de molècules diatòmiques. Aquests exemples són els que tractem a l'apartat de problemes. El

es correspon amb l'energia dels fragments atòmics abans del trencament de l'enllaç molecular, l'energia electrònica es troba per sota del zero que prenem com a referència i és *negativa*. Es designa a aquesta energia com *energia de dissociació* i es denota com D_e (veure la Figura III.12.2). En aquest cas, la funció de partició electrònica té la forma:

$$q_e' = g_0 e^{+D_e/kT} + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT} + \dots,$$

on apareixen les degeneracions de cada estat electrònic, el valor numèric de D_e és positiu i els termes ε_i es corresponen amb les energies dels estats electrònics excitats i referides al zero que hem preestablert. Moltes vegades el primer estat excitat es troba molt per sobre del basal i podrem aproximar la relació anterior com

$$q_e' \approx g_0 e^{+D_e/kT}.$$

En aquest supòsit, si prenguéssim com a zero d'energies la del mateix nivell basal electrònic, aquesta funció de partició l'escriuríem com

$$q_e \approx g_0.$$

- *Nuclear*: Les funcions de partició nuclears es consideren constants en tots els processos químics (no passa el mateix en alguns processos físics!) i, per tant, s'anul·len en els quocients en què apareixen. És per això que no considerarem el seu càlcul en aquesta secció. Podem dir que les energies corresponents són sempre constants i, en conseqüència, les hi atribuïm arbitràriament un valor nul.

Segons els punts que acabem d'analitzar, sempre podrem avaluar la relació (III.12.5) emprant funcions de partició referides respecte a un origen energètic nul i propi de cada grau de llibertat molecular (les que escrivim sense la prima). Si fem això, haurem de procurar incloure el terme corrector que ens apareix en el grau de llibertat electrònic.

Així doncs, la funció de partició del col·lectiu (III.12.5) és equivalent a

$$Q = \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B} \dots}{N_A! N_B! \dots} e^{\frac{\Delta D}{RT}}, \quad (\text{III.12.6})$$

on el terme ΔD engloba totes les correccions de punt zero electrònic de les energies de dissociació de cada espècie química:

cas general és més complex i cal fer estudis particulars. De totes maneres, la formulació donada aquí és formalment general.

$$\Delta D = N_A (D_e)_A + N_B (D_e)_B + \dots \quad (\text{III.12.7})$$

Pot semblar sorprenent la presència dels termes N_A , N_B , ... a l'equació precedent, sobretot si es té en compte que les unitats de les energies D_e no vénen donades per partícula sinó per mol. A l'exercici 1 es demana que es demostrï aquesta relació. Val a dir que el terme ΔD que acabem de definir encara no és el mateix que el que apareix a (III.12.3), però n'és el seu predecessor.

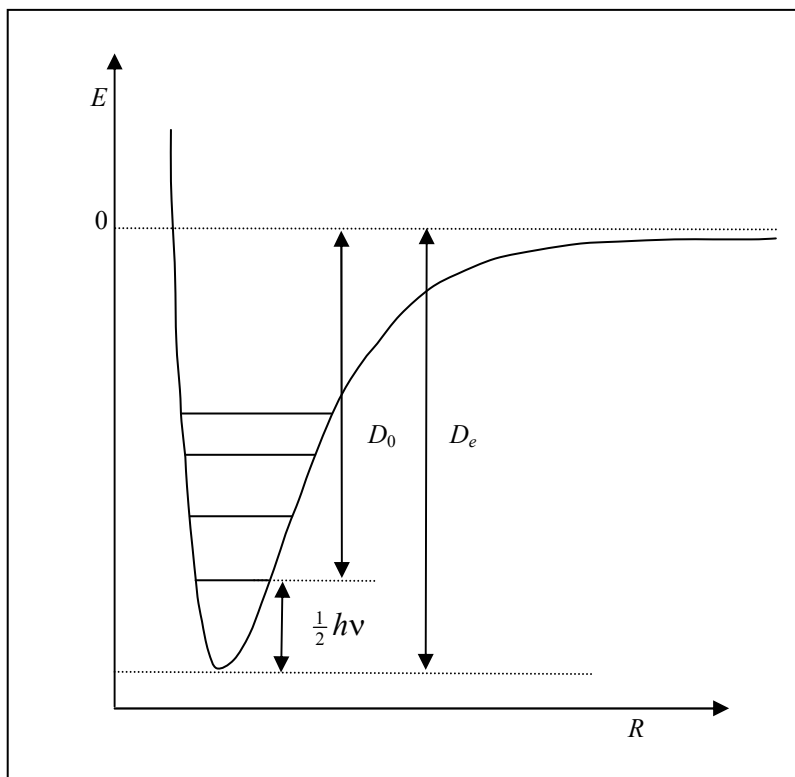


Figura III.12.2. Representació esquemàtica dels nivells vibracionals de l'estat electrònic basal d'una molècula diatòmica. R representa la distància internuclear. Aquest esquema també és aplicable en l'estudi d'un mode normal de vibració. S'ha indicat quin és el zero de l'energia electrònica considerat en el text.

Vistos els aclariments previs, podem abordar el desenvolupament formal i general del càlcul de les constants d'equilibri químic. Ho farem a partir del concepte de potencial químic (secció III.11 i apèndix H). Trobarem expressions que són la generalització de les que hem vist més amunt en estudiar el cas particular de la reacció $A \rightleftharpoons B$. Considerem la reacció químic en fase gas següent:

$$aA + bB + \dots \Leftrightarrow cC + dD + \dots, \quad (\text{III.12.8})$$

que suposem es troba en equilibri i a temperatura constant. Els termes a, b, \dots, c, d, \dots són els **coeficients estequiomètrics** de cada espècie. Aquesta equació es pot tractar com una de matemàtica:

$$0 = -aA - bB - \dots + cC + dD + \dots,$$

i així es posa de manifest que un signe en el coeficient estequiomètric és el que distingeix entre els dos tipus de reactants: reactius i productes. És per això que es defineixen els coeficients $v_A = -a, v_B = -b, \dots$ pels reactius i $v_C = c, v_D = d, \dots$ pels productes, de tal manera que ja porten els signes que permeten distingir uns dels altres. En conseqüència, la notació matemàtica de la reacció química esdevé encara més compacta:

$$v_A A + v_B B + \dots + v_C C + v_D D + \dots = \sum_{j=A,B,\dots,C,D,\dots} v_j j = 0.$$

Podem definir la variable ξ ⁶, anomenada **grau d'avenç de la reacció**, associada a la variació del nombre de molècules de cada tipus:

$$dN_j = v_j d\xi \quad ; \quad \forall j.$$

El grau d'avenç de la reacció és una variable extensiva⁷ i, tot i que té unitats de número de partícules (a l'equació anterior el paràmetre v_j és adimensional), no depèn de cap espècie en particular, atès que els coeficients estequiomètrics juguen un paper corrector i d'escalat en la seva definició. Es pot interpretar el grau d'avenç com una variable global de la reacció. La seva definició es pot fer gràcies al fet que hi ha un lligam estequiomètric (criteri de conservació de masses i càrregues) implícit en una reacció: en una reacció química les variacions del nombre de molècules d'una espècie sempre van acompanyades de variacions proporcionals del nombre de les altres molècules. L'interval de definició del grau d'avenç d'una reacció química és $\xi \in [0, 1]$ (admetent les condicions imposades en la nota del peu de plana). Quan $\xi = 0$ la reacció està desplaçada totalment cap a l'esquerra, mentre que si $\xi = 1$ la reacció està desplaçada totalment cap a la dreta. Les altres possibilitats d'entremig es corresponen en situacions d'equilibri o d'evolució de la reacció del tal manera que coexisteixen reactius i productes.

⁶ La lletra grega Xi, pronunciada "ksi".

⁷ És una variable extensiva perquè és proporcional a la variació del número de mols de cada espècie i, per a cada reacció, aquest paràmetre dependrà de la quantitat total de matèria emprada en iniciar la reacció. Tot i això, si es vol que el rang de variació del grau d'avenç sigui de 0 a 1, cal que el número de mols inicials coincideixi amb el coeficient estequiomètric que apareix a la reacció. En aquest cas, si es considera aquesta "reacció model" per definir el grau d'avenç, aparentment es comporta com una magnitud intensiva i, fins i tot, adimensional. Es recomana la lectura de l'article "Describing Chemical Transformations" d'A. Dumon, A. Lichanot i E. Poquet al *Journal of Chemical Education*, 70(1) (gener 1993) 29.

Per altra part, distingirem reactius de productes en funció de si el diferencial dN_j de l'equació precedent és negatiu (desapareixen molècules del tipus j) o positiu (se'n creen de noves), respectivament. Atès que el grau d'avenç és un paràmetre no negatiu, aquests signes són coherents amb la definició dels termes v_j .

Per una reacció com la proposada a (III.12.8) i que ha assolit l'estat d'equilibri químic, l'energia lliure de Helmholtz⁸ també depèn de la *potencialitat de reactivitat*. En aquest sentit es defineix el **potencial químic** a volum i temperatura constants d'una espècie j com la derivada parcial (recordar l'apèndix H) següent:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_i} \quad \text{amb } N_i \neq N_j. \quad (\text{III.12.9})$$

Aquesta relació és equivalent a una de les donades a l'apèndix H, la única diferència que hi ha aquí és que les unitats del potencial estan escalades per un factor igual al nombre d'Avogadro, perquè estem derivant respecte al número de partícules i no respecta al de mols. La igualtat ens indica que la funció de Helmholtz del sistema termodinàmic és sensible a les variacions en nombre de partícules de les espècies constituents. Cada derivada parcial s'avalua suposant que el nombre de molècules diferents de j també es manté constant. Aquesta darrera condició es prendrà com a implícita d'aquí en endavant i no s'indicarà sempre a les expressions que segueixen⁹.

Atès que, en el marc del tractament de l'equilibri químic, la funció de Helmholtz, a part de dependre de les variables T i V , també depèn del nombre de partícules, haurem d'escriure el seu diferencial total (apèndix I) com¹⁰

$$dA = dA(T, V, N_j) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N_j} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_j} dV + \sum_j \left(\frac{\partial A}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_i} dN_j,$$

que és l'**equació fonamental de la termodinàmica química** en condicions de temperatura i volum constants:

⁸ Tractem aquesta funció atès que estudiem el col·lectiu canònic. Les definicions donades a l'apèndix H permeten també plantejar la notació en termes de la funció G , la qual és més rellevant per les aplicacions químiques habituals en treballar en condicions de temperatura i pressió constants. La funció A depèn de T i de V , i és la funció potencial termodinàmica escaient per estudiar sistemes que es troben en condicions de T i V constants, per exemple, un sistema reactiu que es troba dins una autoclaua a temperatura constant.

⁹ Però el fet que la derivada depengui de la composició del sistema és molt rellevant: origina tots els conceptes associats a la definició de les magnituds molars parcials (secció 0.8).

¹⁰ Per comparació amb la relació $dA = -SdT - PdV + \sum_j \mu_j dN_j$ es poden deduir definicions

alternatives de les funcions S i P . Es tracta de les relacions enunciades en els exercicis III.10.1 i II.10.2.

$$dA = dA(T, V, N_j) = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, N_j} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, N_j} dV + \sum_j \mu_j dN_j.$$

Si mantenim el volum i la temperatura constants (col·lectiu canònic) en resulta

$$d_{T,V} A = \sum_j \mu_j dN_j = \sum_j \mu_j \nu_j d\xi = \left(\sum_j \mu_j \nu_j \right) d\xi.$$

L'equilibri s'assolirà quan aquesta funció esdevingui un mínim¹¹ per a qualsevol variació de ξ (qualsevol variació en el nombre de molècules de reactius o productes). Per tant, la condició d'equilibri és¹²

$$\frac{d_{T,V} A}{d\xi} = \sum_j \mu_j \nu_j = 0. \quad (\text{III.12.10})$$

Emprant les relacions (III.10.1) i (III.12.9), obtenim

$$\mu_j = -kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_j} \right)_{T,V}. \quad (\text{III.12.11})$$

Aplicant l'aproximació d'Stirling es demostra que (exercici 2)

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_j} \right)_{T,V,N_i} = \ln \left(\frac{q_j}{N_j} e^{(D_e)_j / RT} \right) \quad (\text{III.12.12})$$

i llavors, segons (III.12.11), el potencial químic per a l'espècie j és

$$\mu_j = -kT \ln \left(\frac{q_j}{N_j} e^{(D_e)_j / RT} \right). \quad (\text{III.12.13})$$

¹¹ Atesa la definició de la nostra funció potencial termodinàmica, $A=U-TS$, quan aquesta assoleix un mínim a una temperatura determinada, el que es fa és minimitzar l'energia interna del sistema alhora que, de forma concertada, es maximitza l'entropia.

¹² En el context químic, en condicions de pressió i temperatura constants, es defineix l'*afinitat química* com la derivada $A_r = \frac{-d_{T,P} G}{d\xi}$, la qual també val zero en un estat d'equilibri.

Inserint (III.12.13) a (III.12.10) veiem que la condició que s'ha de complir, en relació a l'equilibri (III.12.8), és (exercici 3):

$$\frac{N_C^c N_D^d \dots}{N_A^a N_B^b \dots} = \frac{q_C^c q_D^d \dots}{q_A^a q_B^b \dots} e^{-\Delta E_0 / RT}, \quad (\text{III.12.14})$$

on s'ha definit una quantitat derivada del valor de ΔD que apareix a l'equació (III.12.7):

$$\begin{aligned} \Delta E_0 &= v_A (D_e)_A + v_B (D_e)_B + \dots - v_C (D_e)_C - v_D (D_e)_D - \dots \\ &= -a(D_e)_A - b(D_e)_B - \dots - c(D_e)_C - d(D_e)_D - \dots \end{aligned}$$

Més amunt, en fer el tractament pel cas d'una reacció particular, ja hem comentat de quina manera es pot introduir la concentració de cada espècie: $c_j = N_j/V$. Ara podem definir de forma general la constant d'equilibri donada en concentracions pel col·lectiu canònic:

$$K_c(T) = \frac{c_C^c c_D^d \dots}{c_A^a c_B^b \dots} = \frac{(N_C/V)^c (N_D/V)^d \dots}{(N_A/V)^a (N_B/V)^b \dots} = \frac{(q_C/V)^c (q_D/V)^d \dots}{(q_A/V)^a (q_B/V)^b \dots} e^{-\Delta E_0 / RT},$$

o sia,

$$K_c(T) = \frac{q_C^c q_D^d \dots}{q_A^a q_B^b \dots} V^{a+b+\dots-c-d-\dots} e^{\Delta E_0 / RT}$$

o

$$K_c(T) = \frac{q_C^c q_D^d \dots}{q_A^a q_B^b \dots} V^{-\Delta n} e^{-\Delta E_0 / RT}, \quad (\text{III.12.15})$$

on s'ha definit el paràmetre $\Delta n = c + d + \dots - a - b - \dots$

Procedint tal i com també hem fet més amunt, és fàcil trobar la relació que estableix el lligam entre les constants d'equilibri en termes de pressió i de concentracions:

$$K_p(T) = (kT)^{\Delta n} K_c(T).$$

Si la definició de concentració s'hagués fet en unitats de molaritat ($c_j = n_j/V$) s'arriba a una l'expressió més coneguda i homòloga de l'anterior:

$$K_p(T) = (RT)^{\Delta n} K_c(T).$$

Alhora, atès que es compleix que $K(T) = K_p(T) (P^0)^{-\Delta n}$, s'obté

$$K(T) = \left(\frac{RT}{P^0} \right)^{\Delta n} K_c(T).$$

Hem vist com la Termodinàmica Estadística ens permet fer un càlcul *a priori* de les constants d'equilibri. Podrem disposar d'aquestes magnituds si som capaços de calcular les funcions de partició moleculars. S'ha de destacar que, en determinats casos, els resultats numèrics obtinguts sobrepassen en precisió i exactitud els que s'obtenen experimentalment. Tot i això, el desenvolupament formal que aquí s'ha vist s'aplica en condicions de comportament ideal.

La constant d'equilibri es calcula a partir de les funcions de partició. Cal pensar que l'espaiat entre estats moleculars és una característica energètica mentre que la distribució de les molècules en ells té fortes connotacions entròpiques. Es pot relacionar això amb el fet que, en Termodinàmica clàssica, s'obtenen expressions de les constants d'equilibri relacionant-les amb termes energètics (com les funcions U o H) i amb termes entròpics (a través de S fent intervenir les funcions G o A).

3. Comentaris rellevants sobre la connexió amb la Termodinàmica Clàssica de l'Equilibri

En aquesta secció s'ha desenvolupat la deducció de la teoria de les constants d'equilibri. Ho hem fet basant-nos en el tractament de sistemes ideals i això comporta unes determinades conseqüències que cal aclarir. L'origen de tot plegat ja l'hem trobat a la secció III.11. Allà hem vist com, per un sistema ideal, es pot trobar una expressió absoluta del potencial químic:

$$\mu_{gas\ ideal}(P, T) = -RT \ln \frac{q}{N_A}.$$

Hom pot pensar que, en aquesta expressió, el terme que hi ha en el logaritme té unitats. Això és fals. El valor de N_A prové d'un simple recompte de partícules (veure la secció III.11) i així només es tracta d'un valor numèric. Per aquesta raó, les constants d'equilibri definides aquí a partir dels quocients de funcions de partició i de nombre de partícules són adimensionals.

El problema sorgeix en la derivació de les constants d'equilibri K_c i K_p , les quals, en el nostre tractament, no són adimensionals. En la teoria general de la termodinàmica clàssica, totes les constants d'equilibri que aquí hem derivat són adimensionals. Per aconseguir això, es fa un tractament que no considera un potencial químic absolut ans un potencial referit a un estat estàndard (a vegades fictici). En aquest context, el potencial químic adopta la forma genèrica

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a,$$

essent a una magnitud adimensional anomenada *activitat*. Aquesta expressió permet fer un tractament general. Cal, però, que l'activitat prengui diferents formes en funció del sistema que es tracti, per exemple:

- Per un gas ideal, $a = \frac{P}{P^0}$ on P és la pressió del gas i P^0 la pressió estàndard de referència, 1 bar.
- Per un gas real, $a = \frac{f}{P^0}$ on f és la seva fugacitat. La fugacitat es relaciona amb la pressió del gas a través d'un *coeficient d'activitat* adimensional, γ : $f = \gamma P$.
- En una dissolució, enlloc de parlar de concentració, per ser estrictes també cal pensar en termes d'activitats adimensionals: $a = \frac{\gamma c}{c^0}$, on un coeficient d'activitat corregeix el valor numèric de la concentració. Aquí c^0 és la concentració estàndard de referència, $c^0 = 1\text{M}$.
- En el context d'aquesta secció, en referir el potencial químic en relació a un estat estàndard s'obté $\mu - \mu^0 = RT \ln \frac{q}{q^0}$ (els valors numèrics N_A s'han simplificat) i això obliga a definir l'activitat com $a = \frac{q}{q^0}$.

El fet que es faci referència a un estat estàndard provoca de forma automàtica que els termes que intervenen a la constant d'equilibri siguin adimensionals. En particular, també es fan adimensionals les constants d'equilibri referides en funció de pressions de gasos reals o de concentracions. Això darrer no ocorre de forma espontània en aquesta secció III.12.

En alguns llocs de la secció de problemes el lector pot trobar alguna dificultat. La raó és que si bé els exercicis s'han resolt emprant la notació del text, al final s'ha forçat que les constants d'equilibri siguin adimensionals. Com a cas particular rellevant, el problema 14 s'ha resolt seguint les pautes d'aquesta secció. Tot i això s'ha emprat la relació termodinàmica $\Delta G = -RT \ln K$, la qual, en el context de la Termodinàmica clàssica de l'equilibri cal escriure com $\Delta G^0 = -RT \ln K$, atès que es fa referència a un estat estàndard.

Exercicis de la secció III.12

1. Esbrinar quin és l'origen de la definició (III.12.7) a partir del concepte de funció de partició i de l'origen d'energia arbitrari que es considera en el text.

Si considerem que la funció de partició de cada espècie química j es pot escriure com

$$q_j' = q_j e^{D_e / RT},$$

llavors, a partir de (III.12.5) s'obté

$$Q = \frac{(q_A')^{N_A} (q_B')^{N_B} \dots}{N_A! N_B! \dots} = \frac{(q_A e^{(D_e)_A / RT})^{N_A} (q_B e^{(D_e)_B / RT})^{N_B} \dots}{N_A! N_B! \dots}$$

i

$$Q = \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B} \dots}{N_A! N_B! \dots} e^{[N_A(D_e)_A + N_B(D_e)_B + \dots] / RT}.$$

Si considerem la definició (III.12.7), l'expressió de Q coincideix amb la (III.12.6).

2. Demostrar la relació (III.12.12).

A partir de l'expressió de la funció de partició (III.12.6) trobem

$$\ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B + \dots - \ln N_A! - \ln N_B! - \dots + \frac{\Delta D}{RT}$$

d'on podem desgranar les diferents contribucions al terme ΔD i aplicar l'aproximació d'Stirling a un component genèric A :

$$\begin{aligned} \ln Q = N_A \ln q_A + N_B \ln q_B + \dots - (N_A \ln N_A - N_A) - \ln N_B! - \dots \\ + \frac{1}{RT} [N_A(D_e)_A + N_B(D_e)_B + \dots] \end{aligned}$$

La derivada parcial (III.12.12) aplicada al compost A és

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{i \neq A}} &= \ln q_A - \left(\ln N_A + \frac{N_A}{N_A} - 1 \right) + \frac{(D_e)_A}{RT} \\ &= \ln q_A - \ln N_A + \frac{(D_e)_A}{RT}, \end{aligned}$$

o sia,

$$\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} \right)_{T,V} = \ln \left(\frac{q_A}{N_A} e^{(D_e)_A / RT} \right).$$

3. Demostrar la relació (III.12.14).

Inserint la relació (III.12.13) a (III.12.10) i simplificant el signe i el terme kT , obtenim

$$\sum_j v_j \ln \left(\frac{q_j}{N_j} e^{(D_e)_j / RT} \right) = 0.$$

El tractament del sumatori de logaritmes ens dóna:

$$\sum_j \ln \left(\frac{q_j}{N_j} e^{(D_e)_j / RT} \right)^{v_j} = \ln \left\{ \prod_j \left(\frac{q_j}{N_j} e^{(D_e)_j / RT} \right)^{v_j} \right\} = 0$$

i, per tant,

$$\prod_j \left(\frac{q_j}{N_j} e^{(D_e)_j / RT} \right)^{v_j} = 1.$$

Així doncs, en general s'ha de complir

$$\prod_j (q_j e^{(D_e)_j / RT})^{v_j} = \prod_j (N_j)^{v_j},$$

és a dir,

$$\begin{aligned} \prod_j (N_j)^{v_j} &= \prod_j (q_j^{v_j} e^{v_j (D_e)_j / RT}) \\ &= \left(\prod_j e^{v_j (D_e)_j / RT} \right) \prod_j (q_j^{v_j}) = e^{\frac{\sum_j v_j (D_e)_j}{RT}} \prod_j (q_j^{v_j}). \end{aligned}$$

Si definim el terme

$$\Delta E_0 = - \sum_j v_j (D_e)_j,$$

aleshores,

$$\prod_j (N_j)^{v_j} = e^{-\Delta E_0 / RT} \prod_j (q_j)^{v_j}.$$

Ateses les definicions $v_A = -a$, $v_B = -b, \dots$, $v_C = c$, $v_D = d, \dots$, aquesta darrera expressió coincideix amb la donada al text quan s'aplica a l'equilibri (III.12.8):

$$N_A^{-a} N_B^{-b} \dots N_C^c N_D^d \dots = e^{-\Delta E_0 / RT} q_A^{-a} q_B^{-b} \dots q_C^c q_D^d \dots,$$

que és equivalent a l'equació (III.12.14).

En aquesta demostració hem vist com els factors estequiomètrics es converteixen en exponents. L'origen d'això el trobem en la presència d'un logaritme neperià, el qual ja provenia d'expressions pròpies de la Termodinàmica Estadística. La presència d'aquests exponents en les constants d'equilibri no són evidents. Potser sí que pot semblar lògica l'aparició dels coeficients estequiomètrics en les relacions que hem deduït, però possiblement no és tant immediat pensar que aquests hagin d'actuar com a exponents. A l'exercici següent es proposa trobar una petita justificació heurística d'aquesta característica en relació al significat de les funcions de partició.

4. La funció de partició molecular és un indicador de quants estats són assolibles a una determinada temperatura. En funció d'aquesta interpretació heurística, justificar per què per una reacció del tipus $A \rightleftharpoons 2B$, les constants d'equilibri són proporcionals al quocient q_B^2 / q_A .

Sabem que el valor numèric d'una funció de partició molecular ens indica, encara que molt barroerament, el nombre d'estats accessibles per part d'aquella molècula. Això ens permet donar una resposta heurística a la pregunta plantejada.

A la Figura III.12.3 es representa esquemàticament la transició que hi ha entre estats quan una molècula A es transforma en dues de tipus B . Veiem com, en desaparèixer la molècula de l'espècie A , s'originen dues molècules noves de l'espècie B . Cadascuna d'aquestes noves molècules pot accedir a un nombre d'estats que ve indicat pel valor de q_B . No hi ha una independència total respecte als estats que poden ocupar cada molècula recentment originada. Bàsicament hi ha factors de restricció energètica, en relació als estats quàntics originals de la molècula A i de l'energia que es pugui aportar o emetre de o cap a l'exterior en efectuar la transició entre estats. Tot i això, atès el valor indicatiu de q_B , podem tractar-lo com si consideréssim successos independents. En aquest cas, cada molècula B pot accedir a q_B estats, i el nombre total

d'opcions que disposa el sistema per ubicar les dues noves molècules es calcula combinatorialment i es fa igual al seu producte, q_B^2 .

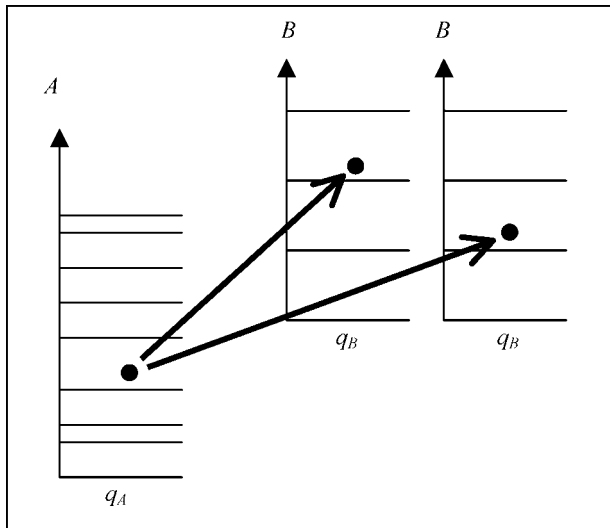


Figura III.12.3. Representació de la transició que hi ha entre estats quan una molècula A es transforma en dues de B en un equilibri del tipus $A \leftrightarrow 2B$. De forma adequada, el nombre d'estats accessibles en cada cas és q_A o q_B .

En considerar la reacció inversa, $2B \leftrightarrow A$, la constant d'equilibri també s'inverteix i passa a ser q_A/q_B^2 . I ara el paper del terme q_A és el d'indicador de quants estats quàntics pot assolir la molècula A que s'acaba de formar per la reacció de dues de B .

5. Suposarem que una espècie química A es troba en equilibri amb una altra B (veure la Figura III.12.4). Les molècules del tipus A presenten un conjunt de només 3 estats no degenerats de tal manera que la separació entre dos de consecutius és igual a una quantitat ϵ . Les molècules B presenten tres estats degenerats. Digues quina és i representa gràficament la funció constant de l'equilibri $A \leftrightarrow B$ en els dos casos següents tot justificant els resultats particulars que s'obtenen a altes i baixes temperatures.

- Els tres estats de les molècules B tenen la mateixa energia que el segon estat excitat de les molècules A .
- Els tres estats de les molècules B tenen la mateixa energia que l'estat basal de les molècules A .

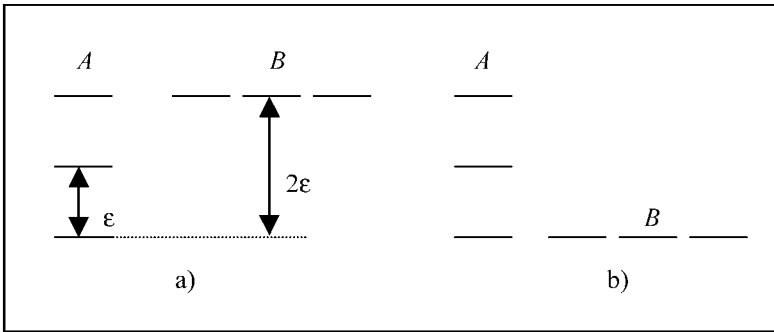


Figura III.12.4. Les dues distribucions dels estats quàntics de les dues espècies químiques A i B del problema 5.

Si referim el zero d'energies definit per cada estat basal respectiu, la funció de partició per a cada espècie química és

$$q_A = 1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT} \quad \text{i} \quad q_B = 3.$$

La forma genèrica de la constant d'equilibri serà

$$K(T, V) = K_c(T) = \frac{q_B}{q_A} e^{-\Delta\varepsilon_0/kT},$$

essent $\Delta\varepsilon_0$ la separació energètica entre els estats basals de cada tipus de molècula. Si les espècies es trobessin en fase gas, en condicions d'idealitat es compliria també que $K(T, V) = K_p(T)$. Estudiem ara cada cas particular:

- a) En aquest cas $\Delta\varepsilon_0 = 2\varepsilon$ (veure la Figura III.12.4a) i llavors, arreglant els termes s'acaba obtenint:

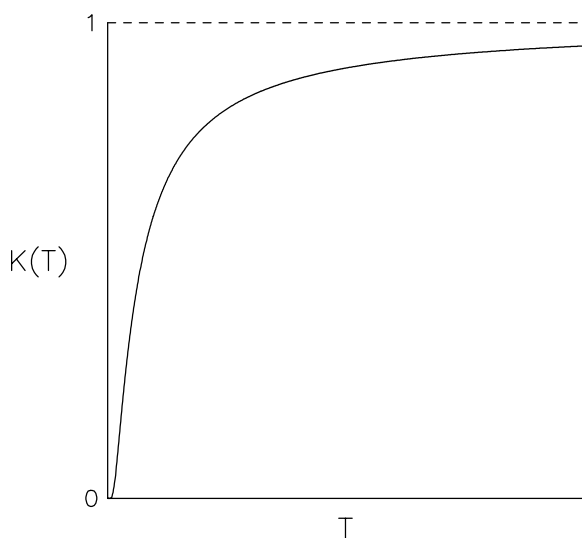
$$K(T, V) = \frac{3}{e^{2\varepsilon/kT} + e^{\varepsilon/kT} + 1}.$$

La representació d'aquesta funció de la temperatura es troba a la Gràfica III.12.1. Així doncs, a baixes temperatures, la constant d'equilibri tendeix a zero (la reacció està desplaçada totalment a l'esquerra):

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} K(T, V) = \frac{3}{e^{+\infty} + e^{+\infty} + 1} = \frac{3}{\infty} = 0,$$

i l'espècie predominant és la A perquè presenta l'estat basal menys energètic. A altes temperatures, la diferència energètica entre estats es fa negligible; els estats de les molècules A es poden considerar quasi degenerats entre ells i, alhora, amb els de B . Llavors, en disposar cada espècie de tres estats (això és equivalent a dir que els dos sistemes presenten la mateixa densitat d'estats), hi ha una repartició equitativa de poblacions i la constant d'equilibri tendeix a la unitat:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} K(T, V) = \frac{3}{e^0 + e^0 + 1} = \frac{3}{3} = 1.$$



Gràfica III.12.1. Representació qualitativa d'una de les funcions constant d'equilibri demanades en els exercicis 5 i 6.

- b) Atès que les dues funcions de partició es mesuren des del mateix origen, ara $\Delta\varepsilon_0=0$ (veure la Figura III.12.4) i

$$K(T, V) = K_c(T) = \frac{3}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-2\varepsilon/kT}}.$$

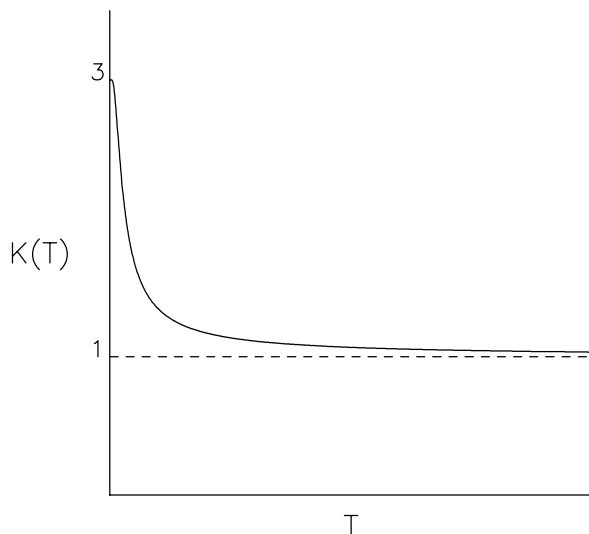
La representació d'aquesta funció la veiem a la Gràfica III.12.2. Per la mateixa raó d'abans, a altes temperatures la constant d'equilibri tendeix a la unitat:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} K(T, V) = \frac{3}{1 + e^0 + e^0} = \frac{3}{3} = 1.$$

A baixes temperatures només són ocupables els 4 estats basals. En tenir l'espècie *B* el triple d'estats que *A* (hi ha desigualtat entre les densitats d'estats de cada espècie), la constant d'equilibri és 3:

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} K(T, V) = \frac{3}{1 + e^{-\infty} + e^{-\infty}} = \frac{3}{1} = 3.$$

En aquestes condicions, una vegada assolit l'equilibri, una molècula té el triple de probabilitat de ser del tipus *B* respecte a la probabilitat d'esdevenir espècie *A*. Val a dir, però, que l'equilibri químic sempre és dinàmic: les molècules sempre estan canviant d'estat. I tant hi ha transicions entre estats del mateix tipus de molècula (transicions intraespècie), com transicions entre estats descriptors d'espècies diferents (transicions interespècie). En aquests equilibris dinàmics, generalment la transició d'un estat a un altre implica que hi ha hagut una transferència d'energia d'una partícula a una altra. En les condicions de idealitat que sempre suposem en aquest llibre, haurem d'admetre que les partícules interaccionen, com a mínim, en el moment de xocar entre elles.



Gràfica III.12.2. Representació qualitativa d'una de les funcions constant d'equilibri demanades a l'exercici 5.

6. Considerar dos espècies químiques A i B que es troben involucrades en l'equilibri químic $A \leftrightarrow B$. Suposar també que presenten una seqüència infinita d'estats quàntics perfectament alternada: després d'un estat d'una molècula en segueix un de l'altre espècie (veure la Figura III.12.5). Alhora, considerarem la situació en que la separació entre estats consecutius és sempre constant i igual a una quantitat ε . Se sap que la suma dels termes de la progressió geomètrica $\{1, e^{-\varepsilon}, e^{-2\varepsilon}, \dots\}$ és igual a $(1 - e^{-\varepsilon})^{-1}$. Respondre a les preguntes següents:

- calcular quina és la funció de partició del sistema global $A+B$.
- calcular quina és la funció de partició de cada espècie.
- calcular, en funció de la temperatura, la probabilitat que una partícula sigui de l'espècie A o B .
- calcular quina és la funció constant d'equilibri (quocient entre nombre de partícules).
- representar gràficament la funció anterior i interpretar el resultat.

La distribució regular dels diferents nivells ens permetrà fer càlculs sistemàtics.

- Prenem com a origen d'energies l'estat basal del sistema A . Pel que respecte al sistema global, la funció de partició és la suma d'una progressió geomètrica amb primer terme igual a la unitat i raó $e^{-\varepsilon/kT}$. El resultat és $q = (1 - e^{-\varepsilon/kT})^{-1}$.
- Pel que respecte a l'espècie A , la separació energètica entre nivells consecutius és de 2ε . Llavors tindrem $q_A = (1 - e^{-2\varepsilon/kT})^{-1}$. La funció de partició per l'espècie B , referida al seu propi zero energètic, també és $q_B = (1 - e^{-2\varepsilon/kT})^{-1}$. Si es vol fer comparable aquest nombre respecte al de l'espècie A hem de considerar la separació energètica ε que hi ha entre els dos estats basals. En aquest darrer cas disposarem de valors comparables si definim la funció de partició $q_B' = (1 - e^{-2\varepsilon/kT})^{-1} e^{-\varepsilon/kT}$.
- En el text, en fer l'estudi del cas particular de la reacció $A \leftrightarrow B$, hem definit les probabilitats demanades a l'enunciat com $p_A = q_A/q$ i $p_B = q_B'/q$ per les funcions de partició q_A i q_B' estan referides respecte a un zero energètic comú i q és la suma d'ambdues. Obtenim, doncs, que

$$p_A = \frac{1 - e^{-\varepsilon/kT}}{1 - e^{-2\varepsilon/kT}} = \frac{1 - e^{-\varepsilon/kT}}{(1 + e^{-\varepsilon/kT})(1 - e^{-\varepsilon/kT})} = \frac{1}{1 + e^{-\varepsilon/kT}}$$

i

$$p_B = 1 - p_A = \frac{1}{1 + e^{\varepsilon/kT}}$$

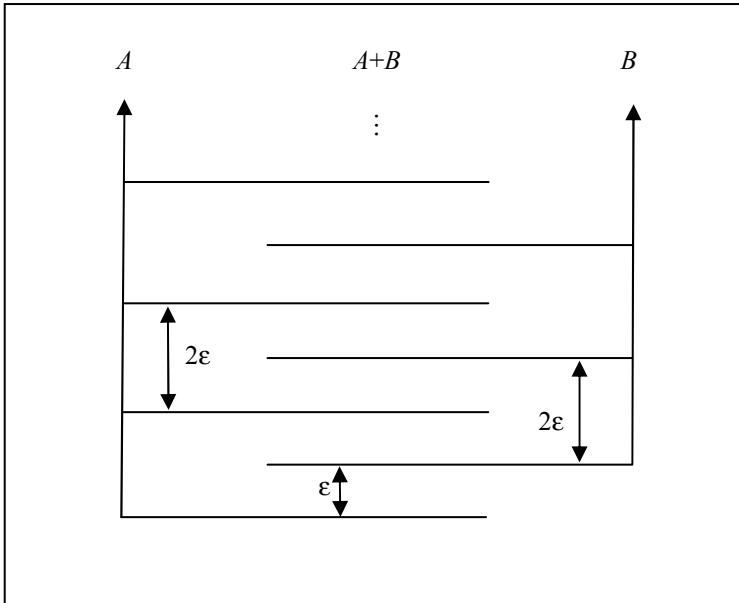


Figura III.12.5. Distribució uniforme i alternada dels infinits estats quàntics de les espècies químiques A i B que es consideren a l'exercici 6. Els nivells no estan degenerats.

La representació conjunta d'aquestes dues funcions de probabilitat es pot veure a la Gràfica III.12.3. A baixes temperatures, pràcticament només es fa accessible l'estat basal de l'espècie A , mentre que a altes temperatures les dues probabilitats s'igualen degut al fet que la densitat d'estats quàntics és la mateixa per les dues espècies (veure la resposta e).

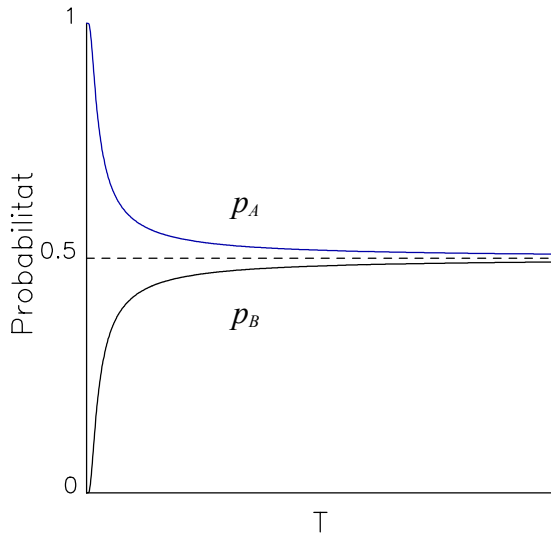
- e) Tal i com es diu en el text, i atesa l'estequiometria de la reacció, definim la constant d'equilibri com

$$K(T, V) = K_c(T) = \frac{N_B}{N_A} = \frac{q_B'}{q_A} = \frac{q_B}{q_A} e^{\frac{-\varepsilon}{kT}},$$

i en ser $q_A = q_B$, queda

$$K(T, V) = e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}$$

Aquesta constant també es fa igual a $K_P(T)$ si les molècules es troben en fase gas i en condicions d'idealitat. Es pot comprovar que aquesta constant és igual al *quocient* de les dues funcions de probabilitat especificades a l'apartat anterior (veure l'exercici 9).



Gràfica III.12.3. Representació de les funcions de probabilitat p_A i p_B del problema 6.

- f) La representació de la funció donada a l'apartat d) es pot veure a la Gràfica III.12.1. En base a aquest resultat, a altes temperatures, la constant d'equilibri tendeix a ser la unitat. Això vol dir que, en aquestes condicions, les dues espècies en equilibri es troben en iguals quantitats. Això és prou coherent: a altes temperatures tots els estats es fan accessibles i, atesa la uniformitat en la distribució dels estats (equivalent a la igualtat en la densitat d'estats de cada espècie), no hi ha cap preferència per ocupar estats d'un o altre tipus (a la gràfica III.12.3 veiem com la probabilitat associada a cada espècie es fa igual a $1/2$). En canvi, a baixes temperatures, l'estat basal de l'espècie A és l'únic que pràcticament esdevé accessible i la constant d'equilibri tendeix a valer zero. En aquest cas, l'espècie dominant és la A . Per aquesta reacció doncs, mai aconseguiríem que l'espècie B fos la dominant en aquest equilibri (a no ser que es variessin altres condicions del sistema).

7. Calcular, a 1000 K, la constant d'equilibri, K_p , de la reacció entre dos àtoms de sodi i la molècula diatòmica corresponent: $2\text{Na}_{(g)} \rightleftharpoons \text{Na}_{2(g)}$. Ometre, tal i com es fa habitualment, el càlcul de les funcions de partició nuclear. Es disposa de les dades següents:

- L'estat electrònic fonamental del sodi atòmic és un $^2S_{1/2}$ (doblet S amb número quàntic $J=1/2$, atès que la seva configuració electrònica fonamental és $3s^1$, presentant un electró $3s$ desaparellat).
- El primer estat electrònic excitat es troba molt per sobre del basal i a 1000K es considera que no està poblat significativament.
- De la Taula II.5.1 sabem que la temperatura rotacional característica de l'espècie diatòmica és igual a 0.2220 K.
- Segons la Taula II.6.1, la temperatura característica vibracional del Na_2 és de 229 K.
- L'estat electrònic fonamental del Na_2 no està degenerat. L'energia de dissociació és igual a $D_e=1.22 \cdot 10^{-19}$ J/molècula.

La constant d'equilibri demanada es calcula com

$$K_p(T) = (kT)^{-1} \frac{q_{\text{Na}_2} / V}{(q_{\text{Na}} / V)^2}.$$

Caldrà, doncs, avaluar dues funcions de partició.

Per cada àtom de sodi, la funció de partició només té contribució translacional i electrònica:

$$q_{\text{Na}} = (q_{\text{Na}})_t (q_{\text{Na}})_e = \frac{V}{(\Lambda_{\text{Na}})^3} g_0.$$

Podem calcular $\Lambda_{\text{Na}} = \frac{h}{(2\pi m_{\text{Na}} kT)^{1/2}} = 1.151 \cdot 10^{-11} \text{m}$.

Atès el terme espectral de l'estat electrònic basal del sodi, la seva degeneració és igual a $g_0=2 \times 1/2 + 1 = 2$ (a la secció II.7 s'ha comentat com fer aquest càlcul per àtoms coneixent el terme espectral). Llavors,

$$\frac{q_{\text{Na}}}{V} = \frac{g_0}{(\Lambda_{\text{Na}})^3} = 1.312 \cdot 10^{33} \text{m}^{-3}$$

Pel que respecta a la molècula diatòmica, en la seva la funció de partició intervenen les contribucions translacional, rotacional, vibracional i electrònica:

$$q_{\text{Na}_2} = (q_{\text{Na}_2})_t (q_{\text{Na}_2})_r (q_{\text{Na}_2})_v (q_{\text{Na}_2})_e.$$

Vegem-ne el seu càlcul amb més detall:

Contribució translacional: Atès que es compleix la relació de masses $2m_{Na} = m_{Na_2}$, hi ha una relació directa entre les longituds d'ona termal de les

$$\text{espècies Na i Na}_2: \Lambda_{Na_2} = \Lambda_{Na} / \sqrt{2} = 8.139 \cdot 10^{-12} \text{ m i}$$

$$\frac{(q_{Na_2})_t}{V} = 1.855 \cdot 10^{33} \text{ m}^{-3}.$$

Contribució rotacional: A 1000 K, que és una temperatura molt més gran que la característica rotacional, podem considerar l'expressió de la funció de partició rotacional clàssica. No hem d'oblidar el número de simetria $\sigma=2$ (seccions II.5 i II.9):

$$(q_{Na_2})_r = q_r^c = \frac{T}{\sigma \Theta_r} = 2252.$$

Aquest valor ens indica que, a aquesta temperatura, hi ha molts estats rotacionals accessibles.

$$\text{Contribució vibracional: } (q_{Na_2})_v = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} = 4.357.$$

Contribució electrònica: Segons el criteri exposat en el text, i considerant que la degeneració de l'estat electrònic és la unitat, l'energia de dissociació D_e ens permetrà calcular la contribució:

$$(q_{Na_2})_e = e^{+D_e/kT} = e^{+8.838} = 6892.4$$

El resultat és un nombre gran. Això és degut a que aquesta energia de dissociació es comporta com a negativa (altament estabilitzant, atès que en la reacció es forma un enllaç químic) respecte l'origen que s'ha pres en el càlcul de les altres funcions de partició. Fixem-nos que l'energia de dissociació emprada és D_e , el paràmetre clàssic que es correspon amb la fondària del pou de potencial (veure la figura III.12.2). A l'exercici següent es veu quina relació hi ha entre D_e i D_0 , la de punt zero quàntica, i com es relaciona això amb el càlcul de la funció de contribució vibracional.

Col·leccionant els resultats parcials, s'obté que $\frac{q_{Na_2}}{V} = 1.2547 \cdot 10^{41} \text{ m}^{-3}$ d'on

$$K_P(T) = (kT)^{-1} 7.292 \cdot 10^{-26} \text{ Pa}^{-1} P^0,$$

on les unitats s'han arraconat a la dreta i, alhora, s'indica que cal compensar-les a través de la pressió estàndard de referència, $P^0=10^5\text{Pa}=1\text{bar}$, per obtenir un valor adimensional. Així,

$$K_p(1000)=5.28 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1} P^0 = 0.535 \text{ atm}^{-1} P^0.$$

El valor experimental a aquesta temperatura és de $0.47 \text{ atm}^{-1} P^0$. Els valors numèrics que s'han presentat són molt sensibles a les dades espectroscòpiques originals. És per això que el resultat teòric és lleugerament diferent en altres llocs de la bibliografia. Tot i això, a la temperatura de 1000K, si la pressió parcial de cada gas és petita, el sistema es comporta com una mescla de gasos ideals i els resultats obtinguts i els experimentals són perfectament comparables.

En aquest cas, la constant d'equilibri termodinàmica val

$$K(1000) = K_p(1000) (P^0)^{-(-1)} = 0.528.$$

Per la reacció inversa $\text{Na}_{2(\text{g})} \leftrightarrow 2\text{Na}_{(\text{g})}$, la constant termodinàmica es calcula com l'inversa de la que acabem d'avaluar: $K'(1000)=K(1000)^{-1}=1.89$.

8. En relació al criteri d'establiment d'un zero d'energies i a la manera en que s'han fet els càlculs del problema anterior, demostrar que la relació (III.12.4) admet una altra notació en termes del valor de D_0 , (veure la Figura III.12.2). Fer-ho a partir de l'estudi de les funcions de partició vibracional i electrònica.

Considerem el cas d'una molècula diatòmica. El producte de les funcions de partició vibracional i electrònica és

$$q_v q_e = \left(\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \right) \left(g_0 e^{D_e/kT} \right).$$

Recordant la definició de la temperatura característica vibracional (secció II.6), $\Theta_v=hv/k$, escrivim

$$q_v q_e = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} g_0 e^{D_e/kT - \Theta_v/2T} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} g_0 e^{\frac{1}{kT} \left(D_e - \frac{1}{2} hv \right)}.$$

Segons la Figura III.12.2, en definir la quantitat D_0 o energia de dissociació real, s'obté

$$D_0 = D_e - \frac{1}{2} hv.$$

Així doncs, es pot escriure

$$q_v q_e = \left(\frac{1}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \right) \left(g_0 e^{D_0/kT} \right),$$

on cada terme s'identifica amb una funció de partició. Atesa la forma escrita finalment per a la funció de partició vibracional, veiem que el canvi de notació és equivalent a considerar l'estat basal vibracional com a zero d'energies vibracionals. En base a aquest criteri, hem d'emprar la relació (II.6.4) enlloc de la (II.6.2). De retruc, i per tal de compensar això, també ha canviat el zero de referència de l'energia electrònica. Això ha fet aparèixer el terme D_0 enlloc del D_e .

Les dues opcions expressades en la primera i la darrera equacions d'aquest exercici són les que permeten escriure la relació (III.12.4) de dues maneres.

9. Demostrar que la constant d'equilibri $K(V,T)$ es pot escriure en termes de les probabilitats d'ocupació dels estats de cada tipus de molècula.

Segons el que s'ha vist en el text, per a cada espècie química X es compleix que la probabilitat d'ocupar algun dels seus estats quàntics és

$$p_X = \frac{N_X}{N},$$

on N_X representa el nombre de molècules del tipus X , mentre que N és el nombre total de molècules que es troben en equilibri.

Així doncs, la constant d'equilibri $K(V,T)$ és

$$K(V,T) = \frac{N_C^c N_D^d \dots}{N_A^a N_B^b \dots} = \frac{(p_C N)^c (p_D N)^d \dots}{(p_A N)^a (p_B N)^b \dots} = \frac{p_C^c p_D^d \dots}{p_A^a p_B^b \dots} N^{c+d+\dots-a-b-\dots}$$

Atesa la definició del terme Δn donada en el text, es pot escriure

$$K(V,T) = \frac{p_C^c p_D^d \dots}{p_A^a p_B^b \dots} N^{\Delta n}.$$

Així doncs, en fixar el volum, la temperatura i altres lligams del sistema químic, l'equilibri s'assoleix quan les molècules manifesten distribucions al llarg dels estats que reproduïxen experimentalment les probabilitats

d'ocupació teòriques. En canviar els lligams o els paràmetres del sistema, aquestes probabilitats també canvien. Llavors és quan l'equilibri es desplaça cap a productes o reactius.

10. La molècula d'età presenta dos **estats conformacionals**¹³: l'alternat (el d'energia inferior) i l'eclipsat. La separació energètica entre aquests dos estats és de $2 \cdot 10^{-20}$ J/molècula. Considerant només aquests dos estats moleculars, contestar a les preguntes següents tot raonant breument les respostes:

- Quin és el valor numèric de la funció de partició a 20 °C?
- Com es calcularia, a la mateixa temperatura, el logaritme neperià de la funció de partició d'un membre del col·lectiu canònic format per un mol de molècules en fase gas?
- Quina fracció de molècules presenta la conformació alternada a aquesta temperatura?
- Quant val la constant K_c de l'equilibri *molècula alternada* \Leftrightarrow *molècula eclipsada* a aquesta temperatura?
- Dibuixar dues gràfiques on en elles es representi de forma qualitativa la variació de la constant d'equilibri K_c i de l'entropia S del sistema en funció de la temperatura. Indicar per a cada cas quin valor asimptòtic s'assoleix a altes temperatures. Dir per què a temperatura nul·la cada gràfica té una ordenada a l'origen igual a zero.

- a) L'expressió general de la funció de partició és $q = \sum_i e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}}$, que en aquest problema, en haver-hi només dos estats, esdevé
- $$q = \sum_{i=1}^2 e^{\frac{-\varepsilon_i}{kT}} = e^{\frac{-\varepsilon_1}{kT}} + e^{\frac{-\varepsilon_2}{kT}}$$
- . Si assignem una energia zero a l'estat basal ($\varepsilon_1=0$), l'energia de l'estat excitat és $\varepsilon_2=2 \cdot 10^{-20}$ J. Llavors, en complir-se que $\varepsilon_2/kT=4.95$, s'obté

$$q = e^{\frac{-0}{kT}} + e^{-4.95} = 1 + e^{-4.95} = 1.007.$$

¹³ No hem considerat aquest tipus d'estats en la formulació desenvolupada en el text. Atesa la generalitat de les expressions i els conceptes descrits, tant podríem considerar aquests tipus d'estats com responsables d'una nova contribució a la funció de partició molecular com, tal i com es fa aquí, la característica que permet diferenciar entre dos tipus de molècules que intervien en un equilibri químic. Es recomana la lectura introductòria del llibre de Maczek per iniciar l'estudi de les torsions i rotacions internes moleculars enteses com nous graus de llibertat moleculars, els quals originen les seves pròpies funcions de partició.

- b) La funció de partició del col·lectiu és $Q = \frac{q^{N_A}}{N_A!}$ on el factorial té en compte

que tractem amb un sistema de partícules deslocalitzades (fase gas). Així es compleix que $\ln Q = \ln q^{N_A} - \ln N_A! = N_A \ln q - \ln N_A!$. Opcionalment, podem emprar també la fórmula d'Stirling, obtenint llavors

$$\ln Q = N_A \ln q - N_A \ln N_A + N_A = N_A (\ln q - \ln N_A + 1).$$

- c) La fracció de molècules es correspon amb la probabilitat d'ocupació de l'estat basal. En general, la probabilitat d'ocupació d'un estat és

$$p_i = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{q}, \text{ que en el nostre cas és } p_1 = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}}}{q} = \frac{e^{-\frac{0}{kT}}}{q} = \frac{1}{q} = 0.9930.$$

Un 99.30 % de les molècules es troben en la conformació alternada.

- d) Hi ha almenys dues maneres de resoldre aquesta qüestió: En tractar-se d'una reacció amb estequiometria 1:1, la constant d'equilibri és el quocient entre les concentracions de molècules alternades i eclipsades: $K_c = \frac{[\text{alternada}]}{[\text{eclipsada}]}$. Cada concentració és proporcional al

nombre de molècules de cada tipus i inversament proporcional al volum que ocupen: $[\text{alternada}] = n_1/V$ i $[\text{eclipsada}] = n_2/V$. Així $K_c = \frac{n_2/V}{n_1/V} = \frac{n_2}{n_1}$.

Aquest quocient és proporcional a les probabilitats d'ocupació de cada estat:

$$K_c = \frac{Np_2}{Np_1} = \frac{p_2}{p_1} = \frac{1 - \frac{1}{q}}{\frac{1}{q}} = q - 1 = 0.007. \text{ Una altra manera de}$$

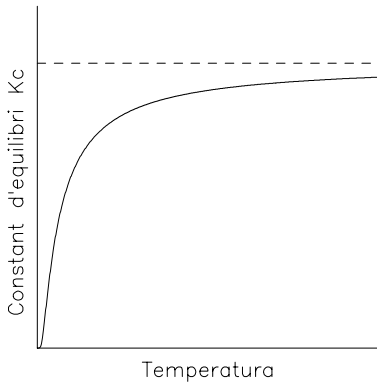
resoldre la pregunta consisteix en aplicar directament la fórmula

$$K_c = \frac{q_2}{q_1} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}. \text{ En aquest cas caldrà anar en cura alhora d'assignar un}$$

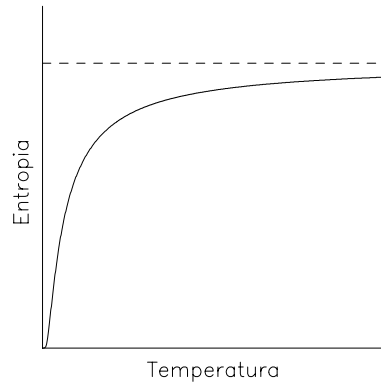
valor numèric a cada terme: aquí q_1 i q_2 són, respectivament, les funcions de partició associades al conjunts d'estats alternats i eclipsats. En haver-hi un sol estat de cada tipus es compleix que $q_1 = q_2 = 1$. Pel que respecte al valor numèric de ΔE_0 , aquest increment és la separació energètica entre els estats inferiors alternat i eclipsat i el seu valor coincideix amb el donat a

$$\text{l'enunciat. Així } K_c = \frac{1}{1} e^{-4.95} = 0.007.$$

e) Les gràfiques que es demanen són la III.12.4 i la III.12.5 que ara segueixen:



Gràfica III.12.4. Veure el problema 10.



Gràfica III.12.5. Veure el problema 10.

En relació als valors asimptòtics que s'han representat podem dir que, a altes temperatures, les molècules d'età poden assolir qualsevol dels dos estats perquè aquests esdevenen fàcilment assolibles. Hi haurà tantes molècules en un estat com a l'altre. En aquest cas $K_c(T=\infty)=1$. Alhora, els dos estats es comporten com a degenerats. Segons la fórmula de Boltzmann, $S=k\ln w$. Per n molècules el pes és $w=2^n$ i, llavors, $S(T=\infty)=nk\ln 2$. La quantitat $s(T=\infty)=k\ln 2$ es correspon amb l'entropia associada a cada molècula. Com a cas particular tenim, per exemple, que, per un mol de molècules $S(T=\infty)=R\ln 2$, atès que es compleix que $N_A k=R$.

En el zero absolut de temperatures només hi ha un sol estat accessible, el basal. Totes les molècules es troben en la conformació alternada i $K_c(T=0)=0$. Respecte a l'entropia, en haver-hi un sol estat accessible es compleix que, també per n molècules, $w=1^n=1$ i, segons la fórmula de Boltzmann $S(T=0)=0$. Aquest resultat és compatible amb el tercer principi de la Termodinàmica.

Pel que respecta a la gràfica de l'entropia, es remet al lector a l'estudi de la secció III.15 (sistemes de dos nivells).

11. A la figura adjunta es mostra l'esquema d'estats quàntics que presenten dues molècules hipotètiques A i B . La molècula A presenta dos estats mentre que B només un. La separació energètica entre dos estats consecutius és igual a $\epsilon=10^{-21}$ J/molècula. Se sap que, una vegada assolit l'equilibri termodinàmic, la població de l'estat basal de les molècules A és igual al nombre d'Avogadro, mentre que la de l'estat basal de les molècules de tipus B és la meitat de la primera. Amb aquestes dades, contestar a les preguntes següents:

a) A quina temperatura es troba la mescla de reactius?

- b) Indicar quina és la població a l'estat excitat de les molècules A .
 c) Quant val la constant K_c de l'equilibri $A \leftrightarrow B$ a la temperatura esmentada?

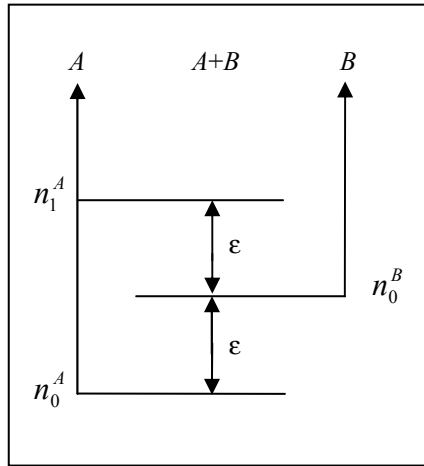


Figura III.12.6. Estats quàntics de les molècules A i B comentades en el problema 11.

- a) Plantegem el quocient de poblacions dels estats basals de cada tipus de molècula: $\frac{n_0^B}{n_0^A} = e^{-(\varepsilon_0^B - \varepsilon_0^A)/KT}$ i, ateses les dades de l'enunciat, d'aquí s'obté l'equació $\frac{1}{2} = e^{-\varepsilon/KT}$. Prenent logaritmes i operant es troba que

$$T = \frac{\varepsilon}{K \ln 2}.$$

En substituir els valors numèrics de ε i K , la temperatura és de $T = 104.5 \text{ K} = -168.7^\circ\text{C}$.

- b) Pel que es diu a l'enunciat, cada separació energètica ε fa disminuir la població d'un estat en un factor de dos. Així, la població de l'estat excitat de les molècules A és igual a $N_A/4$. Aquest resultat es pot demostrar plantejant una equació similar a la de l'apartat anterior: si denotem per n_1^A a la població de l'estat excitat de la molècula A , el quocient de poblacions entre

els seus dos estats és igual a $\frac{n_1^A}{n_0^A} = e^{-2\varepsilon/KT} = (e^{-\varepsilon/KT})^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{4}$,

on hem emprat un dels resultats parcials de l'apartat anterior.

c) En base als resultats anteriors, plantegem el quocient de poblacions de cada tipus de molècula:

d)

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{N_B/V}{N_A/V} = \frac{N_B}{N_A} = \frac{n_0^B}{n_0^A + n_1^A} \\ &= \frac{\frac{N_A}{2}}{N_A + \frac{N_A}{4}} = \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{1}{4}} = \frac{2}{5} = 0.4. \end{aligned}$$

També es podia fer servir la fórmula més general expressada en termes de les funcions de partició de cada espècie molecular:

$$\begin{aligned} K_c &= \frac{q_B}{q_A} e^{-\varepsilon/KT} = \frac{1}{1 + e^{-2\varepsilon/KT}} e^{-\varepsilon/KT} \\ &= \frac{1}{e^{+\varepsilon/KT} + e^{-\varepsilon/KT}} = \frac{1}{2 + \frac{1}{2}} = \frac{2}{5} = 0.4, \end{aligned}$$

on, de nou, s'ha emprat un dels resultats numèrics parcials del primer apartat.

12. Considerar el punt número 5 que s'ha discutit en comentar els resultats de l'estudi de la reacció particular examinada a l'inici d'aquesta secció. En Termodinàmica, tot procés espontani d'evolució irreversible es pot iniciar en retirar (realment o virtualment) una restricció del sistema. En aquell cas, l'addició del catalitzador jugava aquest paper. Demostrar que, en base a això, es pot demostrar que la variació d'entropia en el procés ha de ser positiva (segon postulat). Fer-ho considerant la relació de Boltzmann i com varien els pesos de les configuracions dominants en el procés.

Pel que s'ha comentat, en eliminar la restricció, el sistema termodinàmic evoluciona espontàniament fins assolir més estats. En el procés, els pesos de les configuracions inicial (w_1) i final (w_2) han augmentat. Així, $w_2 > w_1$ i es pot escriure que

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln w_2 - k \ln w_1 = k \ln \frac{w_2}{w_1} > 0.$$

El resultat és compatible amb el segon principi de la Termodinàmica.

13. Considerar la mateixa reacció en fase gasosa del problema 4: $A \rightleftharpoons 2B$. Suposar que aquest procés de reacció s'efectua en condicions de volum i temperatura constants. Plantejar la condició de minimitzar la funció potencial (apèndix H) adequada respecta a la variació del número de partícules (o mols) d'una espècie i sota la restricció estequiomètrica de conservació de la matèria. Interpretar el resultat final.

En considerar un membre del col·lectiu canònic (sistema termodinàmic tancat), la funció potencial a minimitzar és l'energia lliure de Helmholtz, $A = -kT \ln Q$. En ser $A = U - TS$ i sabent que la temperatura es manté constant al llarg del procés, la recerca d'un mínim d'aquesta funció està associat a la recerca d'un valor el més baix possible de l'energia interna U juntament amb la recerca del valor més gran possible de l'entropia S que sigui compatible amb el de U . La situació final serà la d'equilibri.

Forçar que la funció A sigui mínima és equivalent a cercar un màxim del valor de Q o del seu logaritme neperià:

$$\ln Q = \ln \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B}}{N_A! N_B!}.$$

En aquesta expressió, totes les funcions de partició es calculen respecte a un origen comú. Els termes factorials apareixen pel fet que el sistema es troba en fase gas (partícules indistingibles o deslocalitzades).

La restricció estequiomètrica obliga al compliment de la condició

$$\gamma = N_A + \frac{N_B}{2},$$

on el factor 2 (i també un factor 1 que no s'escriu!) prové de l'estequiometria de la reacció. Així, per exemple, si en iniciar la reacció només es disposa del reactiu A , el valor numèric de γ coincideix amb el de partícules d'aquesta espècie.

La maximització de la funció $\ln Q$ es podria fer emprant el mètode dels multiplicadors de Lagrange (apèndix J), però aquí és suficient fer una substitució senzilla:

$$\ln Q = \ln \frac{q_A^{N_A} q_B^{2(\gamma - N_A)}}{N_A! [2(\gamma - N_A)]!}.$$

És a dir,

$$\ln Q = N_A \ln q_A + 2(\gamma - N_A) \ln q_B - \ln(N_A!) - \ln\{[2(\gamma - N_A)]!\}.$$

En aplicar l'aproximació d'Stirling obtenim una expressió derivable:

$$\ln Q = N_A \ln q_A + 2(\gamma - N_A) \ln q_B - (N_A \ln N_A - N_A) - 2\{(\gamma - N_A) \ln [2(\gamma - N_A)] - (\gamma - N_A)\}.$$

Cercarem el màxim derivant respecte el nombre de molècules del reactiu A . En fer això assegurem que la funció energia lliure de Helmholtz assoleixi un mínim amb relació a la desaparició o formació de reactiu:

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} = \ln q_A - 2 \ln q_B - \left(\ln N_A + \frac{N_A}{N_A} - 1 \right) - 2 \left\{ - \ln [2(\gamma - N_A)] + \frac{(\gamma - N_A)}{(\gamma - N_A)} (-1) + 1 \right\}.$$

Simplificant termes s'arriba a¹⁴

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} &= \ln q_A - 2 \ln q_B - \ln N_A + 2 \ln [2(\gamma - N_A)] \\ &= \ln q_A - 2 \ln q_B - \ln N_A + 2 \ln N_B. \end{aligned}$$

És a dir, la condició és que

$$0 = \frac{\partial \ln Q}{\partial N_A} = \ln \frac{q_A}{q_B^2} - \ln \frac{N_A}{N_B^2},$$

la qual ens porta a la relació d'igualtat i definició de la constant d'equilibri:

¹⁴ D'aquí sorgeix la condició de punt estacionari de la funció. Curiosament, el lector pot comprovar que la imposició del requisit de ser punt màxim (segona derivada negativa) ens aboca a les condicions físiques trivials que N_A i N_B siguin positius o que també ho sigui γ . Així, la condició de màxim valor de Q (i mínim de la funció A) està garantida.

$$K(V, T) = \frac{N_B^2}{N_A} = \frac{q_B^2}{q_A}$$

El resultat ens permet veure com la minimització de la funció potencial A ens condueix a una situació de compliment de la condició imposada per la constant d'equilibri. També observem com els coeficients estequiomètrics de la reacció acaben esdevenint potències (veure exercici 4), tant del número de partícules (i , per tant, de la concentració) com de les funcions de partició. Els resultat obtingut es pot generalitzar fàcilment i coincideix amb l'exposat a la part de teoria d'aquesta secció.

En el desenvolupament, ha estat rellevant suposar que les partícules estaven deslocalitzades. Això ha tingut com a conseqüència la presència dels factorials del nombre de partícules, la qual cosa ha derivat en la seva aparició en la definició de la constant $K(V, T)$. Si alguna de les dues substàncies es troba en una fase condensada pura (sobretot en el cas de tractar amb un sòlid perfecte), el valor corresponent del seu nombre de partícules no apareix a la definició de la funció de partició canònica Q . Llavors, aquest nombre no apareix a l'expressió de la constant $K(V, T)$. Per tant, a la constant d'equilibri expressada en termes de concentracions (o activitats), K_c , no apareix el component en qüestió. Això està relacionat amb el fet general que, en una constant d'equilibri termodinàmica, les activitats dels compostos purs que es troben en fases condensades (sòlids i líquids) es prenen com la unitat (si la pressió del sistema és petita, aquest és el valor de referència).

14. Considerar una reacció química genèrica entre gasos ideals: $aA + bB + \dots \Leftrightarrow cC + dD + \dots$. Se sap que la relació entre la *constant d'equilibri termodinàmica* $K=K(T)$, i l'increment d'entalpia lliure de la reacció és $\Delta G = -RT \ln K$ i que la variació d'entalpia de la reacció ve donada per la relació

$$\Delta G = \sum_i^{\text{productes}} \nu_i G_{i,m} + \sum_j^{\text{reactius}} \nu_j G_{j,m}$$

on intervenen les entalpies lliures molars de reactius i productes. S'ha tingut en compte que els coeficients ν_i dels productes són tots positius i que els coeficients ν_j dels reactius són tots negatius. Per altra banda, en el problema III.11.3 i en el text s'han donat expressions per a l'entalpia lliure molar (potencial químic) d'un gas ideal:

$$\Delta G = G_m - G_m(0) = -RT \ln \frac{q}{N_A}$$

on es fa referència a l'entalpia lliure molar origen (desconegut) particular de cada substància. Amb aquestes dades deduir l'expressió per a la constant d'equilibri K_p de la reacció. Com es justifica la presència del terme exponencial en dita expressió?

A partir de les expressió del potencial químic de cada gas, obtenim

$$G_m = G_m(0) - RT \ln \frac{q}{N_A},$$

En inserir aquesta relació a l'expressió de la variació d'entalpia lliure de la reacció ens queda

$$\begin{aligned} \Delta G = & \sum_i^{\text{productes}} \nu_i \left(G_{i,m}(0) - RT \ln \frac{q_i}{N_A} \right) \\ & + \sum_j^{\text{reactius}} \nu_j \left(G_{j,m}(0) - RT \ln \frac{q_j}{N_A} \right), \end{aligned}$$

és a dir,

$$\begin{aligned} \Delta G = & \left(\sum_i^{\text{productes}} \nu_i G_{i,m}(0) + \sum_j^{\text{reactius}} \nu_j G_{j,m}(0) \right) \\ & - RT \left(\sum_i^{\text{productes}} \nu_i \ln \frac{q_i}{N_A} + \sum_j^{\text{reactius}} \nu_j \ln \frac{q_j}{N_A} \right) \\ = & \Delta G(0) - RT \left(\sum_i^{\text{productes}} \ln \left(\frac{q_i}{N_A} \right)^{\nu_i} + \sum_j^{\text{reactius}} \ln \left(\frac{q_j}{N_A} \right)^{\nu_j} \right), \end{aligned}$$

on s'ha definit l'increment dels orígens de mesura de les entalpies lliures dels reactants. Per una reacció on només intervenen gasos ideals en el zero absolut, aquesta variació d'entalpia és fa igual a

$$\Delta G(0) = \Delta U(0) = \Delta E_0,$$

és a dir, a la variació de les energies internes molars de cada espècie en el zero absolut. Aquest terme, en unitats per molècula es correspon amb el terme $\Delta \epsilon_0$ definit en el text.

Escrivim doncs,

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta E_0 - RT \left(\ln \prod_i^{\text{productes}} \left(\frac{q_i}{N_A} \right)^{v_i} + \prod_j^{\text{reactius}} \ln \left(\frac{q_j}{N_A} \right)^{v_j} \right) \\ &= \Delta E_0 - RT \ln \frac{\prod_i^{\text{productes}} \left(\frac{q_i}{N_A} \right)^{v_i}}{\prod_j^{\text{reactius}} \ln \left(\frac{q_j}{N_A} \right)^{-v_j}}.\end{aligned}$$

Els coeficients v_i coincideix amb els coeficients estequiomètrics dels productes, mentre que els coeficients v_j són els negatius dels coeficients estequiomètrics dels reactius. Per tant,

$$\Delta G = \Delta E_0 - RT \ln \frac{\left(\frac{q_C}{N_A} \right)^c \left(\frac{q_D}{N_A} \right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A} \right)^a \left(\frac{q_B}{N_A} \right)^b} = -RT \left\{ \frac{-\Delta E_0}{RT} + \ln \frac{\left(\frac{q_C}{N_A} \right)^c \left(\frac{q_D}{N_A} \right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A} \right)^a \left(\frac{q_B}{N_A} \right)^b} \right\},$$

on hem forçat l'extracció del factor comú RT per tal de poder fer una comparació amb la relació, $\Delta G = -RT \ln K$. Concloem que

$$\begin{aligned}\ln K &= \frac{-\Delta E_0}{RT} + \ln \frac{\left(\frac{q_C}{N_A} \right)^c \left(\frac{q_D}{N_A} \right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A} \right)^a \left(\frac{q_B}{N_A} \right)^b} \\ &= \ln e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}} + \ln \frac{\left(\frac{q_C}{N_A} \right)^c \left(\frac{q_D}{N_A} \right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A} \right)^a \left(\frac{q_B}{N_A} \right)^b} = \ln \left\{ \frac{\left(\frac{q_C}{N_A} \right)^c \left(\frac{q_D}{N_A} \right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A} \right)^a \left(\frac{q_B}{N_A} \right)^b} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}} \right\},\end{aligned}$$

i així

$$K = K(T) = \frac{\left(\frac{q_C}{N_A}\right)^c \left(\frac{q_D}{N_A}\right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A}\right)^a \left(\frac{q_B}{N_A}\right)^b} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}.$$

En derivar aquesta expressió, s'ha considerat que el potencial químic es calcula en disposar d'un mol de cada gas (perquè és una variació d'entalpia molar). Així, es compleix que $PV = N_A kT$ i la constant número d'Avogadro es pot substituir pel quocient PV/kT . Així en resulta

$$\begin{aligned} K &= \frac{\left(\frac{q_C}{PV/kT}\right)^c \left(\frac{q_D}{PV/kT}\right)^d}{\left(\frac{q_A}{PV/kT}\right)^a \left(\frac{q_B}{PV/kT}\right)^b} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}} \\ &= (kT)^{c+d+\dots-a-b-\dots} \frac{q_C^c q_D^d}{q_A^a q_B^b} (PV)^{a+b+\dots-c-d-\dots} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}}, \end{aligned}$$

que, en les unitats habituals de treball és

$$K(T) = \underbrace{(RT)^{\Delta n} \frac{q_C^c q_D^d}{q_A^a q_B^b}}_{K_p(T)} V^{-\Delta n} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}} P^{-\Delta n},$$

on hem identificat el terme Δn i les constants K_c i K_p definits en el text. Aquesta darrera relació ens posa de manifest els lligams que hi ha entre la constant termodinàmica $K(T)$ i les constants $K_c(T)$ i $K_p(T)$. De fet, per ser més rigorosos hauríem d'haver derivat la deducció referint-nos a un estat estàndard. En aquest cas, la relació entre $K(T)$ i $K_p(T)$ obtinguda coincideix amb la que es dona en el text:

$$K(T) = K_p(T) (P^0)^{-\Delta n}.$$

Al llarg de la deducció, hem comprovat que el terme exponencial prové, tal i com ja s'ha explorat en el text, del fet que les funcions de partició moleculars es calculen per estats que tenen un origen de mesura distint.

15. Ateses les relacions $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ i $\Delta G = -RT \ln K$, podem escriure

$$\ln K = \frac{-\Delta G}{RT} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}.$$

Així veiem com la constant d'equilibri termodinàmica està relacionada amb termes energètics (ΔH) i entròpics (ΔS). Aquest fet es pot interpretar directament de la relació

$$\ln K(T) = \frac{-\Delta E_0}{RT} + \ln \frac{\left(\frac{q_C}{N_A}\right)^c \left(\frac{q_D}{N_A}\right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A}\right)^a \left(\frac{q_B}{N_A}\right)^b},$$

la qual hem extret de l'exercici anterior. Els primer factor depèn de la de la temperatura i de la diferència energètica ΔE_0 (o $\Delta \epsilon_0$) que hi ha entre els estats fonamentals dels reactius i productes. Els aspectes entròpics es poden associar als quocients entre funcions de partició molecular i al repartiment de les espècies al llarg dels estats. És per això que aquest factor té molt a veure amb la densitat dels estats moleculars. En base a aquestes idees, discutir quins valors prendran les constants d'equilibri en funció de la temperatura pels casos de reaccions senzilles endoenergètiques o exoenergètiques i on productes o reactius presenten una major densitat d'estats. Estudiar els 4 casos.

Farem una descripció de les 4 possibilitats per una reacció amb estequiometria 1:1 i recorrent a imatges gràfiques similars a la III.12.1 però ubicant l'estat fonamental més energètic a la dreta (endoenergètiques, $\Delta E_0 > 0$) o a l'esquerra (exoenergètiques, $\Delta E_0 < 0$) i considerant que l'espècie molecular amb més densitat d'estats és el reactiu ($\Delta S < 0$) o el producte ($\Delta S > 0$).

- Reacció endoenergètica ($\Delta E_0 > 0$) i entròpicament favorable ($\Delta S > 0$, productes amb més densitat d'estats). Aquest cas es correspon amb la representació de la Gràfica de III.12.1. A baixes temperatures el terme energètic $\Delta E_0/RT$ predomina en donar el valor gran i positiu a la constant $K(T)$ i s'afavoreix la formació de reactius (desplaçament a l'esquerra). A temperatures baixes el terme entròpic és poc rellevant. A temperatures altes, el terme energètic perd rellevància i cobra importància l'entròpic. L'equilibri es desplaça en el sentit d'accedir a més estats, és a dir, cap a productes.
- Reacció endoenergètica ($\Delta E_0 > 0$) i entròpicament desfavorable ($\Delta S < 0$, reactius amb més densitat d'estats). A baixes temperatures el sistema es comporta com el cas anterior. A temperatures altes l'equilibri es desplaça en el sentit dels reactius, atès que aquests presenten més densitat d'estats.

En aquest cas, doncs, en tot el rang de temperatures l'equilibri està desplaçat cap a reactius.

- Reacció exoenergètica ($\Delta E_0 < 0$) i entròpicament favorable ($\Delta S > 0$). Es tracta del mateix cas anterior però invertint la reacció (canviant els papers de reactius per productes i viceversa). Per tant, en tot el rang de temperatures, l'equilibri es troba desplaçat cap a productes.
- Reacció exoenergètica ($\Delta E_0 < 0$) i entròpicament desfavorable ($\Delta S < 0$). Aquest cas es correspon amb el contrari del primer que hem estudiat però ara capgirant el paper de reactius i productes. A temperatures baixes l'equilibri es desplaça cap a productes, però a altes temperatures torna a dominar el terme entròpic (densitat d'estats) i la reacció està desplaçada cap a reactius.

Dels quatre resultats, veiem com n'hi ha dos (el segon i el tercer) que impulsen a tenir l'equilibri totalment desplaçat en una sola direcció. En general, també hem vist com el terme que controla el procés a altes temperatures sempre és l'entròpic. Això ja es desprèn de la relació

$$\ln K = \frac{-\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}$$

donada a l'enunciat: atès que l'increment d'entalpia està dividit per la temperatura, aquest terme perd rellevància en el cas que la temperatura sigui gran.

En reaccions com les dels exercicis 7 i 18, el punt d'equilibri depèn de la temperatura del sistema perquè energèticament s'afavoreix la formació de la molècula diatòmica, mentre que el criteri entròpic afavoreix per al formació dels dos àtoms en estat lliure. Per a més informació, veure el problema 17.

16. A l'exercici anterior s'ha evitat emprar les paraules endotèrmic ($\Delta H > 0$) i exotèrmic ($\Delta H < 0$). Això s'ha fet així perquè el terme ΔE_0 està relacionat directament amb l'energia interna i no amb l'entalpia. Per altra part, si s'hagués confós un terme per l'altre, hauríem arribat a la conclusió errònia que el procés podria violar el *principi de Le Chatelier*¹⁵. En realitat, el terme entàlpic també porta incorporada informació al respecte de la densitat d'estats. On? Resol la pregunta en el marc de les expressions de la Termodinàmica Estadística.

¹⁵ El principi va ser enunciat el 1888 i, pel que respecta al comportament de l'equilibri en funció de la temperatura, aquest troba el seu sustentacle teòric a l'equació de van't Hoff (1887), que es citarà a l'exercici següent.

Podem recórrer a la relació (III.7.2):

$$H = NkT \left[T \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} + V \left(\frac{\partial \ln q}{\partial V} \right)_{N,T} \right].$$

El primer terme que hi ha entre parèntesis és energètic. El podem identificar amb l'energia interna i , atesa l'expressió diferencial, ens informa qualitativament¹⁶ de com varia H en funció de la temperatura. El segon terme també depèn de la temperatura (a través de la funció de partició!) però el que ara és rellevant és que el terme ens informa qualitativament de com varia l'entalpia en funció del volum del sistema. Vàrem discutir a la secció III.4 (veure també el problema III.4.1) que en variar el volum del sistema (en fer un treball mecànic) també canviava l'espaiat entre els estats quàntics. Aquesta dependència volumètrica, doncs, també està lligada a la densitat dels estats.

Concloem que l'entalpia té informació tant de l'energia dels estats com de la seva densitat. És per això que, en estudiar la dependència energètica del desplaçament de l'equilibri, el principi de Le Chatelier s'aplica en termes de l'entalpia.

17. Considerar una reacció del tipus $AB_{(g)} \leftrightarrow A_{(g)} + B_{(g)}$. Comentar perquè a altes temperatures aquest tipus de reaccions solen estar afavorides entròpicament i es desplacen cap a la dreta. Tractar els compostos gasosos com a gasos ideals sense estructura interna i justificar la resposta des del punt de vista dels valors numèrics de les funcions de partició que apareixen a la constant d'equilibri.

El quocient rellevant és $\frac{q_A q_B}{q_{AB}}$. Tal i com ens indica l'enunciat, podem obviar

les contribucions rotacionals, vibracionals, electròniques i nuclears a les funcions de partició. De fet, aquests termes són petits en comparació al valor numèric que adquireixen les funcions de partició translacionals. Qualitativament, hem d'admetre que els valors de q_A , q_B i q_{AB} són similars (del mateix ordre de magnitud) i, per tant, el valor numèric del producte $q_A q_B$ és molt més gran que el terme q_{AB} . En conseqüència, el quocient $q_A q_B / q_{AB}$ és molt més gran que la unitat. Això és un indicador del fet que els productes de la reacció presenten una densitat d'estats molt més gran que els reactius. És per això que, a altes temperatures, en predominar el factor entròpic, l'equilibri es desplaça cap a la dreta.

¹⁶ En tots dos termes apareix q , la qual depèn de la temperatura i del volum: $q = q(T, V, N)$, tal i com es va dir a la secció I.5

Generalment, aquest tipus de reaccions són endotèrmiques (es pot justificar això dient que cal trencar enllaços moleculars per tal d'obtenir els productes). El principi de Le Chatelier ja ens diu que, en augmentar la temperatura, l'equilibri es desplaça cap a la dreta. Fixem-nos però, que el raonament fet en el marc de la Termodinàmica Estadística és més subtil perquè explica realment quin és el factor conductor del fenomen: l'entropia. I aquesta explicació ha prescindit del coneixement de l'exotermicitat o endotermicitat de la reacció. En realitat, a temperatures altes, el terme entàlpic deixa de tenir importància (veure el problema 15) i el que juga un paper rellevant és l'entròpic. En les reaccions gasoses ideals, els estats normals són independents de la pressió i de la relació anterior s'obté l'equació de van't Hoff:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

i també que

$$R \frac{d(T \ln K)}{dT} = \Delta S^0.$$

Per altra banda, i en termes més propis de la Termodinàmica Estadística, a altes temperatures tots els estats esdevenen accessibles i acabaran predominant l'espècie o espècies que presentin una major densitat d'estats, incrementant així l'entropia del sistema.

18. Determinar quines són les constants d'equilibri $K_c(T)$, $K_p(T)$ i la termodinàmica $K(T)$ per la reacció de dissociació de la molècula de iode en fase gas a 1274K: $I_{2(g)} \rightleftharpoons 2I_{(g)}$. La degeneració electrònica per l'àtom de iode en el seu estat fonamental és 4 (Taula II.7.1). Pel que respecta a la molècula diatòmica, la seva degeneració electrònica és 1 i les temperatures característiques rotacional i vibracional són 0.05369 K (Taula II.5.1) i 307 K (Taula II.6.1). El terme $\Delta \epsilon_0/k=17910$ K està referit al primer estat quàntic vibracional de la molècula diatòmica. La massa atòmica del iode és de 127 u.m.a. Prendre el valor de la pressió estàndard de referència igual a $P^0=10^5$ Pa=1 bar.

Pel iode atòmic s'obté:

$$m_I = 127 \text{ g mol}^{-1} = 2.109 \cdot 10^{-25} \text{ Kg àtom}^{-1}.$$

$$\Lambda_I = \frac{h}{(2\pi m_I kT)^{1/2}} = 4.34 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad \text{i} \quad q_I(I)/V = (1/\Lambda_I)^3 = 1.224 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3}.$$

Pel iode molecular s'obté $m_{I_2} = 2 \times m_I = 4.284 \cdot 10^{-25} \text{ kg molècula}^{-1}$ i

$$\Lambda_{I_2} = \frac{h}{(2\pi m_{I_2} kT)^{1/2}} = 3.045 \cdot 10^{-12} \text{ m} \quad \text{d'on } q_t(I_2)/V = (1/\Lambda_t)^3 = 3.543 \cdot 10^{34} \text{ m}^{-3}.$$

Atès que les dues masses difereixen en un factor de 2, els valors numèrics de les dues funcions de partició translacional es relacionen a través d'un factor de $2^{3/2}$.

$q_r = q_r^c = 1274 / (2 \times 0.05369) = 11864.4$. Hi ha molts estats rotacionals accessibles.

$$q_v = \frac{1}{1 - e^{-\frac{307}{1274}}} = 4.67. \text{ Hi ha força nivells vibracionals accessibles. En el}$$

càlcul, implícitament s'assumeix que hi ha uns 12000 estats rotacionals assolibles per cada nivell vibracional. Per altra part, el terme exponencial val

$$e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}} = e^{-\frac{17910}{1274}} = e^{-14.06} = 7.846 \cdot 10^{-7}.$$

Aquest terme es podria haver inclòs a la contribució electrònica (veure els problemes 7 i 8). Per trencar l'enllaç molecular i obtenir productes, cal vèncer una energia de dissociació gran. Per això aquest terme contribueix a que l'equilibri estigui desplaçat cap a reactius. En canvi, però, els quocients de funcions de partició translacionals afavoreixen la formació de productes (veure el problema 17). Fent-hi intervenir les degeneracions dels estats electrònics, la constant d'equilibri en termes de concentracions val

$$K_c(T = 1274 \text{ K}) = \frac{\left[\frac{q_t(I)}{V} q_e(I) \right]^2}{\frac{q_t(I_2)}{V} q_r(I_2) q_v(I_2) q_e(I_2)} e^{-\frac{\Delta \epsilon_0}{kT}} = 9.58 \cdot 10^{23}.$$

Aquest valor numèric està donat en unitats per molècula i no molar. Dividint el denominador pel nombre d'Avogadro i el numerador pel seu quadrat, s'obté que, en unitats molars, $K_c(1274 \text{ K}) = 1.59 \text{ mols m}^{-3} / c^0 = 1.59 \cdot 10^{-3}$, on hem considerat que la concentració estàndard de referència és $c^0 = 1 \text{ M}$.

El valor de K_P es calcula a partir de la relació

$$K_P(T) = (kT)^{\Delta n} K_c(T)$$

i $K_P(1274 \text{ K}) = (1.381 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1} 1274 \text{ K})^1 9.58 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3} = 16855 \text{ Pa} / P^0$. Així,

$$K_P(1274 \text{ K}) = 0.166 \text{ atm} / P^0.$$

Així, la constant d'equilibri termodinàmica s'obté a partir de la relació

$$K(T) = (P^0)^{-\Delta n} K_p(T)$$

i

$$K(1274\text{K}) = (100000 \text{ Pa})^{-1} 16855 \text{ Pa} = 0.168.$$

Pel cas dels gasos ideals, la constant d'equilibri K_p s'identifica amb la termodinàmica.

A aquesta temperatura, el valor experimental és de 0.167. En aquest cas s'observa com la gran energia de dissociació de la molècula diatòmica és la causant del petit valor de la constant, tot i el gran efecte numèric de les funcions de partició translacionals (consultar els comentaris del problema anterior).

Si a l'enunciat només es demanés el valor de la constant termodinàmica $K(T)$, aquesta s'hauria pogut obtenir directament emprant la fórmula donada en el text,

$$K(T) = \frac{\left(\frac{q_C}{N_A}\right)^c \left(\frac{q_D}{N_A}\right)^d}{\left(\frac{q_A}{N_A}\right)^a \left(\frac{q_B}{N_A}\right)^b} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}},$$

de la qual se'n veu el seu origen en el problema 14.

19. Considerar la reacció química $\text{HCl} + \text{DBr} \rightleftharpoons \text{DCl} + \text{HBr}$. Demostrar que la seva constant d'equilibri K_c s'aproxima a la unitat a temperatures altes. Suposar que el canvi isotòpic no afecta a les distàncies ni a les forces d'enllaç.

La constant d'equilibri és

$$K_c = \frac{\frac{q_{\text{DCl}}}{V} \frac{q_{\text{HBr}}}{V}}{\frac{q_{\text{HCl}}}{V} \frac{q_{\text{DBr}}}{V}} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}} = \frac{q_{\text{DCl}} q_{\text{HBr}}}{q_{\text{HCl}} q_{\text{DBr}}},$$

on s'han simplificat els volums i el terme exponencial es considera la unitat, atès que la temperatura és molt gran i els reactius i productes són molècules molt semblats (tenen espectres energètics relativament similars).

Per una molècula diatòmica AB , la funció de partició és

$$q_{AB} = \left\{ \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \right\} \left\{ \frac{2IkT}{\sigma\hbar^2} \right\} \left\{ \frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}} \right\},$$

on s'han separat les contribucions translacional, rotacional i vibracional. Ignorem les contribucions nuclear i electrònica.

En considerar temperatures grans, $T \rightarrow \infty$ i es pot aproximar la funció de partició vibracional a

$$\frac{e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\Theta_v}{2T}}} \rightarrow \frac{1 - \frac{\Theta_v}{2T}}{1 - \left(1 - \frac{\Theta_v}{2T}\right)} = \frac{1 - \frac{\Theta_v}{2T}}{\frac{\Theta_v}{2T}} = \frac{2T}{\Theta_v} - 1 \rightarrow \frac{2T}{\Theta_v},$$

Alhora, molts dels termes que apareixen en el quocient de funcions de partició se simplifiquen. Per exemple, en considerar el quocient que involucra una parella de molècules isotòpicament relacionades s'obté

$$\begin{aligned} \frac{q_{DCl}}{q_{HCl}} &= \frac{\left(\frac{2\pi(m_D + m_{Cl})kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{2I_{DCl}kT}{\sigma\hbar^2} \frac{2T}{\Theta_{DCl}}}{\left(\frac{2\pi(m_H + m_{Cl})kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \frac{2I_{HCl}kT}{\sigma\hbar^2} \frac{2T}{\Theta_{HCl}}} \\ &= \left(\frac{m_D + m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{I_{DCl}}{I_{HCl}} \frac{\Theta_{HCl}}{\Theta_{DCl}}. \end{aligned}$$

Per altra part, ateses les definicions del moment d'inèrcia rotacional i la temperatura característica vibracional (veure les seccions II.5 i II.6), es compleix que

$$\frac{I_{DCl}}{I_{HCl}} = \frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} \quad \text{i} \quad \frac{\Theta_{HCl}}{\Theta_{DCl}} = \left(\frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} \right)^{\frac{1}{2}},$$

on s'ha suposat, de forma respectiva i tal i com permet l'enunciat, que la substitució isotòpica no afecta a les distàncies d'enllaç ni a les constants de força.

Així, en resulta

$$\frac{q_{DCl}}{q_{HCl}} = \left(\frac{m_D + m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} \left(\frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} \right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{m_D + m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Simplificant, romanen els termes

$$\frac{q_{DCl}}{q_{HCl}} = \left(\frac{m_D + m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{m_D + m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}} \frac{\frac{m_D m_{Cl}}{m_D + m_{Cl}}}{\frac{m_H m_{Cl}}{m_H + m_{Cl}}} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{m_D m_{Cl}}{m_H m_{Cl}} \right)^{\frac{3}{2}},$$

és a dir,

$$\frac{q_{DCl}}{q_{HCl}} = \left(\frac{m_D}{m_H} \right)^{\frac{3}{2}}$$

De forma anàloga s'obté que

$$\frac{q_{HBr}}{q_{DBr}} = \left(\frac{m_H}{m_D} \right)^{\frac{3}{2}}$$

i, en conseqüència, la constant d'equilibri tendeix a la unitat:

$$K_c = \frac{q_{DCl} q_{HBr}}{q_{HCl} q_{DBr}} = \left(\frac{m_D}{m_H} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m_H}{m_D} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.$$

20. Determinar a 1000K quina és la constant K_P per l'equilibri que s'estableix en la reacció de bescanvi isotòpic de la molècula de O_2 : $^{16}O_2(g) + ^{18}O_2(g) \rightleftharpoons 2 ^{16}O^{18}O(g)$. Les dades necessàries per a efectuar el càlcul es donen a continuació:

- Freqüències de vibració del mode normal: $\nu(^{16}O_2)=4.7397 \cdot 10^{13} \text{Hz}$, $\nu(^{18}O_2)=4.4669 \cdot 10^{13} \text{Hz}$, $\nu(^{16}O^{18}O)=4.6043 \cdot 10^{13} \text{Hz}$.
- Factors de simetria: 1 per les homonuclears i 2 per la heteronuclear (recordem que isotops diferents són en realitat àtoms diferents).
- Masses atòmiques: 16 i 18 u.m.a. per a cada tipus d'isòtop.
- Considerar que les espècies comparteixen el mateix valor de funcions de partició electrònica i nuclear.

Podem anticipar que, en efectuar els càlculs quasi tots els termes que originen els reactius també es troben en els productes (tenint en compte l'estequiometria de la reacció i exceptuant les petites discrepàncies entre les freqüències de vibració –la força dels enllaços– i les masses atòmiques). El factor rellevant serà el quocient de constants rotacionals (vet aquí una de les característiques d'interès d'aquest paràmetre!). Aquest quocient es calcularà com $2^2=4$. Aquest serà el valor aproximat de la constant d'equilibri. Si considerem les freqüències vibracionals i les masses de les espècies iguals, la densitat d'estats de reactius i productes estan en relació 2 a 1. En base al resultat del problema 4 d'aquesta secció, s'obté de nou el resultat $K_p=4$.

El valor 4 de la constant d'equilibri es pot entendre d'una altra manera: es correspon amb les 4 maneres o possibilitats distintes (físicament distingibles) que hi ha de formar les molècules heteronuclears a partir de les homonuclears. A continuació es mostren aquestes possibilitats tot emprant uns subíndexs que permeten distingir cada àtom. Se suposa que es parteix de les molècules $^{16}\text{O}_1$ - $^{16}\text{O}_2$ i $^{18}\text{O}_1$ - $^{18}\text{O}_2$ i que, per rotació, s'apropen els dos àtoms que s'indiquen a cada opció:

$$1: ^{16}\text{O}_1\dots^{18}\text{O}_1 \ ; \ 2: ^{16}\text{O}_1\dots^{18}\text{O}_2 \ ; \ 3: ^{16}\text{O}_2\dots^{18}\text{O}_1 \ ; \ 4: ^{16}\text{O}_2\dots^{18}\text{O}_2.$$

Les constants termodinàmica, $K(T)$, $K_p(T)$ i $K_c(T)$ coincideixen. Procedirem a efectuar el càlcul. Ens aprofitarem que molts termes constants es simplifiquen a les expressions. Així, per exemple, calcularem les diferents contribucions a K_c que provenen d'aspectes translacionals, rotacionals, vibracionals i electrònics:

$$K_c = K_c^{trans} K_c^{rot} K_c^{vib} K_c^{el} K_c^{nuc}.$$

L'enunciat ens permet suposar que $K_c^{el} K_c^{nuc} = 1$.

La contribució translacional vindrà donada per

$$K_c^{trans} = \frac{\left(\frac{q_t(^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{V} \right)^2}{\frac{q_t(^{16}\text{O}^{16}\text{O})}{V} \frac{q_t(^{18}\text{O}^{18}\text{O})}{V}} = \frac{q_t(^{16}\text{O}^{18}\text{O})^2}{q_t(^{16}\text{O}^{16}\text{O}) q_t(^{18}\text{O}^{18}\text{O})},$$

és a dir,

$$K_c^{trans} = \left(\frac{m(^{16}\text{O}^{18}\text{O})^2}{m(^{16}\text{O}^{16}\text{O}) m(^{18}\text{O}^{18}\text{O})} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{34^2}{32 \times 36} \right)^{\frac{3}{2}} = 1.0052.$$

Estrictament, a la contribució rotacional hauríem de considerar que els moments d'inèrcia moleculars són distints pel fet que canvia la massa reduïda i

també canvia la distància interatòmica. Aquí suposarem (tal i com es fa moltes vegades) que la distància interatòmica queda inalterada pel canvi isotòpic. Llavors, la contribució rotacional a K_c dependrà del quocient entre masses reduïdes i números de simetria:

$$\begin{aligned}
 K_c^{rot} &= \frac{\left(\frac{\mu(^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{\sigma(^{16}\text{O}^{18}\text{O})}\right)^2}{\frac{\mu(^{16}\text{O}^{16}\text{O})}{\sigma(^{16}\text{O}^{16}\text{O})} \frac{\mu(^{18}\text{O}^{18}\text{O})}{\sigma(^{18}\text{O}^{18}\text{O})}} \\
 &= \frac{\left(\frac{1}{1} \frac{16 \times 18}{16 + 18}\right)^2}{\left(\frac{1}{2} \frac{16 \times 16}{16 + 16}\right) \left(\frac{1}{2} \frac{18 \times 18}{18 + 18}\right)} = 2^2 \frac{\left(\frac{16 \times 18}{16 + 18}\right)^2}{\frac{16}{2} \frac{18}{2}},
 \end{aligned}$$

on separem els termes que provenen del número de simetria i de les masses reduïdes per poder apreciar la importància relativa de cadascuna:

$$K_c^{rot} = 4 \times 0.9965 = 3.9862.$$

Incloem a la contribució vibracional el terme exponencial que prové de la diferència d'energies dels estats basals de reactius i productes:

$$K_c^{vib} = \frac{q_v(^{16}\text{O}^{18}\text{O})^2}{q_v(^{16}\text{O}^{16}\text{O}) q_v(^{18}\text{O}^{18}\text{O})} e^{\frac{-\Delta\epsilon_0}{kT}}.$$

Definim l'increment energètic $\Delta\epsilon_0$ en termes de les energies de punt zero.

$$\frac{\Delta\epsilon_0}{kT} = \frac{1}{2} h \frac{2\nu(^{16}\text{O}^{18}\text{O}) - \nu(^{16}\text{O}^{16}\text{O}) - \nu(^{18}\text{O}^{18}\text{O})}{kT} = 4.8 \cdot 10^{-4}.$$

$$\text{Així } e^{\frac{-\Delta\epsilon_0}{kT}} = 0.9995.$$

També en podríem haver fet el càlcul a partir de les temperatures característiques vibracionals. Aquestes s'obtenen multiplicant per h i dividint per k ($h/k=4.79929 \cdot 10^{-11}$ sK) cada freqüència. Els valors respectius per les molècules de $^{16}\text{O}_2$, $^{18}\text{O}_2$ i $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ són 2274.72, 2143.8 i 2209.74 K.

El criteri emprat per definir l'increment energètic $\Delta\epsilon_0$ ens força a considerar la relació (II.6.4) per avaluar cada funció de partició vibracional. Emprant les temperatures característiques de vibració que acabem de calcular obtenim

$$\frac{q_v(^{16}\text{O}^{18}\text{O})^2}{q_v(^{16}\text{O}^{16}\text{O})q_v(^{18}\text{O}^{18}\text{O})} = \frac{\left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v(^{16}\text{O}^{18}\text{O})}{T}}}\right)^2}{\frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v(^{16}\text{O}^{16}\text{O})}{T}}} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\Theta_v(^{18}\text{O}^{18}\text{O})}{T}}}} = 0.9993.$$

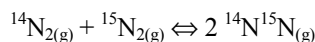
Llavors, la contribució vibracional és $K_c^{vib} = 0.9988$. Aquest valor proper a 1 era d'esperar, ateses les semblances entre les molècules involucrades en la reacció i també la seva estequiometria. En aquest cas, les temperatures característiques vibracionals no es poden considerar gaire més grans que la de 1000K.

Finalment, i pel fet que en aquest problema $\Delta n = 0$, les tres constants d'equilibri $K(T)$, $K_p(T)$ i $K_c(T)$ prenen el mateix valor

$$K = K_p = K_c = 4.00 \text{ a } T=1000\text{K},$$

que és el valor que havíem predit més amunt. L'èxit de la predicció es fonamenta en el manteniment de l'estequiometria de la reacció (1+1 mols per donar-ne 2) i en la semblança de les molècules involucrades en el procés.

21. Sabent que la temperatura característica vibracional de la molècula de $^{14}\text{N}_2$ és de $\Theta_{14,14}=3374\text{K}$ (veure la Taula II.6.1), calcular, en el cas de considerar temperatures prou altes, quan val la constant d'equilibri de la reacció



Considerar les mateixes aproximacions fetes en el problema 19.

Atesa l'estequiometria de la reacció, s'identifiquen les constants d'equilibri i valen

$$K(T) = K_p(T) = K_c(T) = \frac{\left(\frac{q_{14,15}}{V}\right)^2}{\frac{q_{14,14}}{V} \frac{q_{15,15}}{V}} e^{\frac{-\Delta E_0}{RT}},$$

on, per fer referència a les espècies químiques, s'especificuen com a subíndexs les masses de cadascun dels àtoms que formen la molècula.

Fent consideracions similars a les del problema 19, s'arriba a obtenir la relació

$$K_c(T) = \frac{(m_{14} + m_{15})^3}{(2m_{14} 2m_{15})^{\frac{3}{2}}} \frac{\left(\frac{\mu_{14,15}}{1}\right)^2}{\frac{\mu_{14,14}}{2} \frac{\mu_{15,15}}{2}} \left\{ \frac{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{14,14}}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{15,15}}{T}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{14,15}}{T}}\right)^2} \right\} e^{-\frac{(2\Theta_{14,15} - \Theta_{14,14} - \Theta_{15,15})}{2T}},$$

on la principal diferència rau en el fet que aquí és rellevant el paper que juga el factor de simetria de cada molècula.

Demostrem que el terme que hi ha tancat entre claudàtors es pot considerar que val la unitat. Tal i com s'ha vist en el problema 19, a altes temperatures aquest terme tendeix a

$$C = \frac{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{14,14}}{T}}\right) \left(1 - e^{-\frac{\Theta_{15,15}}{T}}\right)}{\left(1 - e^{-\frac{\Theta_{14,15}}{T}}\right)^2} \rightarrow \frac{\frac{\Theta_{14,14}}{T} \frac{\Theta_{15,15}}{T}}{\left(\frac{\Theta_{14,15}}{T}\right)^2} = \frac{\Theta_{14,14} \Theta_{15,15}}{\Theta_{14,15}^2}.$$

Per altra banda, en el problema anterior es justifica la relació genèrica

$$\frac{\Theta_{HCl}}{\Theta_{DCl}} = \left(\frac{\mu_{DCl}}{\mu_{HCl}}\right)^{\frac{1}{2}}, \text{ amb la qual cosa, en aplicar-la aquí s'obté}$$

$$\frac{\Theta_{14,15}}{\Theta_{14,14}} = \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{14,15}}\right)^{\frac{1}{2}} \text{ d'on } \Theta_{14,15} = \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{14,15}}\right)^{\frac{1}{2}} \Theta_{14,14} \text{ i, per analogia,}$$

$$\Theta_{15,15} = \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{15,15}}\right)^{\frac{1}{2}} \Theta_{14,14}. \text{ Així, en queda}$$

$$\begin{aligned}
 C \rightarrow \frac{\Theta_{14,14} \Theta_{15,15}}{\Theta_{14,15}^2} &= \frac{\Theta_{14,14} \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{15,15}} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta_{14,14}}{\left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{14,15}} \right) \Theta_{14,14}^2} \\
 &= \frac{\left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{15,15}} \right)^{\frac{1}{2}}}{\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{14,15}}} = \frac{\mu_{14,15}}{(\mu_{14,14} \mu_{15,15})^{\frac{1}{2}}}
 \end{aligned}$$

i

$$C \rightarrow \frac{\frac{14 \times 15}{14 + 15}}{\left(\frac{14 \times 14}{14 + 14} \frac{15 \times 15}{15 + 15} \right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{\frac{14 \times 15}{14 + 15}}{\left(\frac{14}{2} \frac{15}{2} \right)^{\frac{1}{2}}} = 2 \frac{(14 \times 15)^{\frac{1}{2}}}{14 + 15} = 0.9994.$$

Ahora, el terme exponencial conté el factor

$$2\Theta_{14,15} - \Theta_{14,14} - \Theta_{15,15} = 2 \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{14,15}} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta_{14,14} - \Theta_{14,14} - \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{15,15}} \right)^{\frac{1}{2}} \Theta_{14,14} \text{ que}$$

és

$$\begin{aligned}
 2\Theta_{14,15} - \Theta_{14,14} - \Theta_{15,15} &= \Theta_{14,14} \left[2 \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{14,15}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 - \left(\frac{\mu_{14,14}}{\mu_{15,15}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\
 &= \Theta_{14,14} \left[2 \left(\frac{\frac{14 \times 14}{14 + 14}}{\frac{14 \times 15}{14 + 15}} \right)^{\frac{1}{2}} - 1 - \left(\frac{\frac{14 \times 14}{14 + 14}}{\frac{14 \times 14}{15 + 15}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \\
 &\approx 2.924 \times 10^{-4} \Theta_{14,14} = 0.9865.
 \end{aligned}$$

Així, les constants d'equilibri valen

$$\begin{aligned}
 K(T) &= \frac{(14+15)^3}{(4 \times 14 \times 15)^2} 4 \frac{\left(\frac{14 \times 15}{14+15}\right)^2}{\frac{14 \times 14}{14+14} \frac{15 \times 15}{15+15}} 0.9994 e^{\frac{-0.493}{T}} \\
 &= 4 \frac{29^3}{840^{\frac{3}{2}}} \frac{\left(\frac{210}{29}\right)^2}{7 \frac{15}{2}} 0.9994 e^{\frac{-0.493}{T}},
 \end{aligned}$$

o bé

$$K(T) = 4 \cdot e^{\frac{-0.493}{T}}.$$

A temperatures altes, aquestes constants prenen el valor de 4 (veure el problema anterior).

22. Considerar una mescla de dos gasos ideals B i C . Expressar la funció de Helmholtz del sistema, A , en termes de la probabilitat d'ocupació dels estats de cada tipus de gas. Relacionar el resultat amb la condició d'evolució espontània, és a dir, de minimització de la funció A :

Per aquest sistema, la funció de partició és

$$Q = Q_B Q_C = \frac{q_B^{N_B} q_C^{N_C}}{N_B! N_C!},$$

on N_B i N_C representen el número de partícules de cada gas. A partir de la relació (III.10.1) s'obté

$$A = -kT \ln Q = -kT [N_B \ln q_B + N_C \ln q_C - \ln(N_B!) - \ln(N_C!)]$$

Per altra banda, tal i com s'indica en el text, la probabilitat d'ocupació dels estats de les partícules del gas B o C són, respectivament,

$$p_B = \frac{q_B}{q} \quad \text{i} \quad p_C = \frac{q_C}{q},$$

on q és la funció de partició del sistema global. Llavors,

$$q_B = qp_B \quad \text{i} \quad q_C = qp_C$$

i la funció A és

$$A = -kT[N_B \ln(qp_B) + N_C \ln(qp_C) - \ln(N_B!) - \ln(N_C!)]$$

d'on

$$A = -kT[N_B \ln p_B + N_C \ln p_C + N_B \ln q + N_C \ln q - \ln(N_B!) - \ln(N_C!)].$$

A partir d'aquesta expressió, per una banda, i de forma similar al problema III.10.8, es pot comprovar com la funció A és extensiva (atès que U i S ho són!):

$$A = \underbrace{\{-kT[N_B \ln p_B + N_B \ln q - \ln(N_B!)]\}}_{A_B} + \underbrace{\{-kT[N_C \ln p_C + N_C \ln q - \ln(N_C!)]\}}_{A_C} = A_B + A_C.$$

Per altra banda, l'expressió permet afirmar que la condició de minimització¹⁷ de la funció A d'un sistema o d'una de les seves parts està relacionada amb el requisit de maximització d'un terme del tipus

$$N \ln p + N \ln q - \ln(N!),$$

és a dir, de la maximització de la probabilitat d'ocupació dels seus estats quàntics. De fet, per fer augmentar la probabilitat d'ocupació dels estats, cal incrementar la seva accessibilitat fent variar la temperatura o les energies dels diferents nivells energètics (manipulant algunes condicions lligams del sistema termodinàmic). És per això que el valor numèric de la funció de partició també augmenta.

¹⁷ En relació al requisit de minimització de la funció A és interessant veure el tractament que s'en fa a l'article de Douglas K. Russell al *Journal of Chemical Education*, 73(4) (abril 1996) 299-300.

III.13 Constants de velocitat de les reaccions químiques. Teoria de l'estat de transició

La Termodinàmica Estadística ens proveeix d'una tècnica que permet calcular quines són les constants de velocitat cinètiques de les reaccions senzilles. En la Teoria Cinètica Química, per una reacció del tipus



la velocitat v en què esdevé la reacció no és, en general, constant. Aquesta velocitat es defineix com la raó de canvi de les concentracions de reactius o productes en relació al temps. Atesa l'estequiometria d'aquest exemple, la definició de velocitat és:

$$v = \frac{-d[A]}{dt} = \frac{-d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt}.$$

Es comprova experimentalment que la velocitat de reacció també pot obeir a una relació o *equació cinètica* que expressa l'anomenada **lleï d'acció de masses**:

$$v = k_v [A]^a [B]^b.$$

Aquí k_v és la *constant de velocitat*¹ i els nombres a i b són, respectivament, l'*ordre de reacció* per a cada reactiu. Els ordres de reacció no tenen res a veure amb els coeficients de la reacció química. De fet, ni tan sols tenen que ser nombres enters. A l'exemple proposat, la suma $a+b$ és l'*ordre total de la reacció*.

En aquesta secció veurem com podem expressar la constant de velocitat k_v , en termes de funcions de partició. Una manera de trobar-ne la relació és fer-ho en el marc de l'anomenada *Teoria de l'estat de transició*². En aquest context, la deducció es basa en diverses hipòtesis en les que es recorre al concepte d'equilibri químic. Bàsicament, el raonament consisteix en acceptar que els reactius interaccionen fins formar el que s'anomena l'*estat de transició*³. Podem enunciar les hipòtesis en què es basa la teoria:

- 1) Els sistemes moleculars que evolucionen de reactius a estat de transició no ho poden fer al revés.

¹ A la bibliografia, aquesta constant es sol denotar amb el símbol k , però aquí no es fa així per tal de no confondre-la amb la constant de Boltzmann.

² H. Eyring, M. Polanyi i M. G. Evans foren qui la varen desenvolupar durant la dècada dels anys 30. La teoria també s'anomena *Teoria del complex activat* o *Teoria de les velocitats absolutes*. Una altra alternativa, encara que menys exitosa, és la *Teoria de col·lisions*.

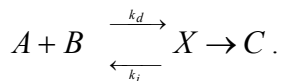
³ També es pot anomenar *complex activat*, tot i que modernament no es recomana emprar aquest terme.

- 2) Les molècules de reactius i l'estat de transició estan distribuïdes al llarg dels seus estats energètics seguint la distribució de Boltzmann⁴.
- 3) Si bé tot el sistema no es troba en equilibri, la concentració⁵ de l'estat de transició es pot calcular emprant la teoria de l'equilibri.
- 4) Els moviments nuclears i electrònics són separables⁶.
- 5) El moviment de l'estat de transició al llarg de la seva *coordenada de reacció*⁷ es pot separar d'altres moviments i es pot tractar com una vibració o una translació especials.
- 6) Es podem ometre els efectes quàntics, com per exemple, l'efecte túnel.

Estudiarem el cas d'una reacció elemental on els ordres de reacció individuals són iguals a la unitat i, per tant, en el procés se satisfà la relació

$$v = k_v [A][B]. \quad (\text{III.13.2})$$

En aquest cas, la formulació que desenvoluparem s'aplicarà a processos on intervinguin només dues molècules de reactius que formen productes. Es tracta dels processos anomenats bimoleculars⁸. L'esquema gràfic que podem associar a una reacció simple bimolecular com la (III.13.1) i en relació als postulats que s'acaben d'enunciar és el que segueix:



S'indiquen quines són les constants de velocitat per la reacció directa, k_d , i inversa, k_i , de l'equilibri *formal* que es considera establert entre reactius i estat de transició, el qual s'ha representat amb el símbol X . En realitat, el sistema, des d'un punt de vista termodinàmic, es troba en una situació de *quasiequilibri*⁹.

⁴ Això no implica que el sistema es trobi realment en un estat d'equilibri.

⁵ Aquesta concentració a la que farem referència és fictícia, perquè a l'estat de transició no se li pot atribuir un temps de vida mitjana... El premi Nobel de química atorgat el 1999 va recaure sobre investigació puntera en aquest camp. Segurament les noves teories permetran reformular o puntualitzar algunes de les coses que aquí es diuen.

⁶ En aquest context, es diu llavors que el procés de reacció té característiques adiabàtiques. Realment aquesta suposició és una condició forta: al llarg del procés no podem pensar mai que els estats electrònics es mantenen invariables perquè la pròpia formació de la supermolècula estat de transició ja és l'origen de *nous* estats electrònics.

⁷ Pels nostres propòsits, podem pensar que la coordenada de reacció és el camí monodimensional que el sistema segueix en evolucionar de reactius a productes. La seva definició és teòrica i matemàticament s'expressa sense ambigüitats.

⁸ Es defineix *molecularitat* d'una reacció simple o d'un procés elemental com el nombre de molècules reaccionants que formen l'estat de transició.

⁹ Aquest concepte permet als autors especialitzats explicar que l'equilibri formal s'estableix entre l'estat de transició que prové de reactius i no a partir del que es pugui haver originat dels productes. Aquí obviem aquest detall dient que la reacció cap a productes és unidireccional.

És fàcil veure quina relació hi ha entre les constants de velocitat k_d i k_i i la d'equilibri K_c entre reactius i estat de transició. Només cal pensar que, pel fet que les concentracions de reactius i d'estat de transició s'han de mantenir constants, les velocitats de reacció directa i inversa també han de ser iguals:

$$v_d = v_i. \quad (\text{III.13.3})$$

Ahora, podem recórrer a les relacions que expressen aquestes velocitats de reacció en termes dels respectius reactius:

$$v_d = k_d [A][B] \quad \text{i} \quad v_i = k_i [X], \quad (\text{III.13.4})$$

les quals provenen de plantejar les equacions cinètiques dels processos directe i invers.

Així, de (III.13.3) i de (III.13.4) és immediat veure que el quocient entre les constants de velocitat directa i inversa és igual a la constant d'equilibri expressada en concentracions (tercera hipòtesi):

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[X]}{[A][B]} = K_c.$$

Pel que s'ha vist a la secció III.12 i a través de la relació (III.12.15), aquesta constant d'equilibri *formal* es pot escriure en termes de les funcions de partició de reactius i d'estat de transició¹⁰:

$$K_c = \frac{k_d}{k_i} = \frac{[X]}{[A][B]} = \frac{q_X / V}{(q_A / V)(q_B / V)} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}}.$$

En aquesta relació V és el volum del sistema i la quantitat ΔE_0 representa l'**energia d'activació** de l'estat de transició a zero kelvin (veure el seu origen en el tema III.12). Així, la concentració de l'estat de transició es pot expressar com (hipòtesi 3 de la teoria):

$$[X] = [A][B] \frac{q_X / V}{(q_A / V)(q_B / V)} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}} \quad (\text{III.13.5})$$

i la velocitat de la reacció queda controlada per la velocitat en la que l'estat de transició es transforma en productes.

¹⁰ Mantindrem la notació on cada funció de partició està dividida pel volum del sistema. A la secció II.10 hem vist que això es tracta a la pràctica dividint la funció de partició translacional per aquest volum.

En les funcions de partició que intervenen a (III.13.5) no considerarem, en primera aproximació, les contribucions electrònica (aquest fet és associable a la quarta hipòtesi de la teoria) ni nuclears. Per altra part, i pel que respecta a l'estat de transició, es demostra que la seva naturalesa és tal que té un grau de llibertat reservat al trencament o formació d'enllaços al llarg de la coordenada de reacció. Aquest grau de llibertat es pot estudiar de dues maneres: hi ha autors que el tracten com una quasi-translació (això és el que va fer originalment Eyring) i li apliquen les fórmules relatives a la funció de partició translacional. Altres, en canvi, tal i com farem aquí, el tracten com una vibració molt feble associada a una freqüència molt petita (es parla d'una oscil·lació sense força de restauració i en el tractament matemàtic i numèric això es tradueix en el fet que té associada una freqüència imaginària). En aquest darrer cas, el terme que cal multiplicar a la funció de partició vibracional tendeix a

$$\lim_{\nu \rightarrow 0} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu}{kT}\right)} = \frac{kT}{h\nu}.$$

Aquest resultat s'ha de considerar a l'equació (III.13.5). A la funció de partició q_X , dels $3n-5$ o $3n-6$ graus de llibertat, se n'extreu aquest en particular, de tal manera que escrivim

$$q_X = \frac{kT}{h\nu} q_X',$$

on la funció de partició q_X' s'avalua de la forma habitual, però en els diferents factors que originen la funció de partició vibracional s'obvia el terme vibracional del que estem parlant (aquest és el significat de l'apòstrof que fem servir aquí). Ara, l'expressió (III.13.5) queda

$$[X] = [A][B] \frac{kT}{h\nu} \frac{q_X' / V}{(q_A / V)(q_B / V)} e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}}$$

i s'interpreta que la freqüència imaginària ν és la que marca la pauta de descomposició de l'estat de transició cap a productes¹¹. Així, la velocitat de reacció és

$$\nu = \nu [X] = [A][B] \frac{kT}{h} \frac{(q_X' / V)}{(q_A / V)(q_B / V)} e^{-\frac{\Delta E_0}{kT}},$$

¹¹ Aquí trobem una altra qüestió sobre la que reflexionar: aquesta interpretació es fa només en un sol sentit, tot i que també es podria argumentar que una part de les molècules de complex activat poden evolucionar cap a reactius. Per corregir això, a vegades s'introdueix a la formulació un factor multiplicatiu anomenat *coeficient de transmissió*. En molts casos aquest terme val la unitat, però en altres és considerablement menor.

on el terme kT/h s'anomena *factor de freqüència*. Per comparació amb la relació (III.13.2) concloem que la constant de velocitat absoluta del procés global (III.13.1) és¹²

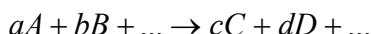
$$k_v = \frac{kT}{h} \frac{q_X' / V}{(q_A / V)(q_B / V)} e^{\frac{-\Delta E_0}{kT}}. \quad (\text{III.13.6})$$

Tot i les fortes condicions imposades per les hipòtesis en què es basa la teoria de l'estat de transició, aquesta fórmula permet obtenir en molts casos bones aproximacions als valors numèrics de les constants de velocitat de reaccions senzilles. Actualment encara s'investigen noves teories o refinaments per poder explicar el comportament de sistemes més grans i tractar situacions molt més realistes. Un camp en el que es treballa molt és en el de la simulació i la dinàmica moleculars. Per altra banda, l'any 1999 es va donar el premi Nobel de química a Ahmed H. Zewail pels seus estudis en femtoquímica. Tal i com afirmava un comunicat de l'organització, es va donar el premi per mostrar que és possible, mitjançant tècniques ràpides de làser, *veure* com els àtoms en una molècula es *mouen* en el transcurs d'una reacció química. La citació oficial de l'acadèmia sueca deia que es va donar el premi "pels seus estudis dels estats de transició de les reaccions químiques emprant espectroscòpia de femtosegon".

¹² El lector haurà vist que, en fer la comparació de fórmules, s'han equiparat les concentracions instantànies dels reactius amb unes concentracions fictícies definides en un hipotètic equilibri. Aquest petits desajustos són fruit de les aproximacions introduïdes en les hipòtesis que sustenten la teoria.

Exercicis de la secció III.13

1. Considerar la reacció química elemental



i donar les expressions generals per a la seva velocitat de reacció en termes de les derivades de les concentracions de reactius i productes respecte al temps.

Inicialment hom podria pensar que la velocitat d'aquesta reacció es pot definir com la derivada

$$v_A = \frac{-d[A]}{dt}.$$

Però això planteja un petit conflicte en el sentit que aquesta expressió atorga un paper diferenciat al reactiu A . En aquest cas, per altres reactius o productes s'obtidrien, en general, definicions de la velocitat diferents, per exemple:

$$v_A \neq v_B = \frac{-d[B]}{dt} \quad \text{o} \quad v_A \neq v_C = \frac{d[C]}{dt}.$$

Per homogeneïtzar la notació s'empren els termes estequiomètrics a, b, \dots, c, d, \dots o, encara millor, els coeficients $v_A = -a, v_B = -b, \dots, v_C = c, v_D = d, \dots$ definits a la secció III.12. La definició més escaient per a la velocitat de la reacció és:

$$v = \frac{1}{v_A} \frac{d[A]}{dt} = \frac{1}{v_B} \frac{d[B]}{dt} = \dots = \frac{1}{v_C} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{v_D} \frac{d[D]}{dt} = \dots$$

Així, la velocitat de reacció es defineix en última instància en base a la variació del grau d'avenç de la reacció (secció III.12):

$$v = \frac{d\xi}{dt}.$$

En aquest cas, la velocitat de reacció és la mateixa sigui quin sigui el reactiu o producte que es pren com a compost de referència (i del que eventualment se'n pot fer un seguiment experimental). En aquesta darrera equació, les derivades de reactius i productes tenen signes diferents (negatius i positius, respectivament) però els signes que duen implícits els coeficients fan que la velocitat sempre es defineixi com un nombre positiu. Els coeficients estequiomètrics també juguen

el seu paper: actuem com a factors d'escala per tal de referir les derivades respecte a un compost que tingui un coeficient estequiomètric igual a la unitat.

2. En base als resultats numèrics de la secció II.10, calcular quina és la constant de velocitat per la reacció elemental que es presenta allà i a la mateixa temperatura de 300K. Se sap que l'energia d'activació per aquest procés és de $3.67 \cdot 10^{22}$ J per cada molècula.

Atès que els valors numèrics de les funcions de partició ja es varen calcular a la secció II.10, aquí només cal aplicar la relació (III.13.6) obtenint-se:

$$k_v = 5.88 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ per molècula.}$$

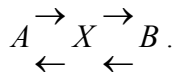
Multiplicant pel nombre d'Avogadro i per 1000, s'obté el resultat en unitats de molaritat:

$$k_v = 5.88 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{molec} \cdot \text{s}} \frac{6.022 \cdot 10^{24} \text{ molec}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{10^3 \text{ litres}}{1 \text{ m}^3}$$

i

$$k_v = 3.54 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

3. En cinètica química, el fet que un mecanisme de reacció teòric sigui compatible amb l'experiment no demostra mai que realment el procés de reacció proposat sigui el vertader. El que caldria fer, és continuar acumulant dades provinents d'altres experiments i comprovar si en algun moment els fets contradiuen les hipòtesis. Considerar l'equilibri químic $A \rightleftharpoons B$. Suposar que el mecanisme de la reacció involucra una espècie X , que tant pot ser un intermedi (un compost químic aïllable) com un estat de transició:



Demostrar que tant plantejant l'equilibri pel cas de l'intermedi o aplicant la teoria de l'estat de transició es reproduïx la fórmula de la constant d'equilibri K_c .

Pel que respecta a l'existència d'un intermedi X , es poden plantejar dues constants d'equilibri: la dels equilibris $A \rightleftharpoons X$ i $X \rightleftharpoons B$. De forma respectiva escrivim

$$K_c^{AX} = \frac{[X]}{[A]} = \frac{q_X/V}{q_A/V} e^{-\frac{(E_0^X - E_0^A)}{kT}} \quad \text{i} \quad K_c^{XB} = \frac{[B]}{[X]} = \frac{q_X/V}{q_B/V} e^{-\frac{(E_0^X - E_0^B)}{kT}},$$

on les quantitats subindexades amb un zero fan referència a l'energia de l'estat basal de cada tipus de compost. És immediat veure que, de les expressions anteriors, la constant d'equilibri del procés global $A \rightleftharpoons B$ és

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{[B][X]}{[A][X]} = \frac{[X]}{[A]} \times \frac{[B]}{[X]} = \frac{K_c^{AX}}{K_c^{XB}}.$$

És a dir, obtenim el resultat conegut de la secció III.12

$$K_c = \frac{q_X/V}{q_A/V} \frac{q_B/V}{q_X/V} e^{-\frac{(E_0^X - E_0^A)}{kT} + \frac{(E_0^X - E_0^B)}{kT}} = \frac{q_B/V}{q_A/V} e^{-\frac{(E_0^B - E_0^A)}{kT}}.$$

És clar que el terme $E_0^B - E_0^A$ és el mateix que el paràmetre ΔE_0 definit a la secció III.12.

Considerem ara la proposta de l'existència d'un estat de transició que és idèntic¹³ per a cada sentit de reacció. Ara cal plantejar, en aquest context, que en el procés $A \rightleftharpoons B$ la velocitat de reacció directa és

$$v_d = k_d [A] = \frac{kT}{h} \frac{q_X'/V}{q_A/V} e^{-\frac{(E_0^X - E_0^A)}{kT}} [A]$$

i la velocitat de reacció inversa és

$$v_i = k_i [B] = \frac{kT}{h} \frac{q_X'/V}{q_B/V} e^{-\frac{(E_0^X - E_0^B)}{kT}} [B].$$

En igualar les dues velocitats (i així forçar la condició d'equilibri), el terme $\frac{kT}{h} q_X'/V$ desapareixerà. És aquest fet el responsable que els dos resultats finals siguin coincidents. Això indica que, en el nivell de teoria que ara es considera, és irrellevant que aquest terme estigui ben formulat o no. Vegem-ho: si $v_d = v_i$ s'obté que

¹³ Estrictament parlant, aquest fet entra en contradicció amb la teoria desenvolupada en aquesta secció, perquè ara s'admet de forma implícita que s'estableix un equilibri amb l'estat de transició a dues bandes i no en sentit unidireccional.

$$\frac{kT}{h} \frac{q_X' / V}{q_A / V} e^{\frac{-(E_0^X - E_0^A)}{kT}} [A] = \frac{kT}{h} \frac{q_X' / V}{q_B / V} e^{\frac{-(E_0^X - E_0^B)}{kT}} [B],$$

és a dir

$$\frac{1}{q_A / V} e^{\frac{-(E_0^X - E_0^A)}{kT}} [A] = \frac{1}{q_B / V} e^{\frac{-(E_0^X - E_0^B)}{kT}} [B].$$

Per tant,

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{q_B / V}{q_A / V} e^{\frac{-(E_0^X - E_0^A)}{kT} + \frac{(E_0^X - E_0^B)}{kT}}$$

i, finalment,

$$K_c = \frac{[B]}{[A]} = \frac{q_B / V}{q_A / V} e^{\frac{-(E_0^B - E_0^A)}{kT}}.$$

D'aquesta manera, amb aquest petit exemple demostrem que diferents propostes teòriques poden conduir a les mateixes expressions finals i formals. Per tant, un resultat experimental compatible amb la teoria o l'expressió final de la constant d'equilibri també pot ser compatible amb diverses opcions mecanístiques.

III.14 Distribució de velocitats moleculars en un gas ideal

En moltes aplicacions químiques, tant teòriques com experimentals i, sobretot, en el tractament de les reaccions entre gasos, és necessari conèixer quina és la distribució de velocitats moleculars en un gas. La obtenció d'aquesta funció de distribució es pot fer per diverses vies. Aquí ens centrarem en una basada en la Termodinàmica Estadística i considerarem el model del gas ideal. Una vegada es conegui quina és la funció de distribució de velocitats moleculars, podrem calcular paràmetres estadístics de posició i dispersió (apèndix C). En aquest context és especialment interessant conèixer quina és la velocitat mitjana de les partícules.

1. La funció de distribució

Considerem que N indica el nombre de molècules que formen un gas ideal sense estructura interna, v és el mòdul del vector velocitat molecular, dn_v el número (d'ocupació) de molècules amb velocitats compreses entre v i $v+dv$ i dn_ϵ és el número de molècules amb energia compresa entre ϵ i $\epsilon+d\epsilon$. Definim la **funció de distribució de velocitats** següent:

$$f(v) = \frac{1}{N} \frac{dn_v}{dv} = \frac{1}{N} \frac{dn_\epsilon}{d\epsilon}. \quad (\text{III.14.1})$$

Atès que les molècules amb velocitat v es troben en el mateix nivell translacional¹ caracteritzat per una energia ϵ , es compleix que $dn_v = dn_\epsilon$. Podem interpretar el significat de la definició (III.4.1) en termes de probabilitat: degut al fet que N és una constant, la funció de distribució es pot escriure com

$$f(v) = \frac{d\left(\frac{n_v}{N}\right)}{dv} = \frac{dp_v}{dv} \quad \text{o bé} \quad f(v) = \frac{dp_\epsilon}{d\epsilon},$$

on hem definit la fracció de partícules amb velocitat entre v i $v+dv$, p_v , i la probabilitat que una partícula tingui una energia compresa entre els valors ϵ i $\epsilon+d\epsilon$, p_ϵ . És clar que es compleix que $p_\epsilon = p_v$. Així, aquestes probabilitats es fan iguals a

$$dp_v = f(v)dv.$$

¹ Recordem que l'energia de l'estat translacional és l'energia cinètica de la partícula, la qual cosa identifica la seva velocitat.

En general, la probabilitat que una partícula tingui una velocitat compresa entre els valors a i b es calcularà com

$$P\{a \leq v \leq b\} = \int_a^b f(v) dv.$$

La probabilitat $P\{a \leq v \leq b\}$ es correspon geomètricament amb l'àrea que hi ha compresa entre la corba de distribució $f(v)$ i les tres rectes $f(v)=0$, $v=a$ i $v=b$. És clar que s'ha de complir que la funció de distribució sigui no negativa, $f(v) \geq 0$, i que estigui normalitzada, és a dir,

$$P\{0 \leq v \leq \infty\} = \int_0^{\infty} f(v) dv = 1.$$

Una vegada ens sigui coneguda la forma de la funció de distribució, les mitjanes que estem interessats en calcular, la velocitat mitjana o la velocitat quadràtica mitjana es poden avaluar tal i com segueix (apèndix C):

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v f(v) dv \quad \text{i} \quad \langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv. \quad (\text{III.14.2})$$

La funció de distribució $f(v)$ expressa la **lleï de distribució de velocitats moleculars de Maxwell**². Deduirem aquesta lleï de distribució en base a fer un estudi estadístic sobre els estats de la caixa quàntica tridimensional.

2. La degeneració dels nivells de les caixes quàntiques quadrada i cúbica

Abans de procedir en la deducció de la funció de distribució de velocitats, ens cal saber quantificar quina és la degeneració dels nivells energètics de la caixa quàntica tridimensional cúbica. Això és així perquè considerar les molècules que tenen la mateixa velocitat v és equivalent a identificar el grup de molècules que tenen la mateixa energia cinètica i, per tant, les que pertanyen al mateix nivell quàntic translacional.

A l'apèndix E es mostra que no hi ha una fórmula general que permeti donar un valor numèric exacte a la degeneració, g_ϵ , dels diferents nivells quàntics translacionals. Tot i això, ara farem ús d'un mètode matemàtic i geomètric que ens possibilitarà treballar amb aquests nombres de degeneració. Primer farem un estudi basat en el model de la caixa quadrada i llavors estendrem els resultats a la caixa cúbica i, en general, a la tridimensional.

² La teoria cinètico-molecular ja va ser proposada l'any 1738 per D. Bernoulli. J. Clerk Maxwell va derivar la distribució el 1860, tot i que L. Boltzmann fou qui la va demostrar rigorosament. També va contribuir en el desenvolupament J. Clausius, entre altres.

Considerem la Figura III.14.1. En ella s'ha representat una xarxa de punts ubicada en un pla. Els eixos identifiquen els números quàntics n_x i n_y de la caixa quàntica bidimensional. Atès que cada punt de la gràfica té coordenades n_x i n_y enteres, cadascun d'ells representa un *estat* de la caixa quàntica bidimensional. A la gràfica s'han marcat dos arcs de circumferència de radis respectius R (el major) i r (el menor), de tal manera que defineixen la quarta part d'una corona circular. L'àrea d'aquesta porció de corona és igual a

$$A = \frac{1}{4} (\pi R^2 - \pi r^2) = \frac{\pi}{4} (R^2 - r^2) = \frac{\pi}{4} (R + r)(R - r).$$

A la Gràfica III.14.1 s'ha fet una representació particular i arbitrària on $R=20$ i $r=10$. I així l'àrea és igual a 235.6 unitats quadrades. Per altra part, el número de punts que es troben dins de la porció de corona és de 225. Atès que els números quàntics augmenten d'unitat en unitat, es pot justificar gràficament que cada punt és el representant d'una unitat quadrada de superfície. És per això que el valor exacte de l'àrea i el número de punts són semblants (en aquest cas es comet un error del -4.5%).

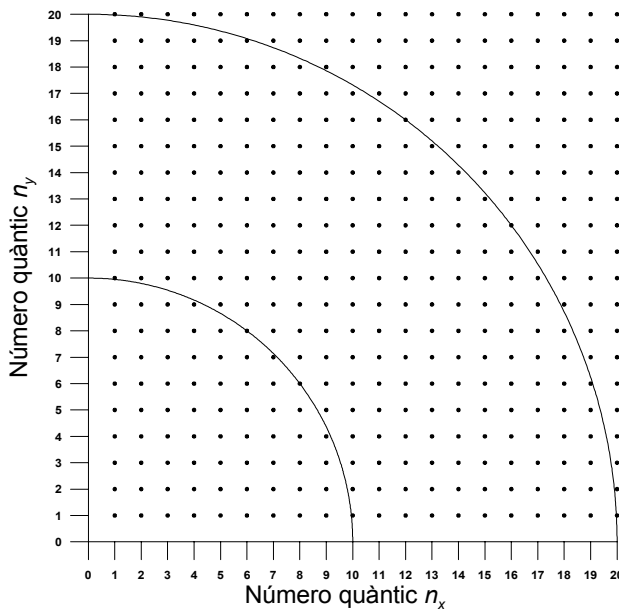


Figura III.14.1. Esquema de representació dels primers estats de la caixa quàntica bidimensional quadrada.

Considerem ara la Figura III.14.2. Qualitativament, la representació gràfica és la mateixa que la de la Figura III.14.1. La diferència està en el fet que ara es consideren números quàntics més grans. En aquest cas, els radis major i menor de la corona

circular són $R=95$, $r=90$ i l'àrea de la quarta part d'aquesta corona és igual a 726.5 unitats quadrades. Aquí, el nombre de punts que es troben dins la corona és de 721, cometent només un error del -0.76%. Comprovem, doncs, que en considerar números quàntics més grans, la relació d'igualtat entre el número de punts i l'àrea de la corona encara és més acurada. Es preserva aquesta relació treballant amb una corona circular molt més estreta sempre i quan també es faci molt més gran el seu radi. Això és degut al fet que la xarxa de punts tendeix a un continu, és a dir, quan cada unitat quadrada tendeix a ser un diferencial.

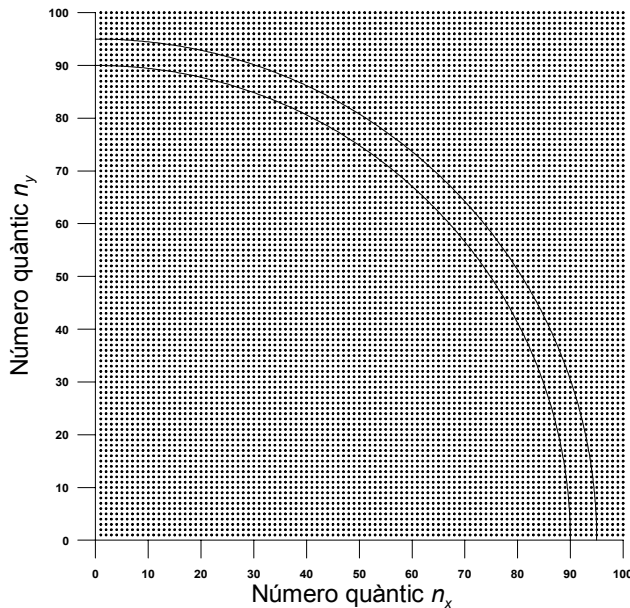


Figura III.14.2. Esquema de representació dels primers estats de la caixa quàntica bidimensional quadrada. Aquesta representació conté els punts de la Figura III.14.1.

Sabem que els valors numèrics dels nombres quàntics translacionals són molt grans (de l'ordre de 10^{10} o molt més, tal i com es veia a l'exercici II.4.1). Aquesta característica ens permet plantejar una situació límit on els nombres quàntics es poden tractar com a variables contínues. Llavors, podem assumir que la corona circular té un gruix diferencial dr , tot mantenint la relació d'igualtat entre el nombre de punts dins la corona i la seva àrea. En aquest cas, els radis considerats són $r=r$ i $R=r+dr$ i l'àrea de la porció de corona és el diferencial

$$dA = \frac{\pi}{4} (r + dr + r)(r + dr - r) = \frac{\pi}{4} (2r + dr)dr = \frac{\pi}{2} r dr .$$

Hem menyspreat els diferencials de segon ordre (el producte $drdr$). A aquest mateix resultat hi podríem haver arribat per una altra via: es pot argumentar que l'àrea de la corona és la mateixa que la d'un rectangle d'allargada la quarta part d'una circumferència de radi r i d'alçada el diferencial dr . Identificant aquests termes escrivim

$$dA = \frac{1}{4}(2\pi r)(dr) = \frac{\pi}{2} r dr .$$

Alhora, en forçar que el gruix de la corona sigui diferencial, podem afirmar que tots els punts (tots els estats quàntics) que es troben dins la corona compleixen amb l'equació d'una circumferència:

$$n_x^2 + n_y^2 = r^2 .$$

Atès que l'energia dels estats d'una caixa quàntica quadrada³ es calcula com

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2) = \frac{h^2}{8mL^2} r^2 ,$$

tots els punts que es troben dins la corona tenen la mateixa energia i, en conseqüència, estan degenerats⁴. La degeneració és igual al nombre d'estats, és a dir, al nombre de punts i hem justificat més amunt que aquest número coincideix amb l'àrea de la porció de corona. Així, arribem a la conclusió que el diferencial de degeneració, dg_ε , del nivell amb energia ε és igual a

$$dg_\varepsilon = dA = \frac{\pi}{2} r dr .$$

Aquest exemple en dos dimensions ens dóna la pauta per estendre el resultat a la caixa quàntica cúbica i, en general, a la tridimensional. En aquest cas, però, enlloc de parlar de l'àrea d'un quadrant de corona circular hem de parlar del volum d'un octant de corona esfèrica⁵. La degeneració coincideix amb aquest volum, el qual es calcula com la diferència de dos volums:

³ Si enlloc de considerar una caixa quàntica quadrada (o cúbica) es considera una caixa rectangular (o un paral·lelepípede), només caldria considerar el·lipses (el·lipsoides) enlloc de circumferències (esfères). Veure el problema 7.

⁴ Considerar tots els estats compresos entre un radi r i un radi $r+dr$ és equivalent a identificar tots els estats amb una energia compresa entre els valors ε i $\varepsilon+d\varepsilon$ corresponents.

⁵ Ho podem imaginar com el volum de la octava part d'una pela de taronja que s'ha tallar adequadament: pel seu equador i per dos meridians que tenen un desfase de longitud de 90 graus.

$$\begin{aligned}
 dV &= \frac{1}{8} \frac{4}{3} (\pi R^3 - \pi r^3) = \frac{1}{6} \pi (R^3 - r^3) = \frac{1}{6} \pi [(r + dr)^3 - r^3] \\
 &= \frac{1}{6} \pi [r^3 + 3r^2 dr - r^3] = \frac{\pi}{2} r^2 dr,
 \end{aligned}$$

on s'han menyspreat els diferencials de segon i tercer ordre.

Com s'ha vist més amunt, aquest resultat també es pot obtenir fent un altre tipus de raonament: el volum és el d'un paral·lelepípede de base amb àrea igual a la vuitena part de la d'una superfície esfèrica de radi r i d'alçada el diferencial dr . Identificant cada terme escrivim

$$dV = \frac{1}{8} (4\pi r^2) (dr) = \frac{\pi}{2} r^2 dr.$$

Els punts que es troben a dins d'aquesta porció d'espai dV compleixen la condició,

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = r^2.$$

Ahora sabem que, per una partícula de massa m que es troba dins una caixa cúbica d'aresta L , els estats quàntics que comparteixen la mateixa energia

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{h^2}{8mL^2} r^2, \quad (\text{III.14.3})$$

es troben en el mateix nivell, estan degenerats. Definitivament, doncs, identifiquem el diferencial de degeneració al diferencial de volum de la porció de corona esfèrica:

$$dg_\varepsilon = dV = \frac{\pi}{2} r^2 dr. \quad (\text{III.14.4})$$

Aquest resultat ens informa del fet que el diferencial de la degeneració augmenta quadràticament en considerar números quàntics cada vegada més grans. Per altra part, la població dels estats va disminuint exponencialment. Tal i com veurem més endavant, el resultat conjunt d'aquests dos efectes és que les ocupacions dels nivells van augmentant en un principi (pels estats de més baixa energia) fins arribar a un màxim. Després la seva ocupació decreix perquè, a despit que la degeneració continua augmentant, el decaïment exponencialment de la població és el factor predominant. Aquest comportament qualitatiu és el mateix que l'observat en l'ocupació dels estats rotacionals (veure la Gràfica II.5.2). La principal diferència és que els números quàntics translacionals que s'assoleixen són molt més grans en ordres de magnitud que els rotacionals.

3. Obtenició de les funcions de distribució de velocitats i energies moleculars

A la secció II.4 vàrem obtenir l'expressió de la funció de partició translacional. Si bé allà la definíem com un sumatori sobre els estats, aquí farem un tractament sobre nivells. I és per això que a la subsecció precedent ens hem entretingut a avaluar quina és la degeneració de cadascun d'ells.

Una vegada un gas ha assolit l'equilibri tèrmic, el número de partícules que ocupen un determinat *nivell* translacional amb energia ε ens ve donat per l'expressió

$$n_v = n_\varepsilon = N \frac{g_\varepsilon e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}}{q_t}, \quad (\text{III.14.5})$$

on g_ε és la corresponent degeneració. Pel fet que la nostra notació ara s'escriu en termes de nivells, el valor n_ε indica quantes partícules tenen una energia igual a ε . Aquesta energia ha de coincidir amb l'energia ε_i d'algun nivell quàntic translacional.

Substituint a l'expressió (III.14.4) i emprant (III.14.3), vegem que la degeneració és

$$dg_\varepsilon = \pi \frac{4mL^2}{h^2} \varepsilon dr.$$

Per altra part, de (III.14.3), el radi r que determina un nivell i la corresponent degeneració és igual a

$$r = \frac{2L}{h} \sqrt{2m\varepsilon}$$

i, en conseqüència,

$$dg_\varepsilon = \pi \frac{4mL^2}{h^2} \varepsilon d \left[\frac{2L}{h} \sqrt{2m\varepsilon} \right] = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3} V m^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon, \quad (\text{III.14.6})$$

on hem canviat el terme L^3 pel volum V que ocupa el gas⁶.

L'expressió diferencial de la relació (III.14.5) permet saber quin és el nombre de molècules, dn_ε , amb energies compreses entre els valors ε i $\varepsilon+d\varepsilon$:

$$dn_\varepsilon = N \frac{e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}}{q_t} dg_\varepsilon.$$

⁶ El resultat final és extensible a qualsevol forma del continent del gas.

Substituint aquí el valor de la funció de partició translacional (II.4.9) i el diferencial (III.14.6) s'obté

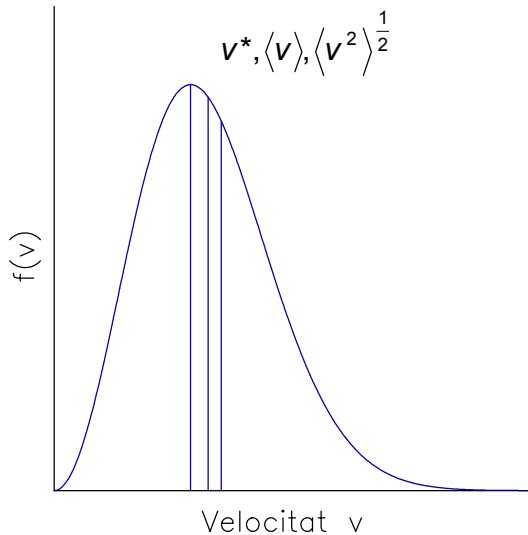
$$\frac{dn_{\varepsilon}}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} d\varepsilon. \quad (\text{III.14.7})$$

El nostre objectiu és fer aparèixer de nou la variable v , la velocitat de les partícules. I és per això que ens caldrà considerar la relació que lliga l'energia cinètica de la partícula amb la seva velocitat:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{i} \quad d\varepsilon = m v dv.$$

És a dir, retrobem la mateixa funció obtinguda a la secció II.11:

$$\frac{1}{N} \frac{dn_{\varepsilon}}{d\varepsilon} = \frac{1}{N} \frac{dn_v}{dv} = f(v) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{\frac{-mv^2}{2kT}}. \quad (\text{III.14.8})$$



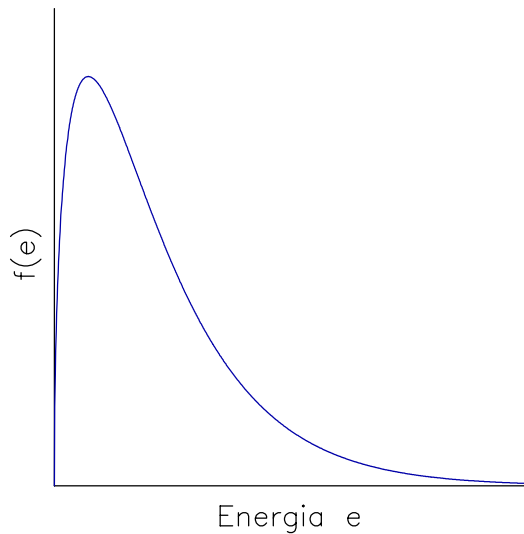
Gràfica III.14.1. Forma qualitativa de la funció de distribució de Maxwell (III.14.8) en funció de la velocitat de la partícula. Les tres línies verticals senyalen, de forma respectiva i d'esquerra a dreta, la posició de la velocitat més probable, v^* , la mitjana $\langle v \rangle$ i l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana, $\langle v^2 \rangle^{1/2}$, de les partícules. Les seves definicions es poden trobar en el text.

La representació d'aquesta funció es pot veure a la Gràfica III.14.1 (i, tal i com s'ha dit més amunt, es pot comparar amb la Gràfica II.5.2). S'ha comprovat experimentalment que aquesta distribució és seguida molt fidelment per les molècules d'un gas real, sobretot si la temperatura és prou elevada.

En realitat hem derivat dues funcions de distribució:

- Una que es dona en funció de la velocitat de les partícules, la (III.14.8), la que està representada a la Gràfica III.14.1 i té una tangent horitzontal a l'origen. Atès que aquesta funció de distribució depèn de la massa de cada partícula, és pròpia de cada gas.
- Una altra que és funció de la variable energia, ε , prové de la relació (III.14.7) i està representada a la Gràfica III.14.2. Aquesta funció també es va derivar a la secció II.11 i presenta una tangent vertical a l'origen i no depèn de la massa de les partícules (veure exercici 2):

$$\frac{1}{N} \frac{dn_v}{dv} = \frac{1}{N} \frac{dn_\varepsilon}{d\varepsilon} = f(\varepsilon) = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\varepsilon}{kT}}. \quad (\text{III.14.9})$$



Gràfica III.14.2. Forma qualitativa de la funció de distribució de Maxwell (III.14.9) en funció de l'energia de la partícula.

Amb el coneixement dels resultats integrals

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2a^2} \quad \text{i} \quad \int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{3}{8a^2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}, \quad (\text{III.14.10})$$

i juntament amb les definicions (III.14.2), es poden calcular els paràmetres rellevants següents (exercici 3):

- La *velocitat mitjana* de les partícules: $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$.
- La *velocitat quadràtica* mitjana de les partícules: $\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$.
- I, cercant el màxim de la funció de distribució $f(v)$, es determina quina és la *velocitat més probable* d'una partícula:

$$\frac{df(v)}{dv} = 0 \quad \Rightarrow \quad v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

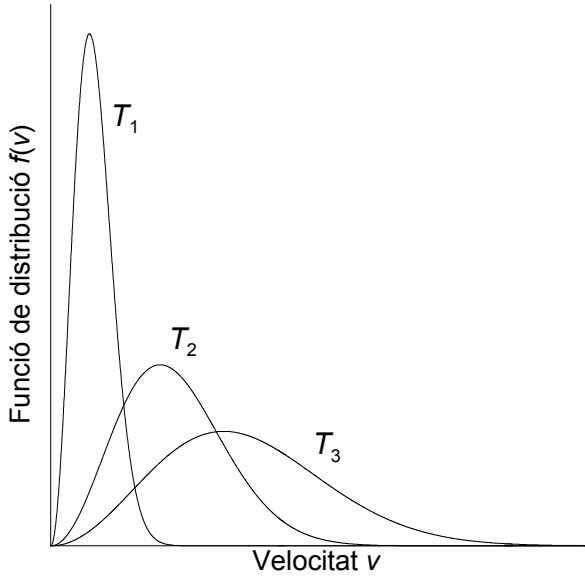
Es pot apreciar a la Gràfica III.14.1 que cap d'aquests tres paràmetres coincideixen. Això és degut al fet que la funció de distribució (III.14.8) no és simètrica. Si es tractés d'una funció simètrica (per exemple una funció gaussiana), les magnituds $\langle v \rangle$ i v^* coincidirien. La variància de la distribució és

$$\sigma^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 = \frac{3kT}{m} - \frac{8kT}{\pi m} = \left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{kT}{m}$$

i la desviació típica

$$\sigma = \sqrt{\left(3 - \frac{8}{\pi}\right) \frac{kT}{m}}.$$

Aquest paràmetre indica que, per un mateix gas, la funció de distribució s'eixampla en augmentar la temperatura. Això es visualitza a la Gràfica III.14.3. Allà s'hi han representat els esquemes de tres funcions de distribució associades a un mateix gas quan es troba a tres temperatures diferents $T_1 < T_2 < T_3$. Apreciem que, en augmentar la temperatura, les molècules, en termes de mitjanes, poden assolir velocitats més grans. És per això que la gràfica s'eixampla i la posició de la velocitat més probable d'una molècula es desplaça cap a la dreta. Atès que la integració de la funció de distribució ha de donar la unitat, en augmentar la temperatura la gràfica es fa alhora cada vegada més aixafada.



Gràfica III.14.3. Representació de la funció de distribució de velocitats $f(v)$ per un mateix gas i a tres temperatures diferents, $T_1 < T_2 < T_3$.

També és interessant el fet que la mateixa expressió de la desviació típica ens diu que, en mantenir la temperatura fixada, la funció de distribució s'eixampla en disminuir la massa de les partícules que formen el gas. Aquest resultat també és del tot lògic: fixada una temperatura, les molècules o àtoms dels gasos més lleugers poden assolir velocitats més grans en ocupar els mateixos nivells energètics (és a dir, amb la mateixa energia cinètica). La representació de la Gràfica III.14.3 també visualitza aquest resultat: Si ara es considera que $T_1 = T_2 = T_3$, s'ha de concloure que cada corba està associada a un gas diferent de tal manera que les gràfiques que es trobem més a la dreta es corresponen amb gasos més lleugers.

Es pot comprovar fàcilment que la velocitat més probable, la velocitat mitjana de les partícules i l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana sempre es troben en proporcions invariants:

$$\begin{aligned}
 v^* : \langle v \rangle : \langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} &= \sqrt{2} : 2\sqrt{\frac{2}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : \sqrt{\frac{3}{2}} \\
 &= \frac{1}{2}\sqrt{\pi} : 1 : \frac{1}{2}\sqrt{\frac{3\pi}{2}} = \sqrt{\frac{2}{3}} : 2\sqrt{\frac{2}{3\pi}} : 1.
 \end{aligned}$$

Numèricament,

1.414 : 1.596 : 1.732,

1.000 : 1.128 : 1.225

o

0.886 : 1.000 : 1.085

o bé

0.816 : 0.921 : 1.000.

Exercicis de la secció III.14

1. Provar que la funció (III.14.8) és realment una funció de distribució, és a dir, que és definida no negativa i que està normalitzada en el sentit estadístic (que la seva integral en tot l'espai de definició és la unitat). Es coneix el valor de la integral

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Inspeccionant la forma de la funció $f(v)$, veiem que tots els factors que intervenen són positius o zero. És més, només val zero a l'origen de coordenades ($v=0$) i en el límit quan la variable v tendeix a infinit.

Respecte a la condició de normalització, es pot demostrar en avaluar el següent resultat integral:

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv.$$

Per calcular-la, farem ús de la dada donada a l'enunciat. En definir $a=m/2kT$, escrivim

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} f(v) dv &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^2 e^{-av^2} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} a^{-\frac{3}{2}}, \end{aligned}$$

i tornant a desfer el canvi de variable en resulta

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = \frac{\sqrt{2}}{4} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{-\frac{3}{2}} = 1.$$

2. En relació al resultat anterior, indicar com es faria per calcular quina fracció de molècules d'un gas tenen una velocitat superior o igual a un valor prefixat v' . Una vegada es faci això, indicar també com es faria per calcular quina fracció de molècules del gas tenen una energia superior o igual a un valor prefixat ϵ' .

La fracció de molècules que tenen una velocitat igual o superior a v' serà igual a la probabilitat següent:

$$P\{v \geq v'\} = \int_{v'}^{\infty} f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_{v'}^{\infty} v^2 e^{-av^2} dv,$$

on, de nou, s'ha definit el paràmetre $a=m/2kT$. Els valors numèrics d'aquesta integral depenen de la temperatura del gas i de la massa de les partícules que el componen.

Per contestar a la segona part de la pregunta, caldrà emprar la funció de distribució (III.14.7). La fracció buscada és

$$P\{\varepsilon \geq \varepsilon'\} = \int_{\varepsilon'}^{\infty} f(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi} (kT)^{\frac{3}{2}}} \int_{\varepsilon'}^{\infty} \varepsilon^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} d\varepsilon.$$

Al contrari del que passava abans, i tal i com es diu en el text, els valors numèrics d'aquesta integral no depenen de la massa de les partícules. La temperatura en determina el resultat. Interpretem, doncs, que la temperatura determina l'energia (és a dir, el nivell) de cada molècula, mentre que, dependent de la seva massa, la partícula manifesta una velocitat més gran o més petita.

Les tècniques d'integració que es mostren també serveixen per calcular, en general, quina fracció de molècules té una velocitat o una energia compresa entre dos valors predeterminats.

3. Tot emprant els resultats expressats a (III.14.10) i les definicions (III.14.2), trobar les formes finals per a la velocitat mitjana, la velocitat quadràtica mitjana i la velocitat més probable per les molècules d'un gas considerat ideal.

Pel que respecta al càlcul de la velocitat mitjana cal plantejar la integral (apèndix C):

$$\begin{aligned} \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^3 e^{\frac{-mv^2}{2kT}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{2 \left(\frac{m}{2kT}\right)^2}, \end{aligned}$$

d'on

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

Pel cas de la velocitat quadràtica mitjana apel·lem a la integral:

$$\begin{aligned} \langle v^2 \rangle &= \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{3}{8 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} \sqrt{\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}}, \end{aligned}$$

d'on

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m}.$$

Per trobar quina és la velocitat més probable, cal cercar el màxim de la funció de distribució de Maxwell. El càlcul és immediat:

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{df(v)}{dv} = \frac{d}{dv} \left[\sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] \\ &= \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right], \end{aligned}$$

que és el mateix que resoldre l'equació

$$0 = \frac{d}{dv} \left[v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right] = \left[2v - \frac{m}{kT} v^3 \right] e^{-\frac{mv^2}{2kT}}.$$

Per tant,

$$0 = \left[2 - \frac{m}{kT} v^2 \right] v$$

i els valors trobats són

$$v = 0 \quad \text{i} \quad v^* = \sqrt{\frac{2kT}{m}}.$$

Es pot comprovar que el valor de v^* es correspon amb el màxim de la funció de distribució (segona derivada negativa). El valor de $v=0$ es correspon amb el mínim que es troba a l'origen de coordenades.

Pot semblar paradoxal⁷, però la velocitat més probable, v^* , no està relacionada amb l'energia més probable per la simple relació $E=mv^2/2$. Aquesta energia més probable es correspon amb el màxim de la funció (III.14.9) que és $E^*=kT/2$.

4. Calcular, a 20 °C, quines són la velocitat mitjana, l'arrel quadrada de la velocitat quadràtica mitjana i la velocitat més probable de les molècules del gas oxigen contingudes en un recipient.

La massa de cada molècula és $m=32$ u.m.a.= $5.31 \cdot 10^{-26}$ kg. La temperatura és de $T=293$ K. La velocitat mitjana de les seves molècules és igual a:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = 440 \text{ m/s} \quad \text{o uns} \quad 1580 \text{ km/h.}$$

Aquesta velocitat és supersònica⁸. Emprant les proporcions numèriques donades en el text s'obté immediatament i de forma aproximada que

$$\langle v^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = 1.085 \langle v \rangle = 477 \text{ m/s} \quad \text{i} \quad v^* = 0.886 \langle v \rangle = 390 \text{ m/s.}$$

5. Demostrar que a partir del valor de la velocitat quadràtica mitjana es retroba el resultat clàssic que indica que, per a cada grau de llibertat translacional, l'energia mitjana per molècula és igual a $kT/2$.

A partir de la definició de l'energia cinètica, veiem que el seu valor mitjà és

$$\langle \varepsilon \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle,$$

atès que la massa és una constant. Llavors podem calcular aquest valor esperat com

⁷ Veure l'article de B. A. Morrow i D. F. Tessier "Velocity and Energy Distributions in Gases" al *Journal of Chemical Education* 59(3) (març 1982) 193.

⁸ Hi ha autors que justifiquen aquest fet indicant que el so es transmet en l'aire, el qual està format per molècules d'un gas que es pot considerar ideal. De totes maneres, cal reflexionar i pensar que no és exactament el mateix la velocitat (mitjana) de les partícules i la velocitat de propagació de l'ona sonora.

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{1}{2} m \left(\frac{3kT}{m} \right) = \frac{3}{2} kT,$$

la qual cosa indica que a cadascun dels tres graus de llibertat translacional li pertoca una energia mitjana igual a $kT/2$ per partícula o $RT/2$ per mol.

Aquest resultat també permet obtenir la capacitat calorífica molar corresponent a cada grau de llibertat translacional: $R/2$.

6. El 1831 el químic escocès Thomas Graham (1805-1869) va demostrar una llei que permetia veure com el quocient de les velocitats mitjanes de difusió (uniformització d'una mescla de gasos) o d'efusió (capacitat d'escapar per un petit orifici) de dos gasos, considerats ideals, era inversament proporcional a les arrels quadrades de les seves densitats⁹:

$$\frac{\langle v_1 \rangle}{\langle v_2 \rangle} = \sqrt{\frac{\rho_2}{\rho_1}}.$$

- a) Demostrar aquesta llei a partir dels coneixements adquirits en aquesta secció.
 - b) En base a la llei de Graham, indicar quin gas de l'aire, el N_2 o el O_2 , té més capacitat per escapar de la força d'atracció gravitatòria terrestre.
- a) Hem vist en aquesta secció que les velocitats moleculars mitjanes són proporcionals a l'arrel quadrada de la temperatura absoluta i inversament proporcionals a l'arrel quadrada de les seves masses:

$$\langle v \rangle \propto \sqrt{\frac{1}{m}}.$$

Així, el quocient de velocitats mitjanes dels dos gasos és

$$\frac{\langle v_1 \rangle}{\langle v_2 \rangle} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}.$$

Dividint cada massa pel volum comú que ocupen els gasos s'obté la relació que es demana.

⁹ Més tard, el 1848 va demostrar que la fórmula també obeeix a l'arrel quadrada del quocient de les masses moleculars.

- b) En base a la llei que acabem de demostrar, tenen més velocitat (però la mateixa energia cinètica, perquè es troben a la mateixa temperatura!) les molècules del gas menys pesat. Així les molècules més lleugeres són, alhora, les més ràpides. Per tant, el gas N_2 tindrà més capacitat d'escapar del camp gravitatori.

7. L'àrea d'una el·lipse de semieixos major a i menor b és igual a $A = \pi ab$. El seu perímetre es calcula a través de la integral el·líptica

$$L = 4 \int_0^{\pi/2} \sqrt{a^2 - (a^2 - b^2) \sin^2 t} dt, \quad \text{la qual aproximem al resultat}$$

$L = 2\pi\sqrt{\frac{1}{2}(a^2 + b^2)}$. Amb aquestes dades, indicar com es faria el càlcul del diferencial de la degeneració dels nivells energètics d'una caixa quàntica rectangular de dimensions X i Y . Suposar que X és major que Y i que se satisfà la relació $b/a = Y/X$.

L'esquema que caldria considerar és similar al de les Gràfiques III.14.1 i III.14.2, però ara representariem la quarta part d'una el·lipse centrada a l'origen i de semieixos ar i br . La variable r permetrà aplicar una homotècia (canvi d'escala) a l'el·lipse, de tal manera que en fer-la variar de 0 a ∞ , l'el·lipse escombrarà tota la superfície, tot el conjunt de nombres quàntics i , per tant, tots els estats quàntics translacionals moleculars.

La longitud de l'el·lipse és

$$L(r) = 2\pi\sqrt{\frac{1}{2}[(ar)^2 + (br)^2]} = \sqrt{2} \pi\sqrt{a^2 + b^2} r.$$

Alhora, atribuïm a l'el·lipse un gruix dr i així argumentem que l'àrea de la corona el·líptica és la mateixa que la d'un rectangle d'allargada la quarta part de $L(r)$ i d'alçada el diferencial dr :

$$dA = \frac{1}{4} L(r) dr = \frac{\pi}{2\sqrt{2}} \sqrt{a^2 + b^2} r dr.$$

Afirmem que tots els estats que es troben dins aquesta corona el·líptica compleixen amb l'equació de l'el·lipse

$$\frac{n_x^2}{(ar)^2} + \frac{n_y^2}{(br)^2} = 1,$$

és a dir,

$$\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} = r^2.$$

Per altra part, atès que l'energia dels estats es calcula com (apèndix E)

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{X^2} + \frac{n_y^2}{Y^2} \right),$$

escrivim

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mX^2} \left(n_x^2 + \frac{n_y^2}{Y^2 / X^2} \right),$$

i, en mantenir-se la proporció $b/a = Y/X$,

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mX^2} \left(n_x^2 + \frac{n_y^2}{b^2 / a^2} \right) = \frac{h^2 a^2}{8mX^2} \left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} \right) = \frac{h^2 a^2}{8mX^2} r^2.$$

Tots els punts (estats) que es troben dins la corona tenen la mateixa energia ε : estan degenerats. La degeneració és igual al nombre de punts i hem justificat en el text que aquest número coincideix amb l'àrea de la porció de corona. El diferencial de degeneració, dg_ε , del nivell amb energia ε és igual a $dg_\varepsilon = dA$.

En realitat, el càlcul proposat simplement aplica un canvi d'escala a les variables. Els resultats desenvolupats en el text es reproduïxen pel cas particular $a=1$ i $b=1$. Alhora, en aquesta situació, la fórmula donada pel perímetre de l'el·lipse esdevé exacta i s'identifica amb la d'una circumferència.

8. La funció de distribució de la *component de la velocitat en una dimensió*, v_x , és

$$\frac{1}{N} \frac{dn_{v_x}}{d_{v_x}} = f(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}. \text{ Es compleix que } \langle v_x \rangle = 0 \text{ i també que}$$

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}. \text{ Discutir els dos darrers resultats i deduir la funció de distribució del}$$

mòdul de la velocitat molecular, v .

És clar que, la funció de distribució donada ha de ser simètrica (i pel que es diu a l'apèndix C, és molt plausible que es tracti d'una gaussiana) atès que ara considerem una component del vector velocitat i aquesta pot tenir tant signe

positiu com negatiu. És per això que el valor esperat d'aquesta velocitat és nul, per efecte de les contribucions positives i negatives. Això físicament indica que el continent del gas està en repòs respecta al sistema de coordenades des d'on es mesuren aquestes velocitats i components. Atès que el valor mig de la variable v_x és nul, el valor quadràtic esperat de v_x coincideix amb la variància de la distribució. El resultat ens indica, com sempre, que en augmentar la temperatura o en fer disminuir la massa de les partícules la dispersió es fa més gran.

Per obtenir la funció de distribució del mòdul de la velocitat, primer cal plantejar quina és la relació entre les components i l'esmentat mòdul:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

Aquesta relació és la mateixa que hi ha entre les coordenades cartesianes (que aquí ara anomenem v_x , v_y i v_z) i la variable r (aquí anomenada v) del sistema de coordenades esfèriques.

Cada component és una variable independent respecta a les altres, és a dir, el fet que una partícula tingui una determinada component v_x no afecta per a res les components v_y i v_z . Això permet tractar aquests fets com a independents¹⁰. Així, la probabilitat d'ocurrència dels tres es calcula com el producte de les probabilitats de cadascun. Per tant, la probabilitat que una partícula tingui un vector velocitat amb components compreses entre els valor s v_x+dv_x , v_y+dv_y i v_z+dv_z , és igual a

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = f(v_x)dv_x f(v_y)dv_y f(v_z)dv_z.$$

Alhora, atès que cap direcció de l'espai és preferent (hi ha homogeneïtat espacial), la funció de distribució de cada variable és la mateixa que la donada a l'enunciat. Llavors, escrivim

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2kT}} dv_x dv_y dv_z.$$

Aquesta probabilitat, però, no té en compte la relació lligam que hi ha entre les components i el mòdul v . En altres paraules, els punts cartesianes v_x , v_y i v_z es troben repartits de forma uniforme al llarg de tot l'espai tridimensional.

El nostre objectiu és, en canvi, seleccionar de tots els punts cartesianes els que identifiquen a un mateix valor del mòdul de la velocitat. Ens interessa, doncs,

¹⁰ Aquest raonament no és tant evident com pot semblar. Es recomana llegir l'article "Deriving the Maxwell Distribution" de Robert C. Dunbar i que es troba a la revista *Journal of Chemical Education* 59(1) (gener 1982) 22-23.

fer intervenir la relació entre el mòdul del vector i les components. Així escrivim

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv_x dv_y dv_z$$

i, *ahora*, emprem el canvi que relaciona el producte de diferencials cartesianes amb el corresponent de variables esfèriques¹¹:

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi.$$

En establir aquest lligam entre els dos sistemes de variables, el que fem és considerar només la corona esfèrica associada a un radi v i $v+dv$. Pel fet que només estem interessats en el valor numèric del mòdul, hem d'eliminar la dependència de la orientació del vector velocitat (no ens interessa saber quin signe té cada component). Integrant les coordenades esfèriques θ i φ entre els límits respectius $[0, \pi]$ i $[0, 2\pi)$ obtenim el resultat final:

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dr = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dr.$$

El resultat coincideix amb el donat a la part de teoria d'aquesta secció.

En realitat, a partir del producte de les tres funcions de distribució originals, el que s'ha acabat fent és afegir un altre terme multiplicatiu igual a $4\pi v^2 dv$. En alguns llocs de la bibliografia es justifica la presència d'aquest terme indicant que es correspon amb el volum de la corona esfèrica compresa entre els radis v i $v+dv$:

$$dV = \frac{4\pi}{3} \left[(v + dv)^3 - v^3 \right] = 4\pi v^2 dv,$$

on, de nou, cal menysprear el diferencials d'alt ordre.

En aquest exercici, i pel fet que les components del vector velocitat són variables independents, també s'infereix que

$$\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle = 3 \frac{kT}{m},$$

on s'ha tingut en compte que l'espai és isotròpic: la mitjana de la velocitat quadràtica és sempre la mateixa constant en qualsevol direcció de l'espai.

¹¹ De fet, el que fem és introduir el terme jacobinà associat al canvi de variables.

9. En aquesta secció s'ha demostrat que el diferencial de la degeneració de nivells amb energia compresa entre els valors ε i $\varepsilon+d\varepsilon$ val $dg_\varepsilon = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3}Vm^{\frac{3}{2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}d\varepsilon$. Obtenir, a partir d'aquest valor, el de la funció de partició translacional (secció II.4). Es coneix el resultat integral $\int_0^\infty x^{\frac{1}{2}}e^{-x}dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$.

El valor clàssic de la funció de partició s'obtindrà sumant (integrant) al llarg dels productes de l'energia de cada nivell per la seva degeneració:

$$q_t = \int_0^\infty e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} dg_\varepsilon = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3}Vm^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon.$$

En aplicar el canvi de variable $x=\varepsilon/kT$, el rang d'integració no varia i la integral esdevé

$$q_t = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3}Vm^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-x} (xkT)^{\frac{1}{2}} kT dx = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3}Vm^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-x} x^{\frac{1}{2}} dx.$$

Emprant el resultat integral de l'enunciat, s'obté

$$q_t = \frac{4\pi\sqrt{2}}{h^3}Vm^{\frac{3}{2}} (kT)^{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{\frac{3}{2}},$$

que és el mateix resultat que el deduït a la secció II.4.

III.15 Sistemes de dos nivells

Els sistemes de dos nivells són prou simples com per fer-ne estudis exhaustius que ajuden a comprendre la utilitat i els conceptes fonamentals de la Termodinàmica Estadística. Ja hem vist alguns dels aspectes d'aquests sistemes en seccions anteriors (problemes II.1.1, III.12.10, ...). Aquí en farem un estudi teòric més sistemàtic. Com a exemples d'aquest tipus de sistemes podem citar

- La distribució energètica d'alguns nuclis atòmics sotmesos a camps magnètics (tècnica de Ressonància Magnètica Nuclear).
- Àtoms o molècules que tenen un primer estat excitat electrònic molt proper al fonamental. Això succeeix en els ions de Ce(III) en algunes de les seves sals o en el NO en fase gas. Pel que respecta a aquesta molècula diatòmica, només cal consultar la Taula II.7.1 per adonar-se que els dos primers nivells electrònics són força propers. El segon nivell electrònic excitat està molt allunyat energèticament dels dos primers.
- La distribució dels estats vibracionals de la molècula de H₂ a altes temperatures.
- La distribució dels spins dels electrons en substàncies paramagnètiques.
- Tractament dels spins i la magnetització (model de Ising).
- Les distribucions moleculars en els làsers (inversió de la població).
- L'estudi de conòmers (veure el problema III.12.10).
- La modelització de l'equilibri químic entre dos espècies.

1. Aspectes generals

En modelitzar aquests sistemes, suposarem que només tenen dos nivells quàntics amb energies respectives 0 i ϵ . També suposarem que les degeneracions de cada nivell són g_0 i g_1 . El paradigma del sistema de dos nivells és el que presenta dos estats (no hi ha degeneració).

Aquest sistema és un cas particular on $g_0=g_1=1$. Tot i això, veurem més avall que una condició menys forta és que $g_0=g_1$. Aquest sistema de dos nivells amb degeneracions iguals es comporta formalment igual com un sistema de dos estats. En base a aquestes dades descriurem quina és la formulació associada als diferents paràmetres de la Termodinàmica Estadística.

En el text que segueix no especificarem cap valor numèric de la temperatura pel fet que els valors que pren realment el paràmetre ϵ són molt variats (atès el gran nombre de sistemes que es modelitzen d'aquesta manera). D'acord amb això, el paràmetre rellevant és la temperatura característica

$$\theta = \frac{\epsilon}{k}$$

El seu valor numèric pot oscil·lar des d'unes centèssimes de kelvin (en el tractament d'estats nuclears on s'ha trencat la degeneració per efecte d'un camp magnètic) fins als milers de graus (per exemple, en el tractament d'estats vibracionals).

En base a les premisses que hem establert, la funció de partició d'un sistema de dos nivells es calcula de forma immediata:

$$q = g_0 + g_1 e^{\frac{-\varepsilon}{kT}} = g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}. \quad (\text{III.15.1})$$

Formalment, sempre es pot considerar que el nivell amb degeneració menor està constituït per un sol estat. Per exemple, si $g_1 < g_0$, podem escriure la funció de partició com

$$q = g_1 \left(\frac{g_0}{g_1} + e^{\frac{-\theta}{T}} \right) = g_1 q',$$

on definim la nova "funció de partició"

$$q' = \frac{g_0}{g_1} + e^{\frac{-\theta}{T}}.$$

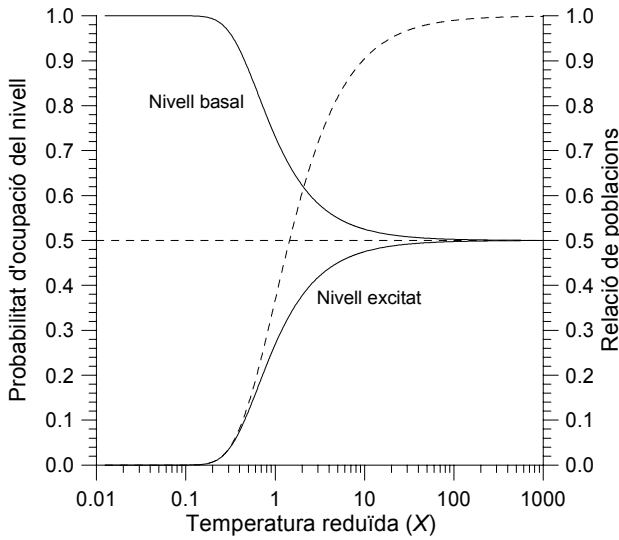
És a dir, sempre es pot suposar que s'aplica un canvi d'escala tal que el nivell més degenerat passi a tenir una degeneració efectiva igual a g_0/g_1 o g_1/g_0 . És clar que aquest número pot ser fraccionari. Aquest quocient indica quina seria la proporció de poblacions de cada nivell si ambdós esdevinguessin quasi degenerats. Tot i que aquesta formulació pot semblar forçada, veurem que aquest tipus de termes apareixen de forma natural en simplificar les expressions matemàtiques.

La població relativa de cada nivell ens ve donada per les respectives probabilitats d'ocupació p_0 i p_1 :

$$p_0 = \frac{g_0}{q} = \frac{g_0}{g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}} = \frac{1}{1 + \frac{g_1}{g_0} e^{\frac{-\theta}{T}}},$$

$$p_1 = \frac{g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}}{q} = \frac{g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}}{g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}} = \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1}.$$

Tal i com dèiem fa un moment, en aquestes expressions ja es posa de manifest que un paràmetre rellevant és el quocient de degeneracions de cada nivell. Això és del tot plausible: a part de la separació energètica entre nivells, el pes específic de cadascun no és precisament la seva degeneració absoluta sinó quantes vegades aquesta degeneració és més gran o més petita que la de l'altre nivell.



Gràfica III.15.1. Poblacions de dos nivells que tenen la mateixa degeneració. Veure el text pels comentaris.

La Gràfica III.15.1 mostra quina és la ocupació de cada nivell quan les seves degeneracions són iguals. La variable que es representa a l'eix d'abscisses és la temperatura adimensional reduïda $X=T/\theta$. Alhora, aquest eix té escala logarítmica i així es pot apreciar millor el comportament a temperatures molt baixes o molt altes. La representació gràfica contempla el cas particular del tractament de dos estats. De fet, pel que s'ha dit més amunt, si els dos nivells tenen la mateixa degeneració, aquests es comporten formalment com dos estats.

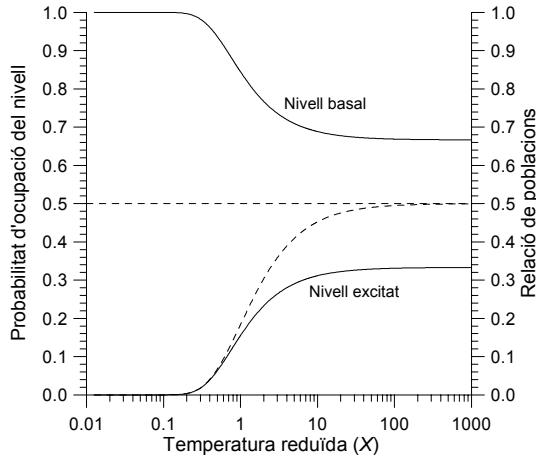
A la gràfica s'ha representat l'asimptota que indica quina és la població de cada estat a altes temperatures. En aquest cas, les poblacions s'igualen. Precisament els desequilibris entre degeneracions determinen la relació de poblacions a altes temperatures. Així, en general, la relació de poblacions és

$$\frac{p_1}{p_0} = \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\theta}{T}}.$$

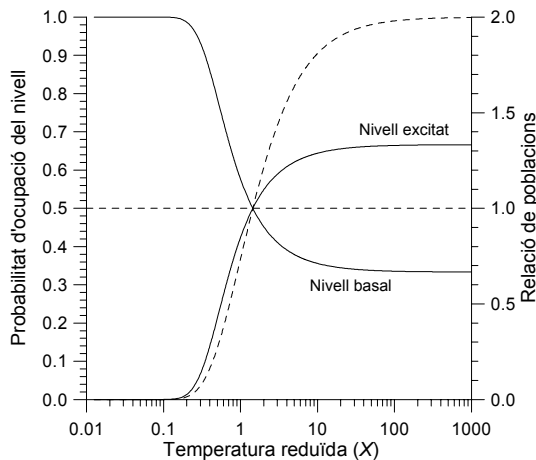
Aquesta funció també està representada a la Gràfica III.5.1. Es tracta de la corba discontinua i que té associat l'eix vertical de mesura de la dreta. A temperatures elevades, aquesta relació esdevé el quocient entre degeneracions de cada nivell:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{p_1}{p_0} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{g_1}{g_0} e^{-\frac{\theta}{T}} = \frac{g_1}{g_0} \lim_{T \rightarrow \infty} e^{-\frac{\theta}{T}} = \frac{g_1}{g_0} e^0 = \frac{g_1}{g_0}.$$

A les gràfiques III.15.2 i III.15.3 s'ha fet una representació similar a la de la Gràfica III.15.1, però en aquests casos, i de forma respectiva, la degeneració del nivell fonamental és el doble i la meitat que la de l'excitat.



Gràfica III.15.2. Poblacions i relació de poblacions de dos nivells. El basal té degeneració doble que l'excitat. Veure el text pels comentaris.



Gràfica III.15.3. Poblacions i relació de poblacions de dos nivells. L'excitat té degeneració doble que el basal. Veure el text pels comentaris.

En aquests casos, s'ha representat l'asíptota horitzontal amb la intenció de prendre-la com a mesura de referència. De fet, en condicions de temperatures extremadament altes, els valors asimptòtics de les probabilitats d'ocupació de cada nivell són, lògicament, de $1/3$ i $2/3$. Els estats fonamentals són sempre els que es beneficien de més població. En general, però, cal tenir en compte els efectes d'acumulació en considerar les poblacions dels nivells. Normalment, el nivell basal és el que es beneficia de més població quan la temperatura és petita. Aquest efecte es pot invertir si la degeneració de l'estat excitat és més gran que la de l'estat fonamental i si, alhora, la temperatura és prou elevada. És immediat demostrar que les poblacions de cada nivell s'igualen quan la temperatura es fa igual a

$$T = \frac{\theta}{\ln \frac{g_1}{g_0}} .$$

Aquesta expressió és vàlida quan $g_1 > g_0$. El cas límit es produeix quan $g_1 = g_0$ i cal una temperatura infinita (a la pràctica molt gran) per igualar les poblacions (això és el que es veu a la dreta de la Gràfica III.15.1).

2. L'energia interna

Si es disposa de N partícules (electrons, nuclis, àtoms, molècules, ...) que obeeixen a un sistema de dos nivells, l'energia interna del sistema referida al nivell fonamental és

$$U = n_0 \times 0 + n_1 \times \varepsilon = n_1 \varepsilon ,$$

on n_0 i n_1 representen les ocupacions del nivell basal i l'excitat, respectivament. És clar que es compleix la restricció $n_0 + n_1 = N$. Atès que la ocupació del nivell excitat es calcula a partir de la seva probabilitat d'ocupació, $n_1 = Np_1$, escrivim (veure exercici 1)

$$U = Np_1 \varepsilon = \frac{N\varepsilon}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} . \quad (\text{III.15.2})$$

Per descomptat, la dependència qualitativa d'aquesta funció respecta la temperatura és la mateixa que la de la probabilitat d'ocupació del nivell excitat. La única diferència és que hi ha un canvi d'escala, a través del factor $N\varepsilon$, que ens proveeix de les unitats en què s'expressa l'energia.

3. La capacitat calorífica: l'anomalia de Schottky

La capacitat calorífica a volum constant dels sistemes de dos nivells té una característica rellevant a destacar. Es tracta del fet que aquesta funció presenta un

màxim i llavors decau fins a valer zero. Tal i com és habitual, als voltants del zero absolut la capacitat calorífica és nul·la perquè el nivell excitat esdevé pràcticament inaccessible. En aquestes condicions el sistema no admet energia de l'exterior. Si ens movem cap a temperatures més grans, la capacitat calorífica va augmentat perquè cada vegada es fa més assolible el nivell excitat i el sistema té el recurs de poblar-lo per tal d'absorbir l'energia que se li aporta. A temperatures encara més altes, però, quan es comença a poblar l'estat excitat, aquesta capacitat d'emmagatzematge energètic va disminuint pel fet que cada vegada es disposa de menys partícules per promoure des de l'estat basal. En aquesta situació s'observa que la capacitat calorífica disminueix. És per això que en representar la variació de C_V enfront de la temperatura reduïda X s'observa un màxim. Quan es sobrepassa la temperatura característica ($X > 1$), la capacitat calorífica tendeix a ser nul·la. Això és degut al fet que s'ha arribat a una situació de *saturació*. A temperatures relativament altes, l'accessibilitat dels estats de cada nivell es fa comparable. En la situació extrema, els estats de cada nivell tenen la mateixa població i el sistema no pot actuar més com un dipòsit energètic¹: la capacitat calorífica esdevé nul·la perquè el sistema no es pot excitar més per la via tèrmica². Aquest comportament ja va ser predit el 1922 per W. Schottky³ i és per això que aquest fenomen es coneix amb el nom d'**anomalia de Schottky**. En última instància, aquest comportament és degut al fet que el número de nivells del sistema és finit. A la secció III.4 s'obtenien valors asimptòtics per C_V que eren constants i no nuls. En aquest cas més habitual, el nombre de nivells accessibles és virtualment infinit. Tot i això, en alguns casos s'observava que la funció capacitat calorífica presenta un màxim (veure la Gràfica III.4.1). Aquest fet no és res més que un romanent de l'anomalia de Schottky (exercici 2).

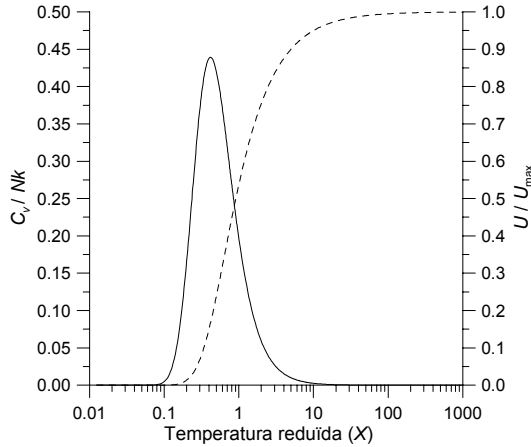
El que s'acaba de dir es pot apreciar a la Gràfica III.15.4, la qual s'ha construït en base a un sistema on les degeneracions dels dos nivells són iguals. La línia contínua representa la variació de la capacitat calorífica en unitats adimensionals, C_V/Nk , enfront de X . S'observa el màxim en el punt ($X=0.42, C_V/Nk=0.44$). El comportament de la funció s'ha pogut comprovar experimentalment. Per exemple, la sal $\text{Ce}(\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3$, presenta el màxim a baixes temperatures (a uns 5K) perquè té un estat electrònic excitat relativament proper al fonamental. A temperatures més altes no se segueix la pauta del sistema ideal pel fet que el compost disposa d'altres estats quàntics que es fan accessibles, és a dir, deixa de ser un sistema de només dos nivells. En relació a això, podem apreciar a la Gràfica III.4.1 que el màxim que s'observa és un romanent de l'anomalia de Schottky (a baixes temperatures, els dos primers nivells estan quasi isolats dels altres excitats). Aquest efecte també s'hauria d'observar (tot i que no s'ha representat) a la Gràfica III.4.3. Com a curiositat podem dir que el valor numèric de la

¹ Sinó s'obtidria una *inversió de la població*, és a dir, la situació en la que els estats excitats estan més poblats que els fonamentals.

² Fixem-nos com el fet que la capacitat calorífica esdevingui nul·la no vol dir que la població del nivell fonamental també ho sigui. Simplement, s'arriba a una situació de degeneració global.

³ Walter Hans Schottky (Zuric, 1886 – 1976) era físic. Va dur a terme importants recerques i contribucions en el camp de l'electrònica i dels ions, a la teoria electrònica dels metalls i semiconductors i de l'emissió termoelectrònica. Descobrí varis efectes i descrigué diversos comportaments o característiques que ara duen el seu nom.

capacitat calorífica que s'assoleix en el màxim no és gens menyspreable⁴. Es calcula que un centímetre cúbic de sulfat amònic de ferro(III), el qual presenta l'anomalia de Schottky a uns 0.05K, té la mateixa capacitat calorífica que unes 16 tones de plom a la mateixa temperatura.



Gràfica III.15.4. Variació de la capacitat calorífica enfront de la temperatura reduïda X . També es mostra la variació de l'energia interna relativa a l'energia interna màxima que pot assolir el sistema. Veure el text pel significat.

A la Gràfica III.15.4 també s'ha representat una línia discontinua que representa la variació de l'energia interna en funció de X . La seva escala de variació es correspon amb l'eix vertical adimensional de la dreta, en el qual es representa l'energia relativa U/U_{max} . L'energia U_{max} és la màxima que pot assolir el sistema a altes temperatures i és igual a

$$\begin{aligned}
 U_{\max} &= \lim_{T \rightarrow \infty} U = \lim_{T \rightarrow \infty} N p_1 \varepsilon = N \varepsilon \lim_{T \rightarrow \infty} p_1 = N \varepsilon \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\varepsilon}{T}} + 1} \\
 &= N \varepsilon \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^0 + 1} = \frac{N \varepsilon}{\frac{g_0}{g_1} + 1}.
 \end{aligned}$$

⁴ De fet, el màxim de la Gràfica III.4.1 ja es troba per sobre del valor asimptòtic.

S'assoleix aquesta energia interna màxima quan el quocient de poblacions dels nivells es fa igual al quocient de degeneracions, és a dir, quan els estats dels dos nivells són igualment accessibles.

En general, la funció U/U_{max} és $\frac{U}{U_{max}} = \frac{\frac{g_0}{g_1} + 1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1}$, i la que s'ha representat a la

Gràfica III.15.4 s'ha obtingut en fer $g_0/g_1=1$.

Per la seva part, la funció capacitat calorífica, es pot obtenir a partir de la definició habitual⁵:

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{N\varepsilon}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} \right) \right]_{N,V} = N\varepsilon \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} \right) \\ &= N\varepsilon \frac{-1}{\left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1 \right)^2} \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1 \right). \end{aligned}$$

Per tant,

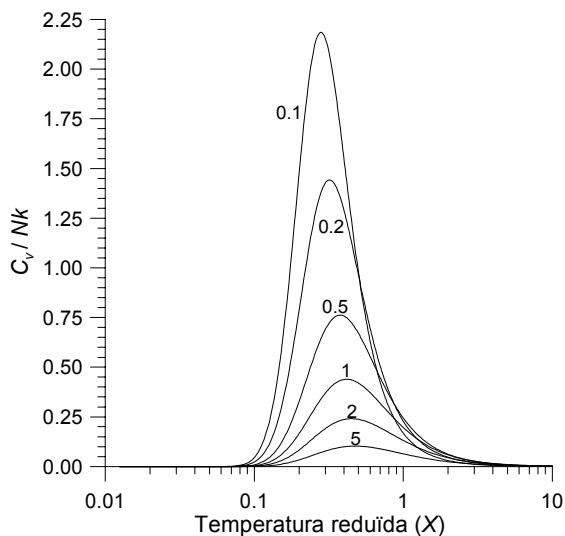
$$C_V = N\varepsilon \frac{-\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} \left(\frac{-\theta}{T^2} \right)}{\left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1 \right)^2} = \frac{N\varepsilon \theta \frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}}}{T^2 \left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1 \right)^2}.$$

Si es té en compte la relació $\varepsilon=\theta k$, obtenim finalment,

$$C_V = Nk \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1 \right)^2}. \quad (\text{III.15.3})$$

⁵ Qualitativament, es pot observar que la corba contínua de la Gràfica III.15.4 és proporcional a la derivada de funció associada a la corba discontinua.

A la Gràfica III.15.5 es representa aquesta funció en el mateix format que a la Gràfica III.15.4 però per a diversos valors del quocient de degeneracions g_0/g_1 . Aquests quocients s'indiquen al costat de cada corba. S'aprecia que el màxim de la funció capacitat calorífica es fa més acusat en fer disminuir aquest quocient, és a dir, quan el nivell excitat té més estats que el fonamental. És evident que això ha de ser així: tot fent un raonament en la mateixa línia del que s'ha comentat més amunt podem argumentar que quan la temperatura és prou alta per fer assolible el nivell excitat, són molts els estats excitats que poden acollir partícules que provenen del nivell fonamental. En aquesta situació, en el sistema, com a resposta a l'excitació tèrmica, es promouen partícules cap als estats excitats. Per altra banda, si el nivell excitat presenta un excés d'estats, això també fa que, per l'efecte d'acumulació de probabilitats, el nivell esdevingui accessible a temperatures lleugerament menors del que es pot esperar si la relació g_0/g_1 fos de 1. És per això que a la Gràfica III.15.5 veiem que, per valors més petits del quocient g_0/g_1 la corba creix amb antelació i el màxim també s'assoleix abans.



Gràfica III.15.5. Variació de la capacitat calorífica enfront de la temperatura reduïda X per a diversos valors de quocient g_0/g_1 .

El comportament que s'acaba de descriure (aparició d'un màxim) s'observa a la capacitat calorífica rotacional de les molècules diatòmiques heteronuclears, en les de para- H_2 o en la mescla de orto i para-hidrogen en equilibri. Però en aquests casos no es reproduïx el comportament que presenten les corbes ideals a altes temperatures. Ja s'ha dit que això és degut al fet que aquests sistemes físics tenen més d'un nivell excitat, els quals, més tard o més d'hora, esdevenen accessibles. En el cas de la molècula de NO, la capacitat calorífica electrònica es va estudiar experimentalment per Eucken i d'Or el 1932 per substracció de la capacitat calorífica total de les

contribucions translacional, rotacional i vibracional. Es va obtenir una representació gràfica pràcticament igual a la que s'esperava teòricament. El màxim es troba al voltant dels 74K (problema 7).

4. L'entropia

Pel que respecta a l'entropia dels sistemes de dos nivells, podem considerar-ne el seu càlcul a partir de la relació (III.8.13). Ja es va comentar a la nota 3 de la secció II.2 que realment només els estats translacionals són els que confereixen la característica d'indistingibilitat molecular⁶. El model del sistema de dos nivells s'aplica en situacions que no tenen res a veure amb els estats translacionals. És per això que cal evitar emprar la relació (III.8.14).

El càlcul ens porta a escriure, tot i considerant les relacions (III.15.1) i (III.15.2)

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q = \frac{N\epsilon}{T} \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} + Nk \ln \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right).$$

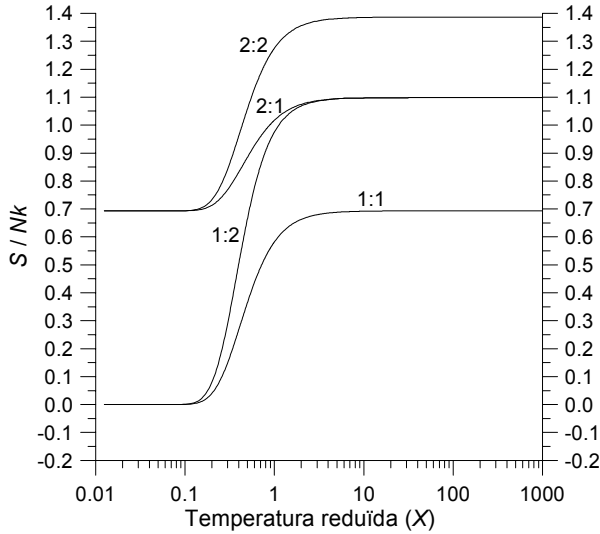
Si tenim present que es compleix la relació $\epsilon = \theta k$, s'obté

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q = Nk \left\{ \frac{\theta}{T} \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} + \ln \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right) \right\}.$$

La representació d'aquesta funció es pot veure a la Gràfica III.15.6. Fixem-nos que, en derivar l'expressió de l'entropia, no tots els termes de degeneració es poden agrupar en quocients del tipus g_0/g_1 : Si a dins del logaritme es treu factor comú g_0 o g_1 , sempre queda un d'aquests termes sense estar dividit per l'altra. En el càlcul de l'entropia, doncs, sí que és rellevant quina és la degeneració absoluta de cada nivell. Aquest fet es del tot lògic en pensar la relació que hi ha entre entropia i desordre: no és el mateix que les degeneracions siguin 1 i 1 enfront del cas on les degeneracions són 2 i 2 o bé 3 i 3. A més estats disponibles, l'entropia ha de ser més gran (més variabilitat, més desordre), tot i que es mantingui la relació de degeneracions. Aquestes característiques queden reflectides a la Gràfica III.15.6. Allà s'han representat varies funcions entropia que es corresponen a diferents valors de parelles de degeneracions g_0, g_1 . En relació al que s'acaba de dir, es poden comparar entre elles les gràfiques associades a les etiquetes 1:1 i 2:2. La dependència de l'entropia en termes de les degeneracions absolutes de cada

⁶ Ens referim al fet que aquestes molècules o partícules són del mateix tipus, és a dir, quan tenen *exactament* la mateixa massa.

nivell també es fa palès en avaluar quins valors extrems adopta la funció a altes i baixes temperatures. Els càlculs relatius a això es mostren a continuació.



Gràfica III.15.6. Variació de l'entropia d'un sistema de dos nivells un funció de la degeneració de cada nivell, la qual s'indica amb el format $g_0:g_1$.

Quan la temperatura es fa molt petita, l'entropia tendeix a

$$S_0 = \lim_{T \rightarrow 0^+} S = Nk \lim_{T \rightarrow 0^+} \left\{ \frac{\theta}{T} \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} + \ln \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right) \right\}.$$

En calcular aquest límit cal tenir present les igualtats

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} e^{\frac{\theta}{T}} = e^{0^+} = e^{+\infty} = \infty \quad \text{i} \quad \lim_{T \rightarrow 0^+} e^{\frac{-\theta}{T}} = e^{0^+} = e^{-\infty} = 0.$$

Alhora, el límit $\lim_{x \rightarrow +\infty} e^x$ tendeix molt més ràpidament a infinit que el $\lim_{x \rightarrow +\infty} x$, per tant, es compleix addicionalment que

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} \frac{1}{T} \frac{1}{e^T} = \lim_{x \rightarrow +\infty} x \frac{1}{e^x} = 0 \text{ i, llavors, } S_0 = Nk(0 + \ln g_0) = Nk \ln g_0.$$

Hem reproduït la fórmula de Boltzmann. Podem escriure-la com $S_0 = k \ln g_0^N$ i així identifiquem el terme g_0^N com la degeneració w del sistema de N partícules. És clar que, a baixes temperatures, només el nivell basal és el que està poblat i, per tant, només és la seva degeneració la que intervé en el càlcul de S_0 .

Per altra part, a temperatures prou elevades, podem escriure

$$S_\infty = \lim_{T \rightarrow +\infty} S = Nk \lim_{T \rightarrow +\infty} \left\{ \frac{\theta}{T} \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1} + \ln \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right) \right\}.$$

En aquest cas, en el moment d'avaluar el límit, cal tenir present que

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} e^{\frac{\theta}{T}} = \lim_{T \rightarrow +\infty} e^{\frac{-\theta}{T}} = e^0 = 1.$$

Per tant, escrivim

$$S_\infty = Nk \lim_{T \rightarrow +\infty} \left\{ \frac{\theta}{T} \frac{1}{\frac{g_0}{g_1} + 1} + \ln(g_0 + g_1) \right\},$$

on el terme θ/T tendeix a zero i se'n dedueix que

$$S_\infty = Nk \{0 + \ln(g_0 + g_1)\} = Nk \ln(g_0 + g_1).$$

De nou hem reproduït la fórmula de Boltzmann: $S_\infty = k \ln(g_0 + g_1)^N$. Ara, el que és pertinent és identificar el terme $(g_0 + g_1)^N$ com la degeneració del sistema de N partícules. Aquest resultat és del tot raonable: quan la temperatura és elevada els dos nivells es fan igualment accessibles i el sistema es comporta com si disposés d'un sol nivell amb degeneració igual a la suma de degeneracions originals, $g_0 + g_1$.

Exercicis de la secció III.15

1. En el text s'ha obtingut l'expressió de l'energia interna del sistema de dos nivells efectuant la suma de les energies de cada partícula. Demostrar que s'obté el mateix resultat emprant la definició $U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V}$, la qual s'ha derivat a la secció

III.1.

La funció de partició del sistema de dos nivells és $q = g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}$.
 Procedim al càlcul de la derivada parcial

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right) \right)_{N,V} = \frac{1}{g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}} \frac{\partial}{\partial T} \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right),$$

és a dir,

$$\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = \frac{1}{g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}} g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \left(\frac{\theta}{T^2} \right) = \frac{\theta g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}}{T^2 \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right)}.$$

Substituint a l'expressió de l'energia interna obtenim

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln q}{\partial T} \right)_{N,V} = NkT^2 \frac{\theta g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}}{T^2 \left(g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}} \right)} = N \frac{g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}}{g_0 + g_1 e^{\frac{-\theta}{T}}} \varepsilon,$$

on s'ha tingut en compte la relació $k\theta = \varepsilon$. Així,

$$U = N \frac{\overbrace{1}^{n_1}}{\underbrace{\frac{g_0}{g_1} e^{\frac{\theta}{T}} + 1}_{p_1}} \varepsilon.$$

A l'expressió precedent, tal i com ha està indicat, el terme que premultiplica a l'energia ε s'identifica amb l'ocupació del nivell excitat. El quocient central

que hi apareix és la probabilitat d'ocupació d'aquest nivell, p_1 . De nou, doncs, retrobem el resultat original $U=Np_1\varepsilon$.

2. En el text, s'ha afirmat que la capacitat calorífica rotacional de les molècules diatòmiques heteronuclears i les de para-hidrogen presenten un màxim a baixes temperatures. Justificar matemàticament i en base a l'estructura dels nivells, perquè aquest màxim no s'aprecia a la corba teòrica corresponent a les molècules d'orto-hidrogen en estat pur.

La resposta la trobem en analitzar la degeneració i la separació energètica entre els dos primers nivells rotacionals de cada tipus de molècula. A la Taula III.15.1 es llisten els primers números quàntics rotacionals, els valors de la degeneració $2J+1$, i els valors de $J(J+1)$, els quals són proporcionals a l'energia de cada nivell. Llavors, per a tres tipus de molècules, se senyalen amb un punt els dos primers nivells que constitueixen el sistema de dos nivells. A sota s'indiquen els quocients g_1/g_0 de degeneracions d'aquests dos nivells i la separació energètica entre ells donada en unitats d'increment de $J(J+1)$.

Nivells			Estats		
Número quàntic J	Degeneració $2J+1$	Energia $\propto J(J+1)$	HD	para-H ₂	orto-H ₂
0	1	0	• —	• —	—
1	3	2	• —	—	• —
2	5	6	—	• —	—
3	7	12	—	—	• —
Quocient g_1/g_0 :			3	5	$7/3=2.33$
Diferència $\Delta E \propto \Delta[J(J+1)]$:			2	6	10

Taula III.15.1. Dades relatives al problema 2.

El valor numèric de g_1/g_0 ens indica en quin grau la degeneració del nivell excitat és més gran que la del nivell fonamental. Com més gran sigui aquest paràmetre, en un sistema ideal de dos nivells, la tendència serà la de fer augmentar el màxim de la funció capacitat calorífica (veure la Gràfica III.15.5, tot tenint en compte que allà es mostra el quocient invers g_0/g_1). Alhora, la separació energètica entre els dos estats, la qual és proporcional a l'increment $\Delta[J(J+1)]$, ens informa sobre l'accessibilitat del nivell excitat: quan més gran és aquest paràmetre, més inaccessible és el nivell.

En el cas de la molècula de HD, el quocient g_1/g_0 és força gran, val 3. Alhora, la separació energètica entre estats és petita ($\Delta E \propto \Delta[J(J+1)]=2$). Això provoca que el nivell excitat sigui accessible i que es disposi de força estats que poden

acollir les molècules que s'exciten rotacionalment per via tèrmica. Pel que respecta a les molècules de para-hidrogen, el raonament que es pot fer és similar a l'anterior. La diferència quantitativa és que la separació energètica ja es fa una mica més gran ($\Delta E \propto 6$), però aquest efecte es veu una mica atenuat pel fet que la degeneració del nivell excitat és cinc vegades més gran que la del basal. Aquestes circumstàncies fan que tant una molècula com l'altra puguin presentar l'anomalia de Schottky. Tot i això, a temperatures prou grans, els altres estats excitats esdevenen accessibles i la capacitat calorífica no decau cap a zero sinó que es manté en un valor fix (secció III.4)

En canvi, en les molècules d'orto-hidrogen, el quocient $g_1/g_0=2.33$ i ha disminuït molt en relació al de les molècules para. A més a més, la separació energètica ha augmentat molt ($\Delta E \propto 10$). Aquests dos factors fan que, a baixes temperatures, els primer nivell rotacional excitat no sigui susceptible de ser poblat. Caldrà augmentar força la temperatura per aconseguir promocionar molècules des del nivell basal. En fer-ho, però, els altres nivells excitats comencen també a ser assolibles i es poblen. Això justifica *a posteriori* que, per aquest tipus de molècula, no s'aconsegueix de forma efectiva aïllar els dos primers nivells rotacionals. No es pot parlar d'un sistema de dos nivells i, en conseqüència, no es dona l'anomalia de Schottky.

3. Tot i emprant la fórmula general de l'entropia per partícula $S = -k \sum_i p_i \ln p_i$, obtinguda a la secció III.8, calcular els valors límit assolibles de S a altes i baixes temperatures per part d'un sistema ideal de dos nivells.

La funció entropia obtinguda en el text és la del sistema de N partícules, per tant, considerarem la fórmula modificada

$$S = -Nk \sum_{\text{estats}} p_i \ln p_i$$

on s'han sumat les contribucions a l'entropia de cada partícula (s'ha afegit el terme multiplicatiu N) i s'ha tingut en compte que les probabilitats p_i que apareixen a la fórmula obtinguda a la secció III.8 fan referència a les *probabilitats d'ocupació dels estats*.

Podem fer dos grups d'estats agrupant-los per nivells i traient factors comuns, de tal manera que només hi ha dos nivells a considerar i escrivim

$$S = -Nk(g_0 p^0 \ln p^0 + g_1 p^1 \ln p^1).$$

El terme p^0 és la probabilitat d'ocupació d'un *estat qualsevol* del nivell fonamental, mentre que p^1 és el terme homòleg però referit als estats del nivell

excitat. Evidentment, aquestes probabilitats es calculem com les donades en el text per cada nivell i dividides per la degeneració:

$$p^0 = \frac{p_0}{g_0} = \frac{1}{g_0 + g_1 e^{-\frac{\theta}{T}}} \quad \text{i} \quad p^1 = \frac{p_1}{g_1} = \frac{1}{g_0 e^{\frac{\theta}{T}} + g_1},$$

és a dir, es compleix que

$$p_0 = g_0 p^0 \quad \text{i} \quad p_1 = g_1 p^1,$$

i llavors escrivim

$$S = -Nk(p_0 \ln p^0 + p_1 \ln p^1).$$

Els valors límits de les probabilitats d'ocupació de cada estat i nivell són

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} p^0 = \lim_{T \rightarrow 0^+} \frac{1}{g_0 + g_1 e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{g_0 + g_1 e^{-\infty}} = \frac{1}{g_0} \quad \text{i}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} p_0 = g_0 \lim_{T \rightarrow 0^+} p^0 = 1,$$

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} p^1 = \lim_{T \rightarrow 0^+} \frac{1}{g_0 e^{\frac{\theta}{T}} + g_1} = \frac{1}{g_0 e^{+\infty} + g_1} = 0 \quad \text{i}$$

$$\lim_{T \rightarrow 0^+} p_1 = g_1 \lim_{T \rightarrow 0^+} p^1 = 0,$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} p^0 = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{g_0 + g_1 e^{-\frac{\theta}{T}}} = \frac{1}{g_0 + g_1 e^0} = \frac{1}{g_0 + g_1} \quad \text{i}$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} p_0 = \frac{g_0}{g_0 + g_1},$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} p^1 = \lim_{T \rightarrow +\infty} \frac{1}{g_0 e^{\frac{\theta}{T}} + g_1} = \frac{1}{g_0 e^0 + g_1} = \frac{1}{g_0 + g_1} \quad \text{i}$$

$$\lim_{T \rightarrow +\infty} p_1 = \frac{g_1}{g_0 + g_1}.$$

Les expressions corresponents a temperatures elevades ens informen que els nivells esdevenen tots igualment accessibles, que s'obté una situació de degeneració global. Amb totes aquestes dades podem calcular els valors extrems de l'entropia. Només cal efectuar les substitucions adequades:

$$S_0 = \lim_{T \rightarrow 0^+} S = -Nk \left(1 \times \ln \frac{1}{g_0} + 0 \times \ln p^1 \right) = -Nk(-\ln g_0) = Nk \ln g_0.$$

i

$$S_\infty = \lim_{T \rightarrow +\infty} S = -Nk \left(\frac{g_0}{g_0 + g_1} \ln \frac{1}{g_0 + g_1} + \frac{g_1}{g_0 + g_1} \ln \frac{1}{g_0 + g_1} \right),$$

és a dir,

$$\begin{aligned} S_\infty &= -Nk \frac{1}{g_0 + g_1} \left(g_0 \ln \frac{1}{g_0 + g_1} + g_1 \ln \frac{1}{g_0 + g_1} \right) \\ &= -Nk \frac{1}{g_0 + g_1} (g_0 + g_1) \ln \frac{1}{g_0 + g_1} \end{aligned}$$

i, finalment,

$$S_\infty = -Nk \ln \frac{1}{g_0 + g_1} = Nk \ln(g_0 + g_1).$$

4. Considerar un sistema de dos estats (o nivells) que es troba a una temperatura fixa T atribuïble a un bany tèrmic. Les energies respectives de cada estat són 0 i ϵ i les seves poblacions en equilibri n_0 i n_1 , les quals són de l'ordre del número d'Avogadro. Seguir el següent algorisme⁷ per tal derivar la distribució de Boltzmann.

1. Plantejar quin és el pes de la distribució estadística $\Omega = \{n_0, n_1\}$.
2. Escriure, segons la fórmula de Boltzmann, quina és l'entropia del sistema.
3. Suposar que, tot i mantenint l'equilibri i la temperatura del bany, una única partícula es promou des de l'estat fonamental cap a l'excitat. En aquest cas, tornar a plantejar el pes de la nova distribució així com el de l'entropia de l'estat final.
4. Avaluar l'increment d'entropia del sistema.
5. Atès que la temperatura se suposa constant, integrar l'expressió $dS = dq_{rev}/T$.
6. Per igualació, derivar la distribució de Boltzmann.

Seguirem els passos proposats a l'enunciat. El pes estadístic és

$$W = \frac{N!}{n_0!n_1!},$$

on $N = n_0 + n_1$. La fórmula de Boltzmann ens diu que

⁷ Extret de Sean A. C. McDowell, "A Simple derivation of the Boltzmann Distribution", *Journal of Chemical Education*, no. 76(10), pl. 1393-1394, octubre de 1999.

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{n_0! n_1!} = k [\ln(N!) - \ln(n_0!) - \ln(n_1!)].$$

El procés de promoció d'una sola partícula proposat en el text es pot considerar reversible⁸ i, atès que l'energia dels nivells no canvia, s'ha d'entendre com una aportació de calor (no de treball!), dq_{rev} , des del medi cap al sistema. En aquest cas, les poblacions dels nivells passen a ser n_0-1 i n_1+1 . Els nous paràmetres termodinàmics del sistema són

$$W' = \frac{N!}{(n_0 - 1)! (n_1 + 1)!} \quad \text{i}$$

$$S' = k \{ \ln(N!) - \ln[(n_0 - 1)!] - \ln[(n_1 + 1)!] \}.$$

L'increment d'entropia ha estat

$$\Delta S = S' - S = k \{ \ln(n_0!) + \ln(n_1!) - \ln[(n_0 - 1)!] - \ln[(n_1 + 1)!] \},$$

és a dir,

$$\Delta S = S' - S = k \ln \frac{n_0! n_1!}{(n_0 - 1)! (n_1 + 1)!} = k \ln \frac{n_0}{n_1 + 1},$$

que podem considerar pràcticament igual a

$$\Delta S = \ln \frac{n_0}{n_1},$$

atès que $n_1 \gg 1$.

Per altra part, podem integrar l'expressió que defineix l'entropia:

$$\Delta S = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \int \frac{dU}{T} = \frac{1}{T} \int dU = \frac{1}{T} \Delta U = \frac{1}{T} \varepsilon,$$

on hem tret profit del fet que al temperatura del sistema es manté constant.

Així, doncs, la igualtat fonamental d'aquest problema és

$$\frac{\varepsilon}{T} = \Delta S = \ln \frac{n_0}{n_1},$$

d'on aïllem

⁸ Es tracta del canvi mínim que pot experimentar el sistema i, alhora, és un canvi infinitesimal atès el gran nombre de partícules considerades

$$n_1 = n_0 e^{\frac{-\varepsilon}{T}}.$$

Aquesta expressió es correspon amb la distribució de Boltzmann, atès que ε representa la separació energètica entre els dos estats.

Si enlloc de promoure una partícula per excitació s'hagués considerat una emissió energètica, hauríem obtingut que

$$\Delta S = k \ln \frac{n_0! n_1!}{(n_0 + 1)! (n_1 - 1)!} = k \ln \frac{n_1}{n_0 + 1} \cong k \ln \frac{n_1}{n_0},$$

Aquest increment d'entropia té signe diferent del calculat més amunt, però aquest efecte queda compensat pel fet que, en integrar l'energia interna, caldria considerar llavors que $\Delta U = -\varepsilon$.

Les variables N i k són constants i també ho és la funció de partició q pel fet que s'aplica calor al sistema i no treball. Per tant, la relació

$$S = \frac{U}{T} + Nk \ln q \text{ ens permet arribar també a la conclusió que } \Delta S = \frac{\Delta U}{T}$$

si es manté la temperatura constant.

5. Se sap que, en el col·lectiu microcanònic, es satisfà la relació

$$\beta = \frac{1}{kT} = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial U} \right)_N. \text{ Alhora, en el text es diu que } U = n_1 \varepsilon. \text{ A partir de l'expressió}$$

de β , retrobar l'expressió de l'energia interna del sistema en funció de la probabilitat d'ocupació de l'estat excitat. Considerar un sistema de només dos estats no degenerats.

El pes estadístic per un sistema de N partícules distribuïdes en dos estats de tal manera que el superior té una població igual a n_1 és

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

Llavors, el seu logaritme és

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln(N!) - \ln[(N - n_1)!] - \ln[n_1!] \\ &= \ln(N!) - (N - n_1) \ln(N - n_1) + (N - n_1) - n_1 \ln n_1 + n_1 \\ &= \ln(N!) - (N - n_1) \ln(N - n_1) + N - n_1 \ln n_1, \end{aligned}$$

on hem emprat la igualtat d'Stirling.

Per altra part, en ser $U=n_1\varepsilon$, escrivim $dU=\varepsilon dn_1$ i l'expressió de l'enunciat és

$$\beta\varepsilon = \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_1} \right)_N.$$

La derivada que cal avaluar esdevé

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln W}{\partial n_1} \right)_N &= \left(\frac{\partial}{\partial n_1} \left\{ \ln(N!) - (N-n_1)\ln(N-n_1) + N-n_1 \ln n_1 \right\} \right)_N \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial n_1} \left\{ -N \ln(N-n_1) + n_1 \ln(N-n_1) - n_1 \ln n_1 \right\} \right)_N \\ &= -N \frac{-1}{N-n_1} + \ln(N-n_1) + n_1 \frac{-1}{N-n_1} - \ln n_1 - n_1 \frac{1}{n_1} \\ &= \ln(N-n_1) - \ln n_1 = \ln \frac{N-n_1}{n_1} = \ln \left(\frac{N}{n_1} - 1 \right). \end{aligned}$$

Per tant, es compleix que

$$\beta\varepsilon = \ln \left(\frac{N}{n_1} - 1 \right) \quad \Rightarrow \quad e^{\beta\varepsilon} = \frac{N}{n_1} - 1 = \frac{N}{U/\varepsilon} - 1,$$

d'on en resulta, finalment, que

$$U = \frac{N\varepsilon}{e^{\beta\varepsilon} + 1},$$

tal i com ja s'havia dit en el text a través de la relació (III.15.2) i en el marc del col·lectiu canònic. Del resultat en podem inferir quina és la probabilitat d'ocupació de l'estat excitat per part de cada partícula:

$$p_1 = \frac{U}{N\varepsilon} = \frac{1}{e^{\beta\varepsilon} + 1}.$$

6. Considerar un sistema de N partícules on cadascuna d'elles pot accedir a dos estats amb energies respectives 0 i ε . En el text s'han donat les pautes per poder calcular els valors de les funcions termodinàmiques U , C_V , S i A en funció de la temperatura. Com es veuen afectats els resultats en considerar un origen energètic diferent del zero?

Els canvis són nuls o de poca importància. Si als dos valors de l'energia se'ls suma una quantitat arbitrària $\Delta\epsilon$, la funció de partició queda multiplicada pel terme $e^{\beta\Delta\epsilon}$ i s'obté que:

- L'energia interna augmenta (o disminueix) una quantitat $N\Delta\epsilon$. Però aquest fet es pot assumir atès el desconeixement del seu zero absolut.
- La capacitat calorífica no es veu afectada, perquè el terme $\Delta\epsilon$ no depèn de la temperatura.
- L'energia lliure de Helmholtz experimenta un canvi equivalent al de l'energia interna.
- L'entropia no es veu afectada pel canvi, atès que $S=(U-A)/T$ i en el numerador es simplifiquen els termes originats pel canvi d'escala.

7. Considerar la taula II.7.1. Allà es pot llegir que la molècula de NO presenta una degeneració dels dos primers estats electrònics igual a $g_0=2$ i $g_1=2$. Alhora, la temperatura electrònica característica és d'uns 172K. Cercar gràficament a quina temperatura presenta una capacitat calorífica electrònica màxima.

Emprant la relació (III.15.3), es pot fer una representació gràfica i es troba que el màxim de la funció s'assoleix al voltant dels 71.6K.

El valor obtingut amb el model ideal i teòric és similar a l'experimental.

III.16 Fluctuacions i fluctuacions a l'equilibri químic

S'ha posposat aquest capítol final de la secció III per tal de recordar que, en Termodinàmica Estadística, es pot parlar de la imprecisió dels valors obtinguts teòricament. Aquest fet es pot associar a la idea que, en obtenir un valor a través d'una estadística, és natural que acompanyin als resultats numèrics les respectives desviacions típiques. A aquestes imprecisions o desviacions respecta al valor mitjà se les anomena fluctuacions. Els resultats evidencien que, a la pràctica, qualsevol tipus de col·lectiu ens aporta al mateix valor mitjà. La diferència està en el fet que, en funció de cada col·lectiu, unes variables queden fixades (tenen associades, a vegades de forma artificial, una variància estrictament nul·la¹) mentre que les que es calculen a partir d'elles es poden tractar com a variables estadístiques (l'energia o la pressió en el col·lectiu canònic) associades a les respectives funcions de distribució. Aquesta és una de les raons per les quals, en primera instància, qualsevol col·lectiu és útil per descriure qualsevol sistema: els mateixos valors mitjans de les magnituds es calculen a partir de tots ells. A aquesta circumstància se li atorga el nom de **degeneració de col·lectius** o **d'equivalència de col·lectius**.

Cal remarcar, però, que si es poguessin mesurar les posicions, velocitats, el moment, l'energia,... de cada partícula que forma un sistema termodinàmic, trobaríem que aquests paràmetres estan lligats a grans fluctuacions. Precisament en fer una estadística sobre tots aquests valors, la mitjana macroscòpica pràcticament no té error. La Termodinàmica Estadística en treu tot el profit d'aquest fet. A despit del gran garbuix que aparentment regna a nivell de l'escala de mesura molecular, les magnituds que es manifesten com a paràmetres experimentals, a nivell macroscòpic, presenten característiques d'estabilitat, seguretat i robustesa. És la manifestació de la llei dels grans nombres (apèndix C).

Hi ha fenòmens quotidians associats a les fluctuacions. Per exemple, el relacionat amb la dispersió de la llum solar a l'atmosfera: la longitud d'ona de la llum visible que ens arriba des del sol té una longitud d'ona d'uns 10^{-7} m. Aquesta longitud és major que la de les molècules presents a l'aire. En un cub d'aresta 10^{-7} m les fluctuacions en el número de partícules es tradueixen en fluctuacions de densitat en l'aire. Aquest efecte ocasiona la dispersió. És per això que el cel és de color i no negre. Per altra part, la dispersió és més acusada per ones de llum de baixa freqüència (la fluctuació és proporcional a λ^{-4}). Així, la llum blava es dispersa més que la roja. És per això que, durant el dia, en rebre de forma directa els raigs solars, el cel es veu blau. En canvi, en aparèixer o pondre's el sol, gran part de la llum blava dispersada no arriba a la terra i llavors rebem llum de la zona del roig. En conseqüència, les matinades i les postes de sol es veuen vermelloses².

¹ Com per exemple les variables N , V i T en el col·lectiu canònic

² L'autor espera que cap lector/a del text acabi perdent el sentit bucòlic o idíl·lic de les sortides i postes de sol.

A part de la dispersió de la llum i el concepte d'equivalència matemàtica de col·lectius, l'estudi de les fluctuacions està connectat amb el moviment brownià o l'estudi de la independència de variables termodinàmiques, entre d'altres fenòmens.

1. Exemples clàssics de fluctuació

A continuació es descriuen dos exemples que ens mostren a quin nivell cal entendre el concepte de fluctuació en tractar el col·lectiu canònic:

- A la secció I.5, i a través de la relació (I.5.3), es va obtenir l'expressió per l'ocupació de cada estat quàntic. De fet, per sistemes dinàmics, com en el cas del tractament dels equilibris moleculars o de partícules, aquests números d'ocupació n_i s'han d'entendre com a mitjanes temporals (potser s'haurien d'escriure com $\langle n_i \rangle$), perquè experimenten fluctuacions, encara que molt petites. És clar que en aquest tipus de sistemes, atès que els equilibris són dinàmics, no es pot pretendre que les ocupacions de cada estat quàntic siguin exactament constants al llarg del temps.
- Considerem un altre exemple: es pot demostrar (exercici 1) que la desviació estàndard, σ_U , de l'energia interna³, U , d'un membre del col·lectiu canònic és igual a

$$\sigma_U = T \sqrt{k C_V},$$

on C_V és la capacitat calorífica molar a volum constant. Sembla coherent pensar que aquesta incertesa depengui de la temperatura: a més temperatura, els estats dels sistemes termodinàmics esdevenen més accessibles i, en conseqüència, la repartició de les poblacions al llarg dels estats és més dispersa (hi ha més desordre, l'entropia del sistema creix). Alhora, la fórmula indica, a través de la participació de C_V , que si l'energia del sistema és més sensible a les variacions de temperatura, també presentarà més fluctuacions, que hi haurà major imprecisió o dispersió en el valor mitjà de U . La presència de C_V (i no la de C_p) a la fórmula és compatible amb el fet que aquestes fluctuacions, en el col·lectiu canònic, són degudes a bescanvis de calor per part de cada membre del col·lectiu i no al desenvolupament de treball mecànic, atès que el volum del sistema roman fix.

³ Només es plantegen de forma directa el càlcul de les fluctuacions de les variables mecàniques. Ateses les demostracions que es desenvolupen a la secció d'exercicis, veurem com això és així pel fet que, per definició, aquestes variables són les que estan associades a cada estat quàntic i, en conseqüència, associables a les mateixes probabilitats d'ocurrència que l'estat.

Tot i el que acabem de dir, les fluctuacions relatives atribuïbles a magnituds termodinàmiques de sistemes macroscòpics són molt petites. Per exemple, per un gas ideal monoatòmic sense estructura interna i format per N partícules, la seva energia interna molar és igual a $3NkT/2$ (secció III.2), mentre que la capacitat calorífica a volum constant és $3Nk/2$. Llavors, el valor numèric de l'error relatiu adimensional és proporcional a l'arrel quadrada del número de partícules⁴:

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{\sqrt{3N/2}}{3N/2} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Aquest valor és de l'ordre de 10^{-10} per un sistema format pel nombre d'Avogadro de partícules. Es tracta d'una quantitat indetectable experimentalment... sempre i quant el sistema estudiat estigui format per un nombre molt gran de partícules. En cas de tractar amb gasos reals, l'ordre de la magnitud es manté. Atès el teorema del límit central (apèndix C), podem assumir que la variable estadística U està associada a una funció de distribució gaussiana amb una desviació típica molt petita, es tracta pràcticament d'una funció delta de Dirac⁵. Tot i això, el càlcul que acabem de fer ens permet veure que la desviació típica de U és, en termes absoluts, molt gran, de l'ordre de l'arrel quadrada de N :

$$\sigma_U = \sqrt{3N/2} \propto \sqrt{N}.$$

Aquest fet és comprensible: en un sistema de partícules independents, cadascuna té una àmplia llibertat per ubicar-se en un nivell més o menys energètic. La desviació típica és la resultant d'un efecte d'acumulació de totes aquestes possibilitats per part de tot el conjunt de molècules. Cada partícula pot fluctuar de forma notable, però atès que aquestes fluctuacions són aleatòries, en conjunt hi ha un efecte de compensació. Això és el que fa que el valor macroscòpic de U estigui associat a una variable molt localitzada, pràcticament sense error.

En sistemes termodinàmics formats per un nombre reduït de partícules, el coneixement de les fluctuacions en permet efectuar el seu estudi. Aquesta responsabilitat no la pot assumir la Termodinàmica Clàssica de l'Equilibri i tampoc l'hem tractada en aquest volum.

⁴ Aquest fet està relacionat amb els conceptes estadístics (proprietats de la variància d'una suma de variables estadísticament equivalents) comentats a l'apèndix C.

⁵ La funció delta de Dirac no és una funció matemàtica pròpiament dita i aquí no ens cal entrar en detalls relatius a la seva definició. La podem concebre com una funció que està normalitzada i que és nul·la en tots els seus punts excepte en un, on presenta el seu valor màxim el qual és infinitament gran.

2. Fluctuacions a l'equilibri químic

Considerem com a exemple l'equilibri químic $A \rightleftharpoons B$. Podem prendre un punt de vista molt general en tractar aquest sistema: suposarem que tots els estats accessibles (hipòtesi ergòdica) són aquells en els que coexisteixen a la mescla reactiva qualsevol número de molècules de tipus A i B , N_A i N_B , si compleixen la restricció estequiomètrica $N_A + N_B = N$, essent N el número total de partícules. En altres paraules, abans de tractar la secció III.12, els sistemes termodinàmics els consideràvem simples i de composició fixa. Ara, en canvi, estudiem un sistema tancat⁶ de composició variable. L'únic lligam ve donat per l'estequiometria de la reacció. En fixar T , V i N el sistema es pot manifestar presentant diverses composicions relatives dels compostos A i B .

Ateses les consideracions anteriors, la funció de partició (suma sobre els estats accessibles del sistema) s'obté com a suma de les funcions de partició que s'originen en considerar totes les composicions possibles del sistema, és a dir, que els números de molècules de tipus A i B presentin qualsevol valor sempre i quant se satisfaci la restricció estequiomètrica $N_A + N_B = N$:

$$Q = Q(T, V, N) = \sum_{\substack{N_A, N_B \\ N_A + N_B = N}} \frac{q_A^{N_A} q_B^{N_B}}{N_A! N_B!}. \quad (\text{III.16.1})$$

A la secció III.12 es justifica l'origen del concepte de constant d'equilibri i en el problema III.12.13 es comprova com es pot obtenir a través de la identificació del terme més gran que apareix en el sumatori que acabem de plantejar. Tot i això, en fixar els paràmetres T , V i N , i no l'energia del sistema (col·lectiu canònic) la verdadera funció de partició del sistema és la que s'acaba d'escriure. Aparentment, el sistema pot arribar a accedir a un gran nombre d'estats o graus de llibertat. Malgrat tot, comprovarem que, en satisfer-se la llei dels grans nombres, com a mitjana, el sistema es pot descriure realment considerant un sol dels termes del sumatori, el de més importància. Les desviacions de la configuració del sistema respecta a aquesta opció s'han d'entendre com a fluctuacions. De fet, doncs, el nostre objectiu és demostrar que les fluctuacions en el nombre de partícules de cada espècie són menyspreables.

En considerar el binomi de Newton següent

⁶ Però no aïllat, atès que en pertànyer al col·lectiu canònic la seva energia interna no queda fixada. Precisament el fet que les molècules d'un tipus es poden transformar en l'altre, provoca que l'energia total del sistema no quedi definida de forma exacta. Tot i això, se'n pot avaluar la seva mitjana i desviació típica.

$$\begin{aligned}
 (q_A + q_B)^N &= \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} q_A^i q_B^{N-i} = \sum_{i=0}^N \frac{N!}{i!(N-i)!} q_A^i q_B^{N-i} \\
 &= N! \sum_{i=0}^N \frac{1}{i!(N-i)!} q_A^i q_B^{N-i},
 \end{aligned}
 \tag{III.16.2}$$

s'aprecia que, en imposar la restricció de suma del nombre de partícules, la funció de partició del sistema és

$$Q = \sum_{N_A=0}^N \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{N_A!(N-N_A)!} = \frac{(q_A + q_B)^N}{N!}.
 \tag{III.16.3}$$

En aquest context, i tal i com es fa habitualment, cada terme que se suma a la funció de partició i dividit per Q s'identifica amb una probabilitat. Així, cal associar el terme

$$p_{N_A} = \frac{1}{Q} \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{N_A!(N-N_A)!} = \frac{N!}{(q_A + q_B)^N} \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{N_A!(N-N_A)!}
 \tag{III.16.4}$$

amb la probabilitat que el sistema adopti una configuració tal on hi ha presents a la mescla un total de N_A molècules del tipus A (i, en conseqüència, $N-N_A$ molècules de tipus B). Una vegada identificada aquesta probabilitat, el valor esperat o valor mitjà del nombre de molècules del tipus A el calculem com la suma ponderada

$$\langle N_A \rangle = \sum_{N_A=0}^N N_A p_{N_A},$$

i

$$\langle N_A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{N_A=0}^N N_A \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{N_A!(N-N_A)!},
 \tag{III.16.5}$$

que també és igual a

$$\langle N_A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{N_A=1}^N \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{(N_A-1)!(N-N_A)!},
 \tag{III.16.6}$$

atès que el valor de $N_A=0$ permet eliminar un terme del sumatori. Ara, fent el canvi de variable $M=N_A-1$, escrivim

$$\langle N_A \rangle = \frac{1}{Q} \sum_{M=0}^{N-1} \frac{q_A^{M+1} q_B^{N-M-1}}{M!(N-M-1)!} = \frac{q_A}{Q} \sum_{M=0}^{N-1} \frac{q_A^M q_B^{(N-1)-M}}{M![(N-1)-M]!}.$$

Segons la recepta (III.16.2), el darrer sumatori es correspon amb el binomi de Newton $\frac{(q_A + q_B)^{N-1}}{(N-1)!}$ i, en conseqüència,

$$\langle N_A \rangle = \frac{q_A}{Q} \frac{(q_A + q_B)^{N-1}}{(N-1)!} = \frac{N! q_A}{(q_A + q_B)^N} \frac{(q_A + q_B)^{N-1}}{(N-1)!}$$

i

$$\langle N_A \rangle = \frac{N q_A}{q_A + q_B}. \quad (\text{III.16.7})$$

Ahora, també es complirà que

$$\langle N_B \rangle = \frac{N q_B}{q_A + q_B} \quad (\text{III.16.8})$$

i llavors, a partir de (III.16.7) i (III.16.8) es comprova que se satisfà la relació òbvia

$$\langle N_A \rangle + \langle N_B \rangle = N \quad (\text{III.16.9})$$

ahora que la constant d'equilibri en termes de mitjanes del nombre de partícules serà

$$\frac{\bar{N}_B}{\bar{N}_A} = \frac{q_B}{q_A}.$$

D'aquesta manera connectem amb la formulació de la secció III.12.

En reconsiderar l'expressió (III.16.5), ara escrita com

$$Q \langle N_A \rangle = \sum_{N_A=1}^N \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{(N_A-1)!(N-N_A)!},$$

i derivar a banda i banda respecta a q_A tot mantenint q_B i N constants, obtenim

$$\frac{\partial}{\partial q_A} (Q \langle N_A \rangle) = \frac{\partial}{\partial q_A} \sum_{N_A=1}^N \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{(N_A-1)!(N-N_A)!}$$

d'on

$$\begin{aligned}
 \langle N_A \rangle \frac{\partial Q}{\partial q_A} + Q \frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} &= \sum_{N_A=1}^N \frac{\partial}{\partial q_A} \left(\frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{(N_A-1)!(N-N_A)!} \right) \\
 &= \sum_{N_A=1}^N \frac{N_A q_A^{N_A-1} q_B^{N-N_A}}{(N_A-1)!(N-N_A)!}.
 \end{aligned} \tag{III.16.10}$$

El darrer sumatori és

$$\begin{aligned}
 \sum_{N_A=1}^N \frac{N_A q_A^{N_A-1} q_B^{N-N_A}}{(N_A-1)!(N-N_A)!} &= \frac{1}{q_A} \sum_{N_A=0}^N N_A^2 \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{N_A!(N-N_A)!} \\
 &= \frac{1}{q_A} Q \left\{ \frac{1}{Q} \sum_{N_A=0}^N N_A^2 \frac{q_A^{N_A} q_B^{N-N_A}}{N_A!(N-N_A)!} \right\} = \frac{1}{q_A} Q \left\{ \sum_{N_A=0}^N N_A^2 p_{N_A} \right\},
 \end{aligned}$$

on s'ha fet us de la relació (III.16.4). Segons la recepta (III.16.3), el terme tancat entre claudàtors és igual al valor esperat del quadrat de N_A . D'aquesta manera, a partir de (III.16.9) s'obté que

$$\langle N_A \rangle \frac{\partial Q}{\partial q_A} + Q \frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \frac{Q}{q_A} \langle N_A^2 \rangle.$$

Llavors,

$$\langle N_A \rangle q_A \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial q_A} + q_A \frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \langle N_A^2 \rangle$$

i

$$\langle N_A \rangle q_A \frac{\partial \ln Q}{\partial q_A} + q_A \frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \langle N_A^2 \rangle,$$

d'on

$$q_A \frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle q_A \frac{\partial \ln Q}{\partial q_A}.$$

Per altra banda, apel·lant a la definició (III.16.3) es compleix que

$$\begin{aligned}
 \ln Q &= \ln \frac{(q_A + q_B)^N}{N!} = \ln(q_A + q_B)^N - \ln(N!) \\
 &= N \ln(q_A + q_B) - \ln(N!),
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \ln Q}{\partial q_A} &= \frac{\partial}{\partial q_A} [N \ln(q_A + q_B) - \ln(N!)] \\ &= N \frac{\partial}{\partial q_A} [\ln(q_A + q_B)] = N \frac{1}{q_A + q_B}\end{aligned}$$

i, considerant (III.16.4),

$$\frac{\partial \ln Q}{\partial q_A} = \frac{\langle N_A \rangle}{q_A}.$$

Així doncs,

$$q_A \frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2. \quad (\text{III.16.11})$$

Atesa la relació (III.16.3), s'obté que

$$\frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \frac{\partial}{\partial q_A} \left(\frac{Nq_A}{q_A + q_B} \right) = N \frac{q_B}{(q_A + q_B)^2}$$

i, segons (III.16.8),

$$\frac{\partial \langle N_A \rangle}{\partial q_A} = \frac{\langle N_B \rangle}{q_A + q_B}. \quad (\text{III.16.12})$$

D'aquesta manera, a partir de (III.16.10)

$$\langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2 = q_A \frac{\langle N_B \rangle}{q_A + q_B}$$

i

$$\sigma_{N_A}^2 = \langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2 = \frac{\langle N_A \rangle \langle N_B \rangle}{N}, \quad (\text{III.16.13})$$

on s'ha emprat (III.16.7) i la definició alternativa de variància (C.5).

L'expressió (III.16.12) de la variància del número de partícules de tipus A és simètrica. Això indica que també es pot demostrar de forma anàloga⁷ que

⁷ I també pel fet que l'estequiometria de la reacció estudiada és 1:1.

$$\sigma_{N_A}^2 = \langle N_A^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2 = \frac{\langle N_A \rangle \langle N_B \rangle}{N} = \langle N_B^2 \rangle - \langle N_B \rangle^2 = \sigma_{N_B}^2.$$

Una vegada es disposa del valor de la variància d'una variable estadística, es pot obtenir quin és l'error relatiu de la desviació típica. Aquest paràmetre és el que ens informa de la magnitud de les fluctuacions relatives de la variable. En el nostre cas

$$\frac{\sigma_{N_A}}{N_A} = \frac{\sqrt{\frac{\langle N_A \rangle \langle N_B \rangle}{N}}}{N_A} = \sqrt{\frac{\langle N_B \rangle}{N \langle N_A \rangle}}$$

i, segons (III.16.9),

$$\frac{\sigma_{N_A}}{N_A} = \sqrt{\frac{N - \langle N_A \rangle}{N \langle N_A \rangle}} = \sqrt{\frac{1}{\langle N_A \rangle} - \frac{1}{N}}.$$

Aquest resultat indica que les fluctuacions relatives de la variable N_A dependran del mateix valor numèric de la mitjana $\langle N_A \rangle$. En podem estudiar tres casos:

- Si l'equilibri $A \leftrightarrow B$ està molt desplaçat cap a l'esquerra, es compleix que $\langle N_A \rangle \approx N$ però $\langle N_A \rangle < N$ i les fluctuacions relatives són petites:

$$\frac{\sigma_{N_A}}{N_A} = O\left(\langle N_A \rangle^{-\frac{1}{2}}\right) = O\left(N^{-\frac{1}{2}}\right).$$

- Si l'equilibri $A \leftrightarrow B$ està molt desplaçat cap a la dreta, es compleix que $\langle N_A \rangle \approx 0$ i les fluctuacions relatives poden ser molt grans, tant més grans com més petit és el valor mitjà del nombre de partícules de A . Això indica, doncs, que les fluctuacions absolutes seran petites, que el valor numèric $\langle N_A \rangle$ pot canviar en diversos ordres de magnitud però sempre mantenint-se per sota una cota molt petita.
- Finalment, si l'equilibri $A \leftrightarrow B$ no està desplaçat significativament a cap banda, podem assumir que $\langle N_A \rangle \approx \frac{N}{2} \approx \langle N_B \rangle$ i llavors les fluctuacions relatives són també de l'ordre de $N^{-1/2}$, un valor també molt petit en termes relatius.

Així doncs, les fluctuacions de l'equilibri són molt petites i el resultat habitual és que són de l'ordre de $N^{-\frac{1}{2}}$. Aquest fet es transmet a les magnituds termodinàmiques que

depenen del nombre de partícules, especialment a l'energia interna (exercici 7) i la funció potencial energia lliure de Helmholtz. Pel que respecta a aquesta darrera funció, es pot inferir (també en base al tipus de resultat exposat en el problema 7) que la seva fluctuació serà petita. Això, juntament amb el resultat del problema (III.12.13) ens permet afirmar que dels termes que s'afegeixen a l'expressió (III.16.1) només uns quants són rellevants, els que estan associats al valor quasi constant (en termes relatius) de la variable N_A .

3. Discussió final

L'existència de les fluctuacions ens permet fer afirmacions a nivell microscòpic que, aparentment, contradiuen els postulats de la Termodinàmica. Per exemple, considerem dos gasos que es troben en recipients idèntics, A i B , a la mateixa temperatura i a pressions respectives P_A i $P_B < P_A$. Si els posem en contacte, partícules de cada gas passaran al recipient de l'altre. Estadísticament, i atès que hi ha més partícules a la cavitat A que a la B , en passaran més de A cap a B que no pas al revés. És per aquesta raó que, al final del procés, s'igualaran les pressions. Les molècules, però, poden evolucionar lliurement. No hi ha cap llei que impedeixi que, de sobte, totes les molècules s'agrupin en un recipient. Això seria una fluctuació a gran escala! ... però és altament improbable que això passi. Aparentment, aquest fet sembla que contradiu a la segona llei de la termodinàmica. Però amb el coneixement adquirit fins aquí ja podem entendre que la segona llei s'aplica estadísticament, macroscòpicament i no literalment, no a nivell molecular o atòmic.

El mateix succeeix amb les transferències de calor. Estadísticament, aquests bescanvis tenen lloc en el sentit de fer desaparèixer els gradients de temperatura. A nivell local i microscòpic, pot donar-se el cas puntual que, de manera espontània, hi hagi una concentració energètica que vagi en contra d'aquest procés. La temperatura està relacionada amb les vibracions i les velocitats moleculars. En un recipient podem tenir una molècula amb una elevada energia cinètica o de vibració, però en termes de *mitjanes*, les que es troben en un recipient més calent en tenen més. També és possible que, en posar en contacte dos objectes, el primer més calent que el segon, hi hagi molècules del segon que transfereixin energia en forma de calor cap a molècules del primer (fluctuació local!). Però en aquest cas, sempre hi haurà més molècules del cos calent que transfereixin energia cap a les molècules del fred. El flux mitjà de calor, el resultat global macroscòpic mesurat, serà l'habitual: el cos calent transfereix calor cap al cos fred... i és altament improbable (però no impossible!) que el flux de la calor segueixi el camí no estàndard.

Tot això ens fa recordar que la segona llei de la termodinàmica és estadística i no fonamental. És a dir, no es pot aplicar a un àtom o molècula o a un conjunt reduït d'ells. La llei fa referència al comportament de la mitjana d'un gran nombre de partícules. I és que l'entropia és una variable macroscòpica. No té sentit aplicar la segona llei de la termodinàmica a un conjunt de, per exemple, només dues partícules. És possible que xoquin dues molècules i que això suposi un guany energètic per part de la que ja és més ràpida, la que té més energia (en aquest cas

cinètica). Ara bé, en relació a la mitjana mesurada en un sistema macroscòpic format per una infinitat de partícules, el número de molècules és prou elevat com perquè es posi de manifest que pràcticament sempre, en termes globalistes, les molècules lentes guanyen energia a expenses de les ràpides.

De fet, tot plegat és una qüestió de probabilitats... i d'estadística!

Exercicis de la secció III.16

1. Demostrar que la desviació estàndard, σ_U , de l'energia interna d'un membre del col·lectiu canònic és igual a $\sigma_U = T\sqrt{kC_V}$, essent C_V la capacitat calorífica molar a volum constant. Partir de la relació estadística derivada a l'apèndix C $\sigma_U^2 = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$. Calcular els valors esperats a partir de les energies de cada membre del col·lectiu canònic. Es recomana treballar en termes de la variable β . Emprar la relació matemàtica $x^2 e^{-ax} = \frac{-\partial(xe^{-ax})}{\partial a}$.

De forma immediata fem la identificació $\langle U \rangle = U$. El valor esperat s'ha avaluat a la secció III.1. La recepta rellevant és

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

i, per tant,

$$UQ = \sum_i E_i e^{-\beta E_i}. \quad (\text{III.16.14})$$

Farem servir aquesta relació més avall.

Pel que respecta al valor esperat del quadrat de l'energia interna hem de considerar les diferents probabilitats d'ocurrència dels diferents valors de l'energia en el col·lectiu canònic:

$$\langle U^2 \rangle = \sum_i E_i^2 p_i = \sum_i E_i^2 \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}.$$

Hem fet palès quina és la probabilitat d'ocurrència de cada terme energètic en base al terme de Boltzmann i a la funció de partició canònica. Escrivim, tot i emprant la relació matemàtica indicada en el text,

$$\langle U^2 \rangle = \frac{1}{Q} \sum_i E_i^2 e^{-\beta E_i} = \frac{-1}{Q} \sum_i \frac{\partial(E_i e^{-\beta E_i})}{\partial \beta} = \frac{-1}{Q} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\sum_i E_i e^{-\beta E_i} \right).$$

Fent ús de la relació (III.16.14) obtenim

$$\begin{aligned}\langle U^2 \rangle &= \frac{-1}{Q} \frac{\partial(UQ)}{\partial\beta} = \frac{-1}{Q} \left(Q \frac{\partial U}{\partial\beta} + U \frac{\partial Q}{\partial\beta} \right) \\ &= \frac{-\partial U}{\partial\beta} - U \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial\beta} = \frac{-\partial U}{\partial\beta} - U \frac{\partial \ln Q}{\partial\beta}.\end{aligned}$$

En ser $\beta=1/kT$, es compleix que

$$d\beta = \frac{1}{k} d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-1}{kT^2} dT,$$

i, atesa la relació (III.1.4) i la definició de capacitat calorífica a volum constant, escrivim

$$\langle U^2 \rangle = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} - U(-U) = kT^2 \frac{\partial U}{\partial T} + U^2 = kT^2 C_V + U^2.$$

Finalment, doncs, la variància de la variable U és

$$\sigma_U^2 = kT^2 C_V + U^2 - \langle U \rangle^2 = kT^2 C_V.$$

El problema també es pot resoldre directament diferenciant l'expressió (III.16.1) respecta a la temperatura. Experimentalment sempre es troba que la capacitat calorífica és un paràmetre positiu, així hem de concloure que la constant de Boltzmann també ho és, atès que la variància sempre és un número positiu.

2. Trobar quin error està associat al càlcul de la pressió d'un membre del col·lectiu canònic. Fer-ho per diferenciació respecta al volum, V , de cada membre (a N i T constants) de l'expressió $\langle P \rangle = \frac{1}{Q} \sum_i P_i e^{-\beta E_i}$, la qual és una aplicació directa de la recepta (I.1.2), i on el terme P_i és la pressió instantània de cada membre. Atès que la demostració és genèrica, identificar els termes N i N .

Segons la definició (III.5.1), rescrivim l'expressió de l'enunciat:

$$PQ = -\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} e^{-\beta E_i}$$

on hem considerat la identificació $P \equiv \langle P \rangle$. Diferenciant a banda i banda pel volum i mantenint el nombre de partícules i la temperatura constant, s'obté

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} Q + P \left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N,T} \\ &= -\sum_i \left\{ \left(\frac{\partial^2 E_i}{\partial V^2} \right)_{N,T} e^{-\beta E_i} + \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} \left(\frac{\partial e^{-\beta E_i}}{\partial V} \right)_{N,T} \right\}. \end{aligned}$$

La funció de partició Q cal que es derivi respecta al volum atesa la seva dependència de l'energia dels membres $E_i(N, V)$:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial V} \right)_{N,T} = \sum_i \frac{\partial e^{-\beta E_i}}{\partial V} = -\beta \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} e^{-\beta E_i}.$$

Per tant, ens queda

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} Q - P\beta \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} e^{-\beta E_i} \\ &= -\sum_i \left\{ \left(\frac{\partial^2 E_i}{\partial V^2} \right)_{N,T} e^{-\beta E_i} - \beta \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} e^{-\beta E_i} \right\}. \end{aligned}$$

Dividint per Q retrobem les probabilitats d'ocurrència de cada nivell o estat i , així, obtenim la definició d'alguns valors esperats:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} - \underbrace{P\beta \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T} \frac{e^{-\beta E_i}}{Q}}_{-P = -\langle P \rangle}$$

$$= - \sum_i \underbrace{\frac{e^{-\beta E_i}}{Q}}_{p_i} \left\{ \left(\frac{\partial^2 E_i}{\partial V^2} \right)_{N,T} - \beta \underbrace{\left(\frac{\partial E_i}{\partial V} \right)_{N,T}^2}_{P_i^2} \right\}.$$

i

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} + \beta \langle P \rangle^2 = - \sum_i p_i \left(\frac{\partial^2 E_i}{\partial V^2} \right)_{N,T} + \beta \sum_i p_i P_i^2$$

$$= - \left\langle \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{N,T} \right\rangle + \beta \langle P^2 \rangle.$$

Multiplicant per kT i ordenant els termes, es troba el resultat final

$$\sigma_P^2 = \langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2 = kT \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} + \left\langle \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{N,T} \right\rangle \right\}$$

o bé, inserint (III.5.1),

$$\sigma_P^2 = \langle P^2 \rangle - \langle P \rangle^2 = kT \left\{ \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{N,T} - \left\langle \left(\frac{\partial P_i}{\partial V} \right)_{N,T} \right\rangle \right\}.$$

Fowler va demostrar que, en base a aquesta expressió, el terme de variació relativa $\frac{\sigma_P}{P}$ és negligible.

3. En el marc de l'estudi d'un col·lectiu macrocanònic (T, V, μ) , es troba que l'error relatiu en el nombre de partícules coincideix amb el de densitats (el volum es manté

fix!) i són iguals a $\left(\frac{\sigma_N}{N} \right)^2 = \left(\frac{\sigma_\rho}{\rho} \right)^2 = \frac{kT\kappa}{V}$, essent κ l'anomenat coeficient de

compressibilitat isoterma, definit com $\kappa = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{N,T}$. Avaluar la magnitud de la

fluctuació de N o de la densitat pel cas d'un gas ideal confinat en un volum V . Discutir el mateix resultat pel cas d'un sistema termodinàmic que presenta en equilibri un líquid i el seu vapor (suposar condicions ideals).

Per un gas ideal es compleix la coneguda equació d'estat. Per tant,

$$\kappa = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{NkT}{P} \right) \right)_{N,T} = \frac{-1}{V} \left(\frac{-NkT}{P^2} \right) = \frac{1}{P}.$$

Llavors, la fluctuació relativa és igual a

$$\frac{\sigma_N}{N} = \frac{\sigma_P}{P} = \sqrt{\frac{kT}{VP}} = \frac{1}{\sqrt{N}}.$$

Tal i com és habitual, el resultat rellevant ens diu que les variacions relatives són de l'ordre de $N^{-1/2}$. Tot i això, fixem-nos com la desviació típica associada a la variable no és negligible:

$$\sigma_N = N \frac{1}{\sqrt{N}} = \sqrt{N}.$$

És l'error relatiu el terme que és menyspreable.

Pel que respecta a un sistema que mantingui en equilibri el líquid amb el vapor (gas), en condicions ideals, es pot fer variar el volum del sistema (per exemple, disminuint-lo a base de liquidar el gas per compressió) sense alterar la pressió total. En aquest cas, el coeficient de compressibilitat isotèrmica es fa infinit (una variació nul·la de la pressió del sistema està associada a un canvi de volum, sempre i quan es mantingui una petita quantitat de vapor en equilibri). En aquesta situació, les fluctuacions en el nombre de partícules ja no és menyspreable. De fet, en el procés de liquidació, la densitat del sistema global es fa variar de forma continuada.

4. A la secció III.8 s'han derivat les expressions de Boltzmann i de Gibbs de l'entropia d'un sistema. Allà s'ha comentat que l'expressió llegítima per un col·lectiu canònic és la de Gibbs. Tot i això, perquè també és aplicable, excepte en casos concrets, la de Boltzmann?

Es pot aplicar la de Boltzmann pel que aquí s'ha anomenat l'equivalència de col·lectius. Podem concretar-ho més en termes de les fluctuacions: es va comentar que el pes estadístic que s'obtenia tenia la forma

$$w = W^{\frac{1}{N}}.$$

Es va discutir que, físicament, no es podia justificar que w fos, de forma estricta, el pes de cada membre del col·lectiu. Es tractava d'un pes mitjà. Pel que veiem en aquesta secció, podem considerar que les fluctuacions en les energies dels membres són minúscules i, per tant, també podem suposar que ho seran les fluctuacions d'aquesta mitjana. És per això que justifiquem l'ús extensiu que s'ha fet de la fórmula de Boltzmann.

5. A l'exercici III.12.12 s'ha posat de manifest la relació que hi ha entre la variació d'entropia d'un sistema i el canvi en el nombre de microestats accessibles abans (microestats etiquetats com a 1) i després (microestats etiquetats com a 2) d'un procés irreversible. La relació era $\Delta S = k \ln \frac{w_2}{w_1}$. Emprant aquesta recepta, calcular quina és la variació d'entropia experimentada per un gas ideal constituït per N partícules i confinat en un volum V quan, de forma espontània, manifesti la gran fluctuació consistent en que passa a ocupar la meitat del volum original.

Atès que cada molècula del gas (ideal) es pot trobar de forma indistinta en una meitat o altre del recipient, la variació d'entropia experimentada en la fluctuació macroscòpica és igual a $\Delta S = k \ln \frac{1^N}{2^N} = k \ln \left(\frac{1}{2} \right)^N = -Nk \ln 2$ (recordar de la secció III.8 que els microestats accessible per un gas ideal són proporcionals al volum que ocupa). El resultat indica que la variació d'entropia és negativa.

Aquest tipus de resultats són els que, aparentment, contradiuen el segon principi. Però no es tracta de cap violació a les lleis fonamentals de l'Univers. El resultat és admissible. El que cal argumentar és que la probabilitat que això succeeixi és extremadament petita. De fet, en aquest cas és immediat calcular que la probabilitat de la que parlem és igual a $(1/2)^N$ (cada molècula es pot trobar de forma independent en una o altra banda del recipient). Aquest número pràcticament val zero, atès que N és de l'ordre del número d'Avogadro: mai podem observar aquest fenomen.

De fet, si el gas estigués constituït per un nombre reduït de partícules (per exemple $N=10$) aquesta probabilitat ja no és menyspreable i el fenomen seria observable... encara que llavors ja no seria lícit parlar de la funció termodinàmica entropia, pel fet que la seva definició exigeix que es formuli per un sistema macroscòpic.

Ja sigui perquè és molt poc probable o perquè quan hi ha certa possibilitat no té sentit parlar de l'entropia, a efectes pràctics no es viola mai el segon postulat de la Termodinàmica. De la fórmula donada a l'enunciat veiem que la probabilitat d'observar aquests fenòmens estranys és de l'ordre de

$$\frac{w_2}{w_1} = e^{\frac{\Delta S}{k}} = O(e^{-N}).$$

Els increments d'entropia van lligats a increments enormes en el nombre d'estats accessibles. I al revés: els decrements d'entropia van lligats a l'eliminació d'un nombre monstruós de microestats. És altament improbable que la generació de tants microestats inaccessibles es pugui fer de forma espontània, sense la intervenció d'agents externs al sistema termodinàmic.

6. Quan val la variància en l'energia d'una molècula?

A l'apèndix C s'ha comentat que si una variable aleatòria U es construeix a partir d'un conjunt de N variables aleatòries amb variàncies igual a σ^2 , la variància de U és $\sigma_U^2 = \sum_{i=1}^N \sigma^2 = N\sigma^2$. Sabem que la variància de l'energia

interna és proporcional a N , per tant, la variància relativa de la variable energia molecular és de l'ordre de u^8 : l'error o fluctuació en l'energia molecular és del mateix ordre que l'energia mitjana del sistema. Aquest resultat particular està en correspondència amb el resultat general que indica que la variància és de l'ordre de $N^{1/2}$. Quan $N=1$ s'obté el resultat particular.

En definitiva, les distribucions de distribució en U i l'energia, ε , de cada molècula tenen amplades molt diferents. La distribució en ε és molt més ampla, satisfent-se que

$$O\left(\sqrt{N} \frac{\sigma_U}{U}\right) = O\left(\frac{\sigma}{\varepsilon}\right).$$

⁸ La molècula es pot ubicar en qualssevol estat! Això és aplicable a cada molècula... però els lligams termodinàmics forcen que no hi hagi una llibertat total col·lectiva. Aquestes restriccions provoquen que la mitjana de la magnitud U sigui estable, que s'ancli en el seu *valor central* (ens referim així de nou al teorema del límit central).

7. A la primera part d'aquesta secció s'ha justificat que la desviació típica relativa de la variable energia interna és de l'ordre de $N^{1/2}$. A la segona part, s'ha vist que el mateix paràmetre estadístic referit al nombre de molècules en equilibri també és del mateix ordre. Demostrar el primer resultat a partir del segon suposant un model de partícules independents. Considerar també una reacció $A \rightleftharpoons B$ en equilibri.

En el context d'un model de partícules independents, l'energia interna del sistema es pot avaluar de forma additiva. Si denotem respectivament l'energia d'una molècula de tipus A o B com a o b , l'energia interna del sistema termodinàmic és

$$U = aN_A + bN_B.$$

Atesa l'estequiometria de la reacció, el nombre total de molècules és fix i igual a $N=N_A+N_B$. Llavors

$$U = aN_A + b(N - N_A) = (a - b)N_A + bN,$$

on el darrer terme és una constant i per això considerarem que la variància de N és igual a zero.

La variància de la variable U es pot calcular a partir dels resultats exposats a l'apèndix C, com a cas particular de l'equació (C.7):

$$\sigma_U^2 = (a - b)^2 \sigma_{N_A}^2 + b^2 \sigma_N^2 = (a - b)^2 \sigma_{N_A}^2.$$

Per tant, la desviació típica relativa de la variable U és

$$\frac{\sigma_U}{U} = \frac{(a - b)\sigma_{N_A}}{(a - b)N_A + bN} = \frac{\sigma_{N_A}}{N_A + \frac{b}{a - b}N} = \frac{\frac{\sigma_{N_A}}{N_A}}{1 + \frac{b}{a - b} \frac{N}{N_A}}. \quad (\text{III.16.15})$$

Generalment, els valors de a i b són del mateix ordre (les energies moleculars ho solen ser, sobretot si es tracta una reacció d'isomerització), de la mateixa manera que N_A i N també ho són. Així, el terme $1 + \frac{b}{a - b} \frac{N}{N_A}$ generalment és de l'ordre de 1 i

$$\mathcal{O}\left(\frac{\sigma_U}{U}\right) = \mathcal{O}\left(\frac{\sigma_{N_A}}{N_A}\right),$$

tal i com volíem demostrar. El resultat és del tot comprensible: en ser l'energia una funció lineal del nombre de partícules, les fluctuacions d'una variable condicionen les de l'altre i, a més a més, les fluctuacions *relatives* (de fet, només els paràmetres relatius adimensionals són els que es poden comparar) són del mateix ordre.

S'ha comentat en el text que, si l'equilibri està molt desplaçat cap a la dreta, la fluctuació relativa del nombre N_A és molt gran. Tot i això, llavors el terme

$1 + \frac{b}{a-b} \frac{N}{N_A}$ que apareix a (III.16.15) es fa molt gran i aquest efecte

compensa a l'anterior, de tal manera que la fluctuació relativa de U és sempre del mateix ordre. Aquest resultat és d'esperar, atès que suposem que les contribucions energètiques de les molècules A i B són similars. Això provoca que l'energia del sistema sigui poc sensible a la composició de la mescla en equilibri.

També es posa de manifest a (III.16.15) que, si les energies de les molècules de cada tipus són iguals (cas límit), en ser el terme $a-b=0$, llavors la fluctuació energètica és zero. Aquest resultat és obvi: en aquest supòsit, la variable energia interna és totalment insensible a la composició del sistema. L'energia interna sempre és igual a la constata $aN=bN$.

Apèndixs

En aquests apèndixs es presenten breument alguns dels coneixements que permeten fer una lectura més còmode i assolible del contingut d'aquest llibre. Es fa un breu repàs de diversos temes com el dels símbols de sumatori, la combinatòria, la Termodinàmica elemental de l'equilibri, la Teoria Quàntica i l'Espectroscòpia bàsiques, etc. Tot i que molts lectors podran obviar la lectura de la majoria d'aquests apartats, potser sí que serà profitosa la consulta de les seccions destinades a descriure el concepte de *potencial químic* (final de l'apèndix H) l'*aproximació d'Stirling* (apèndix I) i el *mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange* (apèndix J).

Apèndix A. Àlgebra de sumatoris. Productoris

A.1 Sumatoris

Considerem que f_i és una funció que depèn d'un argument enter i . En aquest text, l'argument serà un nombre natural. Per especificar la suma de varis termes ho farem a través del símbol de sumatori. Per exemple, la suma $f_1+f_2+f_3$ l'expressem emprant la notació

$$\sum_{i=1}^3 f_i .$$

Així doncs, el símbol de sumatori (també anomenat *operador sumatori*) indica que cal anar sumant els termes que apareixen a la seva dreta de tal manera que cada vegada el valor numèric de l'índex (en aquest cas i) ha canviat. En aquest exemple, els valors que recorre l'índex i són els que van des de l'1 fins al 3. Se sobreentén de forma implícita que el valor numèric de l'índex va augmentant d'unitat en unitat.

En general, dispondrem de la definició següent:

$$\sum_{i=1}^n f_i = f_1 + f_2 + \dots + f_n , \quad (\text{A.1})$$

i en aquest cas el sumatori implica l'addició de n termes.

Quan el context ho permet es pot simplificar la notació. És per això que emprarem expressions matemàtiques on poden intervenir símbols de sumatori com els següents:

$$\sum_i^n , \quad \sum_i \quad \text{o, simplement,} \quad \sum .$$

El símbol de sumatori és un *operador lineal*. Això vol dir que, si a és un escalar i tant f com g són funcions que depenen del mateix índex d'un sumatori, se satisfan les dues propietats que segueixen:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n a f_i &= a \sum_{i=1}^n f_i \\ \sum_{i=1}^n (f_i + g_i) &= \sum_{i=1}^n f_i + \sum_{i=1}^n g_i \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Podem comprovar el compliment de les dues propietats utilitzant la definició (A.1) i les regles de l'aritmètica bàsica (exercici 1).

Els símbols de sumatori compleixen moltes altres propietats algèbriques. Una que ens serà especialment útil és que estan definits els productes dels símbols de sumatori (exercici 2):

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m f_i g_j = \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) \left(\sum_{j=1}^m g_j \right). \quad (\text{A.3})$$

En general, es compleix que

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \dots \sum_{p=1}^q f_i g_j \dots t_p = \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) \left(\sum_{j=1}^m g_j \right) \dots \left(\sum_{p=1}^q t_p \right), \quad (\text{A.4})$$

independentment de si les funcions f , g , ... t són iguals o diferents entre elles. La demostració d'aquesta darrera propietat s'aconsegueix per aplicació iterativa de la relació (A.3).

Hem dit que, en aquest text, els índexs dels sumatoris només prenen valors naturals (incloent-hi el zero). Hi ha casos particulars on alguns valors estan prohibits. Per exemple, donat un valor prefixat k es disposa de la definició que segueix:

$$\sum_{i \neq k}^n f_i = f_1 + f_2 + \dots + f_{k-1} + f_{k+1} + \dots + f_n,$$

on a la suma s'ha obviat l'addició del terme f_k . En aquest cas, doncs, es compleix que

$$\sum_{i=1}^n f_i = f_k + \sum_{i \neq k}^n f_i.$$

En algun moment també fem la notació

$$\sum_{i < k}^n f_i, \quad \text{o bé} \quad \sum_{i > k}^n f_i$$

per indicar que en el sumatori només es consideren termes amb índexs que prenen valors més petits o més grans que un de prefixat, k . Això ens permet desglossar un sumatori en tres porcions, per exemple:

$$\sum_{i=1}^n f_i = \left(\sum_{i < k}^n f_i \right) + f_k + \sum_{i > k}^n f_i.$$

També hi ha casos on els valors que prendrà l'índex seran tots parells o tots senars. En aquestes circumstàncies utilitzarem expressions com les següents:

$$\sum_{i=0,2,4,\dots}^n f_i = f_0 + f_2 + f_4 + \dots + f_n$$

o bé

$$\sum_{i=1,3,5,\dots}^n f_i = f_1 + f_3 + f_5 + \dots + f_n,$$

on se suposa que el valor de n és parell o senar de forma respectiva a cada igualtat. De totes maneres, en aquest text, quan utilitzem aquesta notació, el valor de n és infinit i moltes vegades emprem les notacions

$$\sum_{i=2}^{\infty} f_i, \quad \sum_{i \neq 2}^{\infty} f_i \quad \text{o bé} \quad \sum_{i=2} f_i \quad \text{i} \quad \sum_{i \neq 2} f_i.$$

En aquestes expressions, el símbol $\hat{2}$ denota els successius nombres parells naturals¹ incloent el zero.

A continuació s'indica com s'avaluen derivades d'expressions matemàtiques on apareguin els símbols de sumatori. Considerem la derivació respecte a variables que depenen dels índexs dels sumatoris. A tall d'exemple, si es disposa d'una suma com

$\sum_{i=1}^n f_i$ i aquesta es vol derivar respecte a una variable genèrica f_k , que és

independent de totes les altres que entren en joc en el sumatori, procedirem tal i com es fa tot seguit:

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) = \frac{\partial}{\partial f_k} \left(f_k + \sum_{i \neq k}^n f_i \right) = \frac{\partial f_k}{\partial f_k} + \frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i \neq k}^n f_i \right).$$

Ara, el darrer terme és idènticament nul perquè expressa la derivada respecte a una variable que no apareix en el sumatori. Finalment, doncs,

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) = 1.$$

¹ Matemàticament, el símbol $\hat{2}$ denota el *conjunt* dels nombres parells. En aquest cas s'hauria d'escriure com a subíndex del símbol de sumatori l'expressió $i \in \hat{2}$, però aquí no empremem aquesta nomenclatura.

Moltes vegades, en aquest context es fa ús de l'anomenada *funció delta de Kronecker*². Aquesta funció bivaluada es defineix com:

$$\delta_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{si } i = k \\ 0 & \text{si } i \neq k \end{cases}$$

En base a això, es disposa de tot un conjunt d'igualtats del tipus

$$\frac{\partial f_i}{\partial f_k} = \delta_{ik}, \quad \forall i, k.$$

I llavors podem escriure

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial f_k} = \sum_{i=1}^n \delta_{ik} = \delta_{kk} + \sum_{i \neq k} \delta_{ik} = 1 + \sum_{i \neq k} 0 = 1.$$

El procediment de derivació es pot generalitzar si cada terme del sumatori involucra a diversos factors. Per exemple,

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i=1}^n g_i f_i \right) = \frac{\partial}{\partial f_k} \left(g_k f_k + \sum_{i \neq k} g_i f_i \right) = \frac{\partial (g_k f_k)}{\partial f_k} + \frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i \neq k} g_i f_i \right)$$

i

$$\frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i=1}^n g_i f_i \right) = g_k \frac{\partial f_k}{\partial f_k} + 0 = g_k.$$

Emprat la notació en termes de la delta de Kronecker:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial f_k} \left(\sum_{i=1}^n g_i f_i \right) &= \sum_{i=1}^n \frac{\partial g_i f_i}{\partial f_k} = \sum_{i=1}^n g_i \frac{\partial f_i}{\partial f_k} = \sum_{i=1}^n g_i \delta_{ik} \\ &= g_k \delta_{kk} + \sum_{i \neq k} g_i \delta_{ik} = g_k + \sum_{i \neq k} g_i 0 = g_k. \end{aligned}$$

² Leopold Kronecker (Liegnitz, Baixa Saxònia 1823 – Berlín 1891). Matemàtic alemany, professor a la universitat de Berlín. El símbol que du el seu nom el va emprar el primer el 1866. Es tracta d'una funció molt convenient en el camp del càlcul tensorial. Les contribucions més rellevants d'aquest matemàtic les trobem a la teoria de les equacions i a l'àlgebra. Va explorar relacions entre l'àlgebra, la teoria dels nombres i les funcions el·líptiques. Va ser rellevant la seva filosofia de les matemàtiques: no acceptava les idees del seu deixeble G. Cantor i mantingué polèmiques amb Weierstrass i Dedekind.

A.2 Productoris

Podem veure un exemple de la utilització del símbol de productori:

$$\prod_{i=1}^n f_i = f_1 f_2 \dots f_n.$$

I s'endevina que els diferents tipus de notacions simplificades d'aquest símbol són similars a les del de sumatori. Així, podem considerar la relació

$$\prod_{i=1}^n \phi_i = \left(\prod_{i < k} \phi_i \right) [\phi_k] \left(\prod_{i > k} \phi_i \right), \quad \text{on } 1 < k < n.$$

Però cal tenir present que, en general, les propietats algèbriques de l'operador productori són diferents de les del sumatori. Per exemple, sota el símbol de logaritme, un productori es transforma en un sumatori:

$$\ln \left(\prod_{i=1}^n f_i \right) = \ln(f_1 f_2 \dots f_n) = \ln f_1 + \ln f_2 + \dots + \ln f_n = \sum_{i=1}^n \ln f_i.$$

Exercicis de l'apèndix A

1. Demostrar que l'operador sumatori és lineal.

Caldrà demostrar les dues propietats expressades a les relacions (A.2). Pel que respecta a la primera, a partir de la definició (A.1), escrivim

$$\sum_{i=1}^n af_i = af_1 + af_2 + \dots + af_n = a(f_1 + f_2 + \dots + f_n) = a \sum_{i=1}^n f_i.$$

I pel que fa a la segona propietat es té

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n (f_i + g_i) &= (f_1 + g_1) + (f_2 + g_2) + \dots + (f_n + g_n) \\ &= f_1 + g_1 + f_2 + g_2 + \dots + f_n + g_n \\ &= (f_1 + f_2 + \dots + f_n) + (g_1 + g_2 + \dots + g_n) \\ &= \left(\sum_{i=1}^n f_i \right) + \left(\sum_{i=1}^n g_i \right). \end{aligned}$$

2. Demostrar la igualtat (A.3).

Considerem que

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m f_i g_j = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m f_i g_j \right) = \sum_{i=1}^n \left(f_i \sum_{j=1}^m g_j \right),$$

on la darrera igualtat es justifica per la propietat 1 de linealitat. Els termes f_i han actuat com una constant o factor comú respecte el sumatori que corre en termes de l'índex j . El darrer terme és

$$\sum_{i=1}^n \left(f_i \left\{ \sum_{j=1}^m g_j \right\} \right),$$

on ara el sumatori tancat entre claudàtors actua com a factor comú respecte el sumatori que corre en la variable i . Tornant a aplicar la propietat 1 de linealitat descrita a les expressions (A.2) obtenim el resultat demanat:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m f_i g_j = \left(\sum_{j=1}^m g_j \right) \left(\sum_{i=1}^n f_i \right).$$

3. Aplicar la propietat (A.4) per demostrar que

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \dots \sum_{p=1}^q e^{f_i + g_j + \dots + t_p} = \left(\sum_{i=1}^n e^{f_i} \right) \left(\sum_{j=1}^m e^{g_j} \right) \dots \left(\sum_{p=1}^q e^{t_p} \right)$$

i analitzar com es simplifica l'expressió que s'obté si les funcions f, g, \dots, t són la mateixa i els enters n, m, \dots, q també són iguals entre ells.

Procedim aplicant primer una de les propietats de la funció exponencial i després la relació (A.4):

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \dots \sum_{p=1}^q e^{f_i + g_j + \dots + t_p} &= \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \dots \sum_{p=1}^q e^{f_i} e^{g_j} \dots e^{t_p} \\ &= \left(\sum_{i=1}^n e^{f_i} \right) \left(\sum_{j=1}^m e^{g_j} \right) \dots \left(\sum_{p=1}^q e^{t_p} \right). \end{aligned}$$

I així queda demostrada la igualtat de l'enunciat. Ara, si els índexs n, m, \dots, q són iguals entre ells i el mateix passa per les funcions f, g, \dots, t , l'expressió anterior se simplifica:

$$\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \dots \sum_{p=1}^n e^{f_i + f_j + \dots + f_p} = \left(\sum_{i=1}^n e^{f_i} \right) \left(\sum_{j=1}^n e^{f_j} \right) \dots \left(\sum_{p=1}^n e^{f_p} \right) = \left(\sum_{p=1}^n e^{f_p} \right)^K,$$

on l'enter K aquí indica quants símbols de sumatori hi havia originalment. En la darrera igualtat que s'ha escrit a la dreta veiem com l'índex del sumatori s'ha tractat com una entitat "muda". Volem dir amb això que no té cap rellevància quin símbol s'utilitza per fer el paper d'índex del sumatori. Per

exemple, tant és escriure $\sum_{i=1}^n f_i$ com $\sum_{j=1}^n f_j$. Aquesta característica també la

presenten les variables emprades en els processos d'integració matemàtica.

4. Donar el valor numèric de les expressions següents: a) $\sum_{i=1}^6 i$; b) $\sum_{i=1}^3 e^{-i}$; c) $\sum_{i=1}^{1000} 1$;
 d) $\sum_{i=1}^{1000} \pi$, e) $\sum_{i=0}^{\infty} 2^{-i}$.

Els resultats són immediats:

$$\sum_{i=1}^6 i = 1 + 2 + 3 + 4 + 5 + 6 = 21, \quad \sum_{i=1}^3 e^{-i} = e^{-1} + e^{-2} + e^{-3} \approx 0.553,$$

$$\sum_{i=1}^{1000} 1 = 1 + 1 + 1 + \dots + 1 = 1000 : \text{s'han sumat 1000 uns.}$$

$$\sum_{i=1}^{1000} \pi = \pi + \pi + \dots + \pi = 1000\pi : \text{s'ha sumat 1000 vegades el nombre } \pi.$$

Els dos darrers casos ens ensenyen com no sempre és obligatori que els termes de dins el sumatori depenguin d'un índex. El resultat d) es pot obtenir per aplicació directa de les propietats del sumatori i amb el coneixement previ del resultat c):

$$\sum_{i=1}^{1000} \pi = \sum_{i=1}^{1000} \pi 1 = \pi \sum_{i=1}^{1000} 1 = \pi 1000.$$

En el cas e), la suma val

$$\sum_{i=0}^{\infty} 2^{-i} = 2^{-0} + 2^{-1} + 2^{-2} + \dots = 1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots$$

I atès que es tracta d'avaluar la suma dels termes d'una progressió geomètrica de primer terme igual a 1 i de raó $\frac{1}{2}$ es pot aplicar la fórmula

$$\sum_{i=0}^{\infty} 2^{-i} = \frac{1}{1 - \frac{1}{2}} = 2.$$

També veiem que, si definim $S = \sum_{i=0}^{\infty} 2^{-i}$, en multiplicar l'expressió per

l'invers de la raó s'obté

$$2S = 2 \sum_{i=0}^{\infty} 2^{-i} = 2 \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \frac{1}{8} + \dots \right) = 2 + \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{4} + \dots \right) = 2 + S$$

d'on $2S = 2 + S$ i així $S = 2$.

Apèndix B. Combinatòria

En aquest apartat es repassen conceptes elementals de la tècnica combinatorial. Les principals entitats combinatorials que cal conèixer per seguir aquest test són les permutacions i les permutacions amb repetició. A la secció I.6 es fa referència a les combinacions i les combinacions amb repetició.

B.1 Permutacions

De quantes maneres diferents podem ordenar n objectes distints? Recordem que la resposta a aquesta pregunta és $n!$ (n factorial). Aquest nombre es calcula com¹ $n! = 1 \times 2 \times 3 \times \dots \times n$. Això és degut al fet que, el primer objecte a ordenar es pot posar en n llocs disponibles, una vegada ja s'ha triat a quin lloc s'ubica el primer objecte, el segon es podrà posar en un lloc a triar d'un conjunt de $n-1$, pel tercer objecte es disposarà de $n-2$ opcions, i així successivament fins el darrer objecte, la posició del qual serà obligada.

Així doncs, les 6 lletres de la paraula FERMIÓ es poden ordenar de $6! = 720$ maneres diferents (una pregunta molt més tediosa de respondre és saber quantes d'aquestes 720 formes tenen significat lèxic!).

B.2 Permutacions amb repetició

Podem preguntar-nos ara de quantes maneres diferents es poden ordenar les lletres de la paraula alemanya ZUSTANDSUM. Hom podria respondre dient que, en disposar de 10 lletres hi ha $10!$ maneres. Però això no és cert degut al fet que els 10 objectes a ordenar no són tots distints entre ells: disposem de dues us i de dues esses. Aquesta circumstància provoca que, de les $10!$ ordenacions originals, n'hi hagi de repetides. Per exemple, les ordenacions entre les dues esses deixen la paraula inalterada. Podem veure-ho si etiquetem les dues esses amb un subíndex: la ordenació ZUS_1TANDS_2UM és la mateixa que ZUS_2TANDS_1UM . El mateix es pot dir respecte a l'intercanvi de les dues us. Ateses les consideracions anteriors, la forma correcta de calcular quantes ordenacions *diferents* hi ha és

$$W = \frac{10!}{2!2!} = 907200.$$

¹ Es defineix $0! = 1$. Heurísticament, hi ha qui diu que $0! = 1$ perquè zero elements només es poden ordenar d'una sola manera. El lector interessat en el tema pot informar-se sobre la funció matemàtica anomenada *funció gamma*.

S'ha fet una divisió pel nombre d'ordenacions diferents que es poden fer en els subconjunts de les esses i les us.

Per ser més explícits, hauríem d'haver escrit el quocient anterior com

$$W = \frac{10!}{2! 2! 1! 1! 1! 1! 1! 1!}$$

on també s'especifiquen les ordenacions entre objectes que només apareixen una sola vegada. En general, la forma d'obtenir les *permutacions amb repetició* de N objectes on hi ha k grups d'objectes idèntics és

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_k!}$$

Cada valor n_i indica quants objectes idèntics hi ha en el grup i -èssim. És clar que s'haurà de complir sempre la condició

$$N = \sum_{i=1}^k n_i$$

Ara estem en condicions de resoldre un exercici que ens serà d'utilitat més endavant. Considerem que disposem de tres entitats (a , b i c) a les que hem d'assignar a cadascuna d'elles una de tres propietats. Aquestes propietats són E_1 , E_2 i E_2 . Una propietat està repetida. De quantes maneres diferents podem fer dita assignació de forma exhaustiva? Una estratègia per resoldre el problema consisteix en pensar que cada entitat és una casella i que assignar una propietat E_i a una entitat és el mateix que posar dita propietat dins l'esmentada casella. Si considerem que les caselles tenen una disposició fixa, hi haurà tantes maneres de fer les assignacions com ordenacions diferents de les propietats es puguin fer al llarg de les caselles. Aquest nombre d'ordenacions no és $3!$ perquè hi ha dues propietats que són idèntiques. Segons la fórmula de les permutacions amb repetició comentada més amunt, hi ha un total de $3!/2! = 3$ possibilitats diferents. Podem representar les assignacions diferents per columnes de la forma següent:

$$\begin{array}{ccc} a & b & c \\ E_1 & E_2 & E_2 \end{array} \quad \begin{array}{ccc} a & b & c \\ E_2 & E_1 & E_2 \end{array} \quad \begin{array}{ccc} a & b & c \\ E_2 & E_2 & E_1 \end{array}$$

o, emprant la disposició que és més habitual en aquest text, representem les assignacions prèvies i de forma respectiva així:

$$\begin{array}{ccc} E_2: & bc & ac & ab \\ E_1: & a & b & c \end{array}$$

Es pot considerar que, en aquesta representació, les propietats E_1 i E_2 defineixen dues lleixes i assumim que, seguint l'enunciat del problema, en elles cal posar-hi les tres

entitats a , b i c de tal manera que només hi hagi un element a la lleixa E_1 i dos a l'altre. Es recomana resoldre l'exercici 1 d'aquesta secció.

B.3 Combinacions

Hi ha un cas particular d'obtenció de permutacions amb repetició: quan només hi ha dos tipus d'objectes a ordenar. Per exemple, podem pensar de quantes maneres podem ordenar els signes següents: dues "E" i tres "A". En aplicar la fórmula de les permutacions en repetició sabrem que hi ha

$$\frac{5!}{3!2!} = 10$$

maneres diferents d'ordenar els 5 objectes. Les 10 possibilitats es mostren a continuació:

EEAAA , EAEEA , EAAEA , EAAAE , AEEAA
AEAEA , AEAAE , AAEEA , AAEEA , AAAEE

Es defineix el número combinatori "m sobre n" com

$$C_n^m = \binom{m}{n} = \frac{m!}{n!(m-n)!}, \quad \forall m \geq n \geq 0.$$

En el nostre exemple, en número de maneres diferents d'ordenar dues lletres E i tres A és de $\binom{5}{2}$. Per tal de resoldre el problema, podríem pensar que es disposa de 5

caselles i que en dues d'elles cal posar la lletra E i a les tres restants la lletra A. El valor numèric de $\binom{5}{2}$ es correspon amb les tries diferents que es poden fer en ubicar les 2

lletres E. Per a cada possibilitat d'assignació de les lletres E, a les caselles restants es posa una lletra A. És evident que tantes maneres hi haurà de distribuir les dues lletres E a les cinc caselles com maneres de distribuir-n'hi tres lletres A. És per això que es

compleix que $\binom{5}{2} = \binom{5}{3}$ i, en general (exercici 2),

$$\binom{m}{n} = \binom{m}{m-n}.$$

B.4 Combinacions amb repetició

Suposem ara que es disposa de mitja dotzena d'ous i de 4 cistells posats en fila. La pregunta que ens formulem és de quantes maneres es poden repartir els 6 ous en els 4 cistells. Hi ha força possibilitats atès que, tal i com es formula la pregunta, s'admet que en un cistell hi pot haver-hi qualsevol número d'ous: des de cap fins a sis.

Podem pensar en una estratègia que ens permetrà resoldre el problema formulat:

Cada possibilitat de repartiment es pot representar de la manera que segueix:

1. Representem cada ou amb el símbol •.
2. Dibuirem per grups tants ous com els que hi ha en un cistell.
3. Per representar els cistells, cada grup d'ous es separa escrivint el símbol |.

Així, per exemple, si en els cistells hi ha 3,1,0 i 2 ous de forma respectiva, això ho representem tal i com segueix:

••• | • | | ••

Aquest truc ens permet calcular de quantes maneres es poden ubicar els 6 ous en els 4 cistells: cada repartició es correspon amb una representació gràfica com la que s'acaba de fer. Hi ha tantes representacions com maneres de disposar els 6 ous en fila i després intercalar les $4-1=3$ separacions². Si cal, i per tal de representar cistells buits, 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 d'ous. Obtenir una d'aquestes disposicions de 3 barres i 6 punts 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 ous i els que no ho han estat passaran a ser barreres. El nombre total de maneres diferents de fer això és igual a

$$\binom{9}{6} = \binom{6+3}{6} = \binom{6+(4-1)}{6} = \binom{6+4-1}{6} = 84.$$

Hi ha 84 maneres de repartir els 6 ous en els 4 cistells. Aquest nombre combinatori es correspon amb el de les "combinacions amb repetició de 6 objectes seleccionats en grups de 4". En general, es defineixen les combinacions amb repetició de m objectes seleccionats en grups de n com

$$CR_n^m = \binom{m+n-1}{m} = \binom{m+n-1}{n-1}.$$

² És rellevant veure que cal intercalar tantes barres de separació com nombre de cistells menys un.

Una característica important en el moment de poder aplicar les combinacions amb repetició es troba en el fet que els objectes a ordenar o repartir han de idèntics en el sentit que siguin irrelevants les permutacions que es poden fer entre ells. En el cas que aquestes condicions no es complissin, per fer el recompte d'ordenacions caldria aplicar altres entitats combinatorials que no estudiem aquí³.

³ Unes d'elles són les variacions amb repetició (càlcul de potències). Aquesta entitat combinatorial es confon sovint amb la de combinacions amb repetició. Algunes vegades, en explicar el segon concepte, es té tendència a aplicar el primer, oblidant la condició d'indistingibilitat de les partícules.

Exercicis de l'apèndix B

1. Considerem un sistema format per tres molècules *distingibles* (les etiquetem com a *a*, *b* i *c*) i independents una de les altres. Cadascuna d'elles pot tenir una energia de 1, 2 o 3 unitats arbitràries energètiques. De quantes maneres diferents el sistema format per les tres molècules pot assolir una energia total igual a 8 unitats energètiques?

Només hi ha una manera qualitativa d'obtenir el resultat que se'ns demana: que una molècula tingui una energia igual a 2 unitats i les altres dues tinguin 3 unitats cadascuna. S'ha representat això a la Figura B.1a. En Termodinàmica Estadística, a aquest repartiment se l'anomena **distribució**. En una distribució, les molècules o, en general, les entitats a ordenar, es consideren *indistingibles*. És per això que a la Figura B.1a s'han representat les molècules com a punts i no s'han identificat amb les lletres *a*, *b* i *c* que proposa l'enunciat. Per contestar correctament a la pregunta formulada cal calcular de quantes maneres diferents es poden repartir les tres molècules per tal d'assolir l'única distribució que compleix amb la restricció energètica enunciada. El càlcul és immediat: pel que s'ha dit en el text hi ha

$$W = \frac{3!}{2! 1! 0!} = 3$$

maneres diferents d'assolir la distribució. Aquestes 3 formes es representen a la Figura B.1b. En Termodinàmica Estadística, a cadascuna d'aquestes 3 ordenacions se l'anomena un **microestat**. Cada microestat es correspon amb una ordenació o repartiment físicament diferent.

Energia				
3	••	<i>bc</i>	<i>ac</i>	<i>ab</i>
2	•	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1				
	a)		b)	

Figura B.1. a) Distribució comentada en el problema 1. b) Els tres microestats compatibles amb la distribució *a* del problema 1.

2. Demostrar la relació $\binom{m}{n} = \binom{m}{m-n}$.

La demostració és immediata a partir de la definició donada en el text:

$$\binom{m}{n} = \frac{m!}{n!(m-n)!} = \frac{m!}{(m-n)!n!} = \frac{m!}{(m-n)![m-(m-n)]!} = \binom{m}{m-n}.$$

3. Es disposa de 5 bombetes posades en línia. De quantes maneres diferents en podem encendre dues i deixar la resta tancades? I de quantes maneres se'n poden deixar només 3 d'enceses?

En ambdós casos, la resposta és $\binom{5}{2} = \binom{5}{3} = 10$. L'explicació la trobem en el

text, a l'apartat de combinacions. En parlar de les lletres E i A es pot entendre que indiquen bombeta encesa i bombeta apagada, respectivament.

4. En un poble amb 1000 habitants amb dret a vot es duen a terme unes eleccions. S'ha instaurat un sol col·legi electoral amb 3 urnes. Cada votant pot introduir un únic vot a la urna que vulgui. Suposant que tothom va a votar, de quantes maneres diferents poden repartir els habitants els seus vots al llarg de les urnes?

No hi ha restricció en el nombre de vots que pot acollir cada urna. Qualsevol número entre 0 i 1000 és vàlid. Per altra banda, els vots són indistingibles en el sentit que no importa l'ordre en què es dipositin. Per tot això, el problema es resol en calcular un nombre combinatori amb repetició:

$$CR_3^{1000} = \binom{1000+3-1}{3-1} = \binom{1002}{2}.$$

És a dir, hi ha

$$\begin{aligned} \binom{1002}{2} &= \frac{1002!}{2!(1002-2)!} = \frac{1002!}{2!1000!} \\ &= \frac{1002 \times 1001 \times 1000!}{2 \times 1000!} = \frac{1002 \times 1001}{2} = 501501 \end{aligned}$$

maneres diferents de dipositar el vot.

Apèndix C. Probabilitat i Estadística. La llei dels grans nombres i el teorema del límit central

En aquesta secció es repassen alguns conceptes de la teoria de probabilitats i de l'estadística. Se suposa que les variàncies de totes les variables que es consideren en aquesta secció són finites. Aquest és un requisit que s'ha de satisfer per tal que es compleixin la llei i el teorema que es descriuen. Tot i això, l'objectiu de la secció no és presentar una exposició matemàticament rigorosa, sinó més aviat aclarir alguns conceptes. Per altra part, l'enunciat de la llei dels grans nombres i del teorema del límit central aquí es donen en una versió simplificada. Això és així perquè els aplicarem en el camp de la obtenció de mesures d'una magnitud física. És a dir, els valors numèrics x_1, x_2, \dots, x_n amb els que treballarem, representen n mesures o "exemplars mostrals" independents¹ de la mateixa variable x . El que ens vénen a dir la llei dels grans nombres i el teorema del límit central és com la mitjana mostral d'aquesta col·lecció de dades s'apropa, en fer tendir n a infinit, a la mitjana vertadera (valor esperat) de la població. Alhora, se'ns informa del comportament de la variable mitjana mostral i de l'error que es comet en prendre una mostra de dades prou gran.

C.1 Definició clàssica de les probabilitats

Considerem un conjunt Ω , els elements del qual són N successos². Diem que el cardinal del conjunt Ω és $\#\Omega=N$. Els elements del conjunt Ω es poden redistribuir en n categories, $\{c_i ; i=1,2,\dots,n\}$, o subconjunts disjunts de n_1, n_2, \dots, n_n elements³, respectivament. Atès que els subconjunts són disjunts, és a dir, que tot succés està comptabilitzat en un i només un subconjunt es compleix que

$$c_i \cap c_j = \emptyset, \forall i \neq j; \quad \bigcup_i c_i = \Omega \quad \text{i, per tant, que } \#\Omega = N = \sum_{i=1}^n n_i .$$

Els números n_i s'anomenen *frequències absolutes* de cada categoria de successos.

¹ En general, es tracta d'extraccions independents amb reposició d'una població infinita. Pel que a nosaltres respecta, les dades provenen de mesures independents (experimentals o teòriques) d'una magnitud física.

² En realitat, el concepte de succés es fa servir per designar un subconjunt (una part o porció) del conjunt Ω .

³ La notació actual pot semblar forçada: el valor màxim del subíndex coincideix amb el de la variable subindexada. Això no ens portarà a ambigüitats perquè a les Parts I, II i III del llibre aquest valor màxim no s'explicita mai i, per altra part, a les subseccions que segueixen, la notació esdevindrà estàndard en relació al significat del valor màxim n .

Per exemple, si considerem el conjunt dels 9 primers nombres naturals positius, el conjunt de successos és⁴ $\Omega = \{1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9\}$ i $\#\Omega = 9$. Considerem ara dues categories en aquest mateix conjunt: la categoria c_1 dels nombres senars i la c_2 dels nombres parells. Així doncs, ara disposem de $n=2$ classes i els subconjunts que s'han format són $c_1 = \{1, 3, 5, 7, 9\}$ i $c_2 = \{2, 4, 6, 8\}$. El seus cardinals són $n_1=5$ i $n_2=4$, respectivament. La condició que els subconjunts siguin disjunts s'escriu

$$c_1 \cap c_2 = \emptyset$$

i, atès que entre els dos subconjunts s'han considerat tots els elements de Ω ,

$$c_1 \cup c_2 = \Omega \quad \text{i} \quad \#\Omega = n_1 + n_2.$$

Es defineix la freqüència relativa de la categoria i -èsima com el quocient:

$$f_i^\Omega = \frac{n_i}{N}, \quad (\text{C.1})$$

on s'especifica per a quin conjunt de successos (Ω) i a quina de les seves categories (i) es fa referència. En relació a l'exemple que estem estudiant es compleix que

$$f_1^\Omega = 5/9 \quad \text{i} \quad f_2^\Omega = 4/9.$$

En conjunt Ω pot arribar a tenir formalment un nombre infinit d'elements numerables. És en aquest cas que el quocient (C.1) es pot fer passar al límit definit⁵ la probabilitat clàssica o de Laplace⁶ del succés:

$$p_i^\Omega = \lim_{N \rightarrow \infty} f_i^\Omega = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N}.$$

En el cas que el conjunt tingui un nombre finit d'elements (de successos), sense que cap d'ells sigui susceptible que pugui tenir una ocurrència més alta que els altres⁷, també es defineix la probabilitat del succés com

⁴ Caldria tenir present que, per no entrar en contradiccions en les definicions que es donaran més endavant, el conjunt de successos pot presentar elements repetits com, per exemple, en el cas $\Omega = \{1, 1, 2, 2, 2, 2, 3\}$.

⁵ El límit que s'escriurà és fictici, no es pot calcular realment en casos d'aplicació pràctica.

⁶ Pierre Simon Laplace (Normandia, 1749 – París, 1827). Astrònom, matemàtic i físic francès. Fou Marquès de Laplace. El 1812 publicà el seu famós tractat sobre el càlcul de probabilitats: *Théorie analytique des probabilités*.

⁷ En aquesta frase es pot veure la incoherència de la definició clàssica i intuïcionista de probabilitat deguda a Laplace: en la mateixa definició de probabilitat es fa referència de forma indirecta a la pròpia paraula a definir. El 1933, el matemàtic rus Andrej Nikolajevich Kolmogorov (Tambov, 1903 – Moscou, 1987) fonamentà l'axiomàtica de la teoria de les probabilitats. És aquesta teoria la actualment acceptada en matemàtica moderna i és coneguda

$$p_i^\Omega = f_i^\Omega . \quad (\text{C.2})$$

Així doncs, per l'exemple que proposem aquí, direm que la probabilitat d'un nombre senar és 5/9, mentre que la d'un parell és de 4/9. Es demostra que, en general, la suma de les diferents probabilitats associades a un mateix conjunt de successos Ω és la unitat (exercici 1).

Si disposem de dos conjunts de successos, Ω_1 i Ω_2 , de tal forma que la probabilitat d'ocurrència dels elements d'un conjunt siguin independents de l'altre, es defineixen les probabilitats per a *successos independents* com el producte⁸:

$$p_{ij}^{\Omega_1\Omega_2} = p_i^{\Omega_1} p_j^{\Omega_2} . \quad (\text{C.3})$$

Aquesta darrera expressió indica que, sota les condicions establertes anteriorment, la probabilitat que esdevinguin un succés de la categoria i del conjunt els successos Ω_1 i un altre succés de la categoria j del conjunt Ω_2 és igual al producte de les probabilitats individuals respectives.

C.2 Principals paràmetres de posició i de dispersió

Si a cadascuna de les categories de successos, c_i , definides a l'apartat anterior li associem a un valor numèric x_i , podem definir la **mitjana de la població, valor esperat** o **esperança matemàtica** per al conjunt de successos de Ω o del conjunt de dades numèriques $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ com

$$\langle x \rangle = \sum_{i=1}^n p_i^\Omega x_i . \quad (\text{C.4})$$

Es demostra (exercici 4) que l'equació (C.4), aplicada sobre un conjunt amb un nombre finit d'elements defineix una **mitjana ponderada**:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n n_i x_i .$$

amb el nom d'*axiomàtica de Kolmogorov*. La primera publicació en forma de llibre es va fer el 1933 i en alemany (*Conceptes principals de la Teoria de les Probabilitats*).

⁸ El concepte formal matemàtic s'hauria de definir al revés: dos conjunts de successos són independents si es pot aplicar la relació (C.3) en tots els casos.

Si es fan n mesures i les seves freqüències absolutes són iguals a la unitat, la mitjana de la població es defineix com un cas particular de la forma anterior:

$$\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

o bé, si es disposa d'una variable contínua associada a una *funció de densitat de probabilitat* $p(x)$, llavors es defineix

$$\langle x \rangle = \int_{\Omega} xp(x)dx.$$

En aquesta expressió, el rang d'integració és el de definició de la variable i l'hem denotat amb el símbol Ω per analogia amb el conjunt finit de successos del cas de distribucions discretes. La funció de densitat de probabilitat $p(x)$ mai és negativa i compleix amb la propietat que la seva integració en tot el rang de definició és la unitat.

El valor esperat és un *paràmetre de posició*⁹ de les dades, perquè ens serveix per fer-nos una idea, mitjançant un sol número, de quin ordre de magnitud pren la variable x en qüestió.

Cal saber distingir entre el *valor esperat* que s'acaba de definir (és a dir, la mitjana de la variable x) i la *mitjana mostral*. La primera pren en consideració tota la població de successos, tota la població estadística. Per efectuar el seu càlcul, generalment cal conèixer la funció de probabilitat (pel cas de dades discretes) o la funció densitat de probabilitat (pel cas d'una distribució contínua). En general, es tracta d'un paràmetre teòric, no empíric: el valor esperat de la variable ens és desconegut i precisament en aquesta secció s'estudia de quina manera es pot acotar. En canvi, si els valors numèrics x_i provenen de n mesures independents d'una població molt gran o infinita, la mateixa fórmula de la mitjana defineix una mitjana mostral¹⁰. Emprarem aquest nom per distingir-la de la mitjana de la població i la denotarem amb un símbol diferent, tot i que la seva definició obeeix al mateix tipus d'expressió matemàtica:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i.$$

Una altre paràmetre estadístic molt rellevant és el de *variància*. En el cas discret es calcula com

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^n p_i^{\Omega} (x_i - \langle x \rangle)^2.$$

Quan les freqüències absolutes són iguals a la unitat, la variància s'escriu com

⁹ També s'anomena paràmetre (o estadístic) de localització o de centralització.

¹⁰ És a dir, la mitjana de la mostra i no la vertadera mitjana de la variable, el valor esperat.

$$\sigma^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 .$$

Per analogia amb el que s'ha dit més amunt, en el cas de distribucions contínues aquest paràmetre es defineix en forma integral:

$$\sigma^2 = \int_{\Omega} (x - \langle x \rangle)^2 p(x) dx .$$

Veiem, doncs, que la variància és l'esperança matemàtica del quadrat de la desviació respecta al valor mitjà¹¹:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle .$$

La variància és un *paràmetre de dispersió*, perquè ens indica si les dades numèriques s'aglutinen de forma més o menys concentrada al voltant del valor mitjà. Quant més petita és la variància, més concentrades es troben les dades al voltant de la mitjana.

Es compleix que

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \int_{\Omega} (x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2) p(x) dx \\ &= \int_{\Omega} x^2 p(x) dx - 2\langle x \rangle \int_{\Omega} x p(x) dx + \langle x \rangle^2 \int_{\Omega} p(x) dx, \end{aligned}$$

on s'ha tingut en compte que el valor esperat és una constant. Ara, definint el valor quadràtic mitjà (un altre paràmetre estadístic de posició) com

$$\langle x^2 \rangle = \int_{\Omega} x^2 p(x) dx ,$$

i recordant la definició del valor esperat i el fet que la funció densitat de probabilitat està normalitzada, s'obté que

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle^2 + \langle x \rangle^2 ,$$

és a dir,

$$\sigma^2 = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 . \tag{C.5}$$

¹¹ Per això també s'anomena desviació quadràtica mitjana.

Aquesta expressió també és vàlida pel cas de distribucions discretes. Atès que, per construcció, sempre $\sigma^2 \geq 0$, aquest resultat ens permet afirmar que es compleix que

$$\langle x^2 \rangle \geq \langle x \rangle^2 \quad \text{o bé que} \quad \sqrt{\langle x^2 \rangle} \geq \langle x \rangle.$$

De la mateixa manera que més amunt hem fet distinció entre la mitjana de tota la població i la mitjana mostral, aquí es pot fer el mateix tipus de distinció entre la variància i la *variància mostral* o variància d'una mostra de n dades numèriques. Aquest darrer paràmetre es defineix a partir de la mitjana mostral¹²:

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2.$$

També s'empra com a mesura de dispersió estadística la *desviació típica* o *desviació estàndard*:

$$\sigma = +\sqrt{\sigma^2},$$

la qual té les mateixes unitats que la variable subjacent x o el valor esperat. De la mateixa manera es defineix la desviació típica o estàndard de la mostra com

$$s = +\sqrt{s^2}.$$

Els valors de σ i s es poden prendre com estimadors de l'error que té associada la mesura de la magnitud x .

Donada una variable estadística qualsevol, x , amb valor esperat $\langle x \rangle$ i desviació típica σ , es pot construir la nova variable *adimensional*

$$z = \frac{x - \langle x \rangle}{\sigma},$$

la qual s'anomena *variable tipificada* o *estandarditzada*. L'origen del nom prové del fet que aquesta nova variable sempre té valor esperat 0 i desviació típica 1 (exercici 6). El valor numèric de la variable tipificada ens informa de quant s'allunya, en unitats de desviació típica, el valor mostral de x del valor esperat.

¹² Fixem-nos en el detall que aquí no es divideix per n sinó per $n-1$. En matemàtiques es demostra que la mitjana i la variància mostrals són estimadors no esbiaixats de la mitjana i variància vertaderes de la mostra. Els primers esdevenen els segons quan la mida de la mostra, n , tendeix a infinit (ahora que $n-1$ tendeix a n).

C.3 La llei dels grans nombres

Un detall a tenir en compte és que les dades numèriques x_i que aquí estem considerant tenen associades un valor d'esperança matemàtica i de variància que coincideixen amb els de la variable x . És a dir,

$$\langle x_i \rangle = \langle x \rangle \quad \text{i} \quad \sigma_i^2 = \sigma^2, \quad \forall i = 1, 2, \dots, n. \quad (\text{C.6})$$

Podem justificar això dient que cada variable x_i prové de mesures que es fan amb reposició en una població molt gran (generalment infinita i associada a una variable contínua). Així, cadascuna d'aquestes variables es pot assimilar a la mateixa variable estadística x . La única diferència està en el fet que l'índex i indica en quina posició es troba cada valor numèric obtingut al llarg d'una sèrie de n resultats. Atès que les variables x_i són independents, la seva posició a la sèrie és irrellevant. Així doncs, també podem tractar cadascuna de les expressions x_i com una variable estadística. En altres paraules, en obtenir diferents sèries de mesures d'una variable x , per exemple sèries del tipus x_1, x_2, \dots, x_n ; els diferents valors x_i (amb valor de i fix) trobats al llarg de les sèries defineix una nova variable estadística. Es tracta de la variable x_i , és a dir, de la variable que informa sobre els diferents valors numèrics que s'obtenen al llarg de les sèries i a la posició i .

Donat el conjunt de n variables estadístiques independents $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$, se'n pot obtenir una nova variable estadística que és una de les seves combinacions lineals

$$X = a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots + a_n x_n = \sum_{i=1}^n a_i x_i.$$

Atès que les variables $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ són del mateix tipus i obeeixen a la mateixa distribució estadística¹³, els seus valors esperats i variàncies són les mateixes. Això permet demostrar que el valor esperat, $\langle X \rangle$, de la variable X és¹⁴

$$\langle X \rangle = \sum_{i=1}^n a_i \langle x_i \rangle = \sum_{i=1}^n a_i \langle x \rangle = \langle x \rangle \sum_{i=1}^n a_i.$$

Aquesta expressió també és vàlida si les variables x_i són dependents.

La variància, σ_X^2 , de la variable X es calcula com:

¹³ Recordem que, en el nostre cas, cada mesura provindrà de quantificar la mateixa magnitud física.

¹⁴ Ateses les propietats del símbol de sumatori (apèndix A), l'operador valor esperat és lineal.

$$\sigma_X^2 = \sum_{i=1}^n a_i^2 \sigma_i^2 = \sum_{i=1}^n a_i^2 \sigma^2 = \sigma^2 \sum_{i=1}^n a_i^2. \quad (\text{C.7})$$

En aquest mateix context, en el moment de construir la nova variable X és molt comú donar el mateix pes a cada variable x_i tot prenent els coeficients a_i tots iguals a la $1/n$. D'aquesta manera, la nova variable X així construïda pren la forma

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

i així estem definint la variable estadística mitjana mostral¹⁵. Es compleix que el seu valor esperat i la seva variància valen

$$\langle \bar{x} \rangle = \langle x \rangle \sum_{i=1}^n \frac{1}{n} = \langle x \rangle n \frac{1}{n} = \langle x \rangle$$

i

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \sigma^2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{n^2} = \sigma^2 n \frac{1}{n^2} = \frac{\sigma^2}{n}.$$

Aquest mateix resultat, per $n=1$, origina les relacions donades a (C.6).

És a dir, mentre el valor esperat es manté en relació al de cada variable x_i i, per tant, en relació a la variable subjacent x , la variància queda dividida per n . Aquest fet és molt rellevant, sobretot pel que respecta al darrer resultat: la desviació típica de la nova variable mitjana mostral \bar{x} ha disminuït en relació a la de les dades originals:

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\sigma_{\bar{x}}^2} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}.$$

Estrictament, les expressions que s'han donat per la variància (o la desviació típica) de la variable \bar{x} s'apliquen en el cas que la població d'on provenguin sigui infinita. En cas contrari, es compleix que

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{\sigma^2}{n} \frac{N-n}{N-1}$$

i als resultats donats més amunt s'hi accedeix de forma asimptòtica en fer tendir a infinit la grandària, N , de la població estadística. Pel que respecta a l'aplicació que aquí en farem de les expressions estadístiques, podem pensar que la població d'on

¹⁵ Es sobreentén que definim la variable mitjana mostral per una mostra de n mesures. Aquesta variable obeeix a una distribució estadística i, per tant, també se li poden caracteritzar un valor esperat i una variància.

s'extreuen les mostres és infinita o té un nombre d'elements molt gran. És per això que només considerarem les expressions asimptòtiques.

Estem en condicions d'introduir els concepte de la **lleï dels grans nombres**. L'expressarem en els termes que ens seran d'interès, és a dir, pel cas en que totes les variables x_i facin referència a un mateix tipus de mesura¹⁶ sobre una variable x , amb esperança $\langle x \rangle$. En aquest context hem definit la mitjana mostral, la qual podem considerar una aproximació al valor esperat. Això és així perquè l'avaluem a partir d'un nombre *finit* de mesures de la variable estadística x . En altres paraules, d'una població estadística infinita, en fem n extraccions¹⁷ i a partir d'aquí en trobem una aproximació a l'esperança matemàtica mitjançant el càlcul de la mitjana mostral de les n dades.

Es diu que el conjunt de n valors mostrals de la variable x , $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ se les aplica la lleï dels grans nombres si, per a qualsevol valor de $\epsilon > 0$ es compleix

$$\lim_{n \rightarrow \infty} P\left\{ \left| \bar{x} - \langle x \rangle \right| < \epsilon \right\} = \lim_{n \rightarrow \infty} P\left\{ \left| \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} - \langle x \rangle \right| < \epsilon \right\} = 1.$$

En altres paraules: es compleix la lleï dels grans nombres quan s'apropa a 1 la probabilitat que la mitjana de les n extraccions difereixi en menys de la quantitat ϵ de l'esperança matemàtica de la variable i en fer tendir la mida de la mostra a infinit. Aquest resultat és força conegut i intuïtiu: la mitjana mostral \bar{x} que s'obté en fer un número finit de mesures d'una magnitud tendeix al corresponent valor esperat quan el número de valors numèrics considerats es fa molt gran ($n \rightarrow \infty$)¹⁸.

En Termodinàmica Estadística es compleix la lleï dels grans nombres: veurem que els valors numèrics de les magnituds físiques i termodinàmiques que estem interessats en calcular s'obtidran a partir d'una mitjana d'un gran nombre de números extrets d'una

¹⁶ En matemàtiques, en formalitzar aquest concepte, es diu que aquestes variables tenen la mateixa distribució, ja sigui discreta o contínua. És interessant saber que l'enunciat general de la lleï no requereix aquesta condició.

¹⁷ En el nostre cas es diu que aquestes extraccions es fan amb reposició, és a dir, dues o més poden donar-nos el mateix valor numèric. L'origen d'això podria ser, per exemple, el fet que la mesura d'una variable contínua es faci amb un aparell mecànic que no pot assolir precisió infinita.

¹⁸ És per això que en un casino, en un sistema de loteries, etc., independentment del fet que cada jugador (cada mesura x_i) pugui guanyar o perdre-hi diners (valor positiu o negatiu de x_i), l'entitat administrativa del joc pot preveure quins seran els seus *guanys* (el negatiu del valor esperat $\langle x \rangle$). L'administració sempre "juga sobre segur"... i si no fos per la lleï dels grans nombres (en aquest cas potser hauriem de dir la "lleï del gran nombre de jugadors"), no hi hauria entitats (amb ànim de lucre) que administressin els jocs d'atzar. En el cas de la Termodinàmica Estadística veurem com els nostres jugadors són membres d'un club anomenat col·lectiu.

població estadística. Gràcies al compliment d'aquesta llei podem assegurar que el valor obtingut coincideix, en el límit, amb el valor esperat de la variable d'interès.

Pels nostres propòsits, aquest resultat és suficient per assegurar que aconseguirem calcular el paràmetre de posició estadística més rellevant: el valor esperat d'una magnitud física. Alhora, les propietats matemàtiques de la variància ens permeten assegurar que l'error comès en el càlcul serà molt petit.

Així, en calcular una mitjana mostral emprant moltes dades (amb un valor de n molt gran, tal i com es fa en la disciplina de la Termodinàmica Estadística), el resultat és tant més proper a l'esperança de la variable subjacent com més gran és la mostra. El teorema també ens diu que la desviació típica (l'error que es comet en aproximar la mitjana mostral al valor esperat) es fa més petita en augmentar la mida de la mostra. En Termodinàmica Estadística aquests resultats són molt importants, perquè permeten afirmar que, en efectuar el càlcul de les mitjanes fent intervenir una mostra molt gran, es va empentint la desviació típica. El resultat també és quantitatiu: en fer n mesures, la desviació típica de la nova variable es relaciona amb la de la variable subjacent a través d'un factor $n^{-\frac{1}{2}}$. Això ens assegura que, com més gran sigui la mostra en base a la qual obtenim la mitjana, més petit serà l'error comès en el seu càlcul, i més propera serà la mitjana obtinguda al valor esperat $\langle x \rangle$, el paràmetre que estem realment interessats en obtenir. És clar que això també ens informa que, si volem millorar en un factor de deu la nostra precisió, cal augmentar el cost del còmput de la mitjana en un factor de cent¹⁹.

Tot i això, aquí no hem demostrat que en Termodinàmica Estadística s'apliqui la llei dels grans nombres, només ho afirmem. El teorema que veurem a continuació justifica els resultats que exposem i, a més a més, ens informa sobre quina és, en el límit, la funció de distribució de la variable mitjana mostral \bar{x} .

C.4 La distribució gaussiana i el teorema del límit central

La llei dels grans nombres indica que, en augmentar la mida d'una mostra estadística, el valor mitjà mostral cada vegada és una millor aproximació a l'esperança matemàtica. Ara veurem de quina manera, en anar considerant cada vegada conjunts mostrals més grans, es va disminuint l'error de l'aproximació.

Prèviament, comentarem de forma breu què entenem quan diem que una variable numèrica y es distribueix de forma normal o que té o obeeix a una distribució gaussiana. Diem que aquesta variable presenta una distribució gaussiana amb valor

¹⁹ Aquest resultat es té molt en compte en els anomenats mètodes de Monte Carlo. En Termodinàmica Estadística teòrica, però, no cal amoïnar-nos en aquest sentit perquè tenim garantit el fet que el valor de n serà molt gran (tan gran com el nombre d'Avogadro o molt més!).

esperat $\langle y \rangle$ i desviació típica σ_y , $N(\langle y \rangle, \sigma_y)$, si per a tot punt $c \in (-\infty, +\infty)$, la probabilitat d'obtenir un valor numèric de y inferior o igual a c és

$$P\{y \leq c\} = \frac{1}{\sigma_y \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^c e^{-\frac{(t-\langle y \rangle)^2}{2\sigma_y^2}} dt.$$

En aquest cas, la funció de distribució de la variable és

$$N(\langle y \rangle, \sigma_y) = \frac{1}{\sigma_y \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\langle y \rangle)^2}{2\sigma_y^2}},$$

i rep el nom de *funció de distribució normal* o de *Gauss*²⁰. Aquesta funció és la que, una vegada representada, exhibeix la típica forma simètrica acampanada (veure, per exemple, la Gràfica C.1). L'ordenada del seu màxim es troba a $y = \langle y \rangle$ i la seva amplada està associada directament a la magnitud σ_y ²¹.

La funció $N(0,1)$ s'anomena *funció de distribució normal estandarditzada o tipificada*. La representació gràfica d'aquesta funció de distribució és la que es veu a la Gràfica C.1. A partir d'una variable y que obeeixi a una funció de distribució gaussiana amb valor esperat $\langle y \rangle$ i desviació típica σ_y , la seva corresponent variable tipificada,

$$z = \frac{y - \langle y \rangle}{\sigma_y},$$

té una distribució $N(0,1)$.

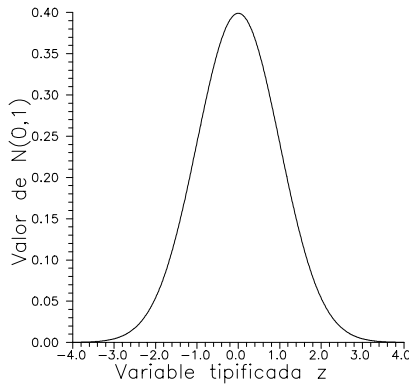
Considerem de nou el conjunt dels n valors numèrics independents $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$ i la mitjana mostral que es pot obtenir a partir d'ells. Recordem que aquestes dades

²⁰ Johann Carl Friedrich Gauss (Brunswick, Alemanya, 1777 – Göttingen, Hanover, Alemanya, 1855). Famós matemàtic. És ben coneguda l'anècdota que va succeir quan tenia només 7 anys en començar la seva escolarització. El seus dos professors varen ser testimonis de la seva gran habilitat matemàtica: va sumar ràpidament els cent primers nombres enters veient que dita suma està composta per 50 parelles de números, totes elles sumant 101. El 1792 va ingressar en un col·legi major i allà va redescobrir de forma independent diverses lleis i teoremes matemàtics. Es va dedicar a la teoria dels nombres, a l'estadística (en particular al mètode dels mínims quadrats i les seves aplicacions), a la geometria diferencial, a diversos camps de les matemàtiques, ... a la física (mecànica, magnetisme terrestre,...) i a l'astronomia. De gran, davant de nous descobriments d'altres matemàtics o científics, argumentava que ell ja en coneixia els resultats... però que no va trobar el moment o la necessitat de publicar-los.

²¹ Pel lector que coneix el tema, aquí és propici recordar l'anomenada *lleis de les 3 sigmes*, i altres variants, les quals ens permeten acotar l'error de mesura de la mitjana de la variable.

provenen d'efectuar mesures d'una variable estadística x . No és rellevant a quina funció de distribució obeeix aquesta variable. El **teorema del límit central**²² afirma que la variable estadística mitjana mostral, \bar{x} , en fer tendir n a infinit, segueix una distribució gaussiana amb valor esperat $\langle x \rangle$ i amb desviació típica igual a

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}.$$



Gràfica C.1. Representació gràfica de la funció de distribució normal tipificada $N(0,1)$.

El resultat referent a la mitjana és el mateix que el donat per la llei dels grans nombres, però ara obtenim informació addicional: *la funció de distribució de les mitjanes mostrals* tendeix a ser una gaussiana i amb desviació típica mínima (veure més endavant la subsecció 5).

Ja havíem comentat a la subsecció 2 quins eren els valors esperats i la variància de la variable mitjana mostral. El teorema del límit central, a part de ser coherent amb aquests dos resultats previs, el que ens diu de nou és que la variable obeeix, *en el límit*, a una distribució gaussiana. És a dir, que la funció de distribució de la variable

$$z = \frac{\bar{x} - \langle x \rangle}{\frac{\sigma}{\sqrt{n}}}$$

²² Laplace va ser el primer en enunciar-lo. També s'anomena teorema de Levy-Lindeberg. La seva demostració està fora de l'abast d'aquest llibre. Aquí en donarem un resultat parcial i no ens centrarem en la seva versió completa.

esdevé la gaussiana tipificada quan n tendeix a infinit.

La rellevància del teorema del límit central està en el fet que només es requereix que les variables x_i siguin independents i tinguin variància finita. És irrellevant quina és la funció de distribució de la variable x . Ni tan sols cal que les variables x_1, x_2, \dots obeeixin a la mateixa funció de distribució o tinguin el mateix valor esperat. Per tant, no es requereix que les variables a partir de les quals obtenim les mitjanes mostrals siguin del mateix tipus o que tinguin la mateixa estructura. Així, els fenòmens de compensació d'errors numèrics, de soroll de fons, de mesura, etc., també estan inclosos en el resultat que ofereix el teorema. És per això que en la natura trobem molt sovint que les distribucions estadístiques que es manifesten en molts fenòmens obeeixen a una distribució gaussiana. Això és degut al fet que els mecanismes que originen el fenomen són molt variats i obeeixen a pautes molt diferents (diferents mitjanes, funcions de distribució ja siguin discretes o contínues, possibles errors, soroll de fons, elements perturbadors, ...). Tot i això, el fenomen físic observat és fruit de l'acumulació d'un gran nombre de factors (valor de n gran) i per això la variable estadística que el mesura exhibeix el resultat del teorema, manifestant una funció de distribució gaussiana.

Podríem atribuir el nom del teorema del límit central al fet que, en fer créixer n , la funció de distribució de la mitjana mostral es va fent més compacta i simètrica i, en el límit, quan s'obté una funció gaussiana molt estreta²³, col·lapsa en el seu valor central.

C.5 Relacions entre la distribució gaussiana, les distribucions d'Student i el teorema del límit central

És important veure que, en aplicar el teorema del límit central, només és en el límit de valors de n molt grans que s'obté una distribució gaussiana de la variable mitjana mostral. El comportament gaussià només es reproduïx de forma aproximada quan n (el nombre de *graus de llibertat* estadístics) és finit però gran (per exemple, $n > 30$). Estrictament, el teorema no ens informa al respecte de cap tipus de distribució quan el valor de n és finit. De fet, les distribucions de les mitjanes mostrals finites depenen de la funció de distribució de la variable original subjacent x . Pel cas particular en el que la variable subjacent ja segueix una distribució gaussiana a priori²⁴, llavors, per valors finits de n , la distribució de les mitjanes és la coneguda *t* d'Student²⁵ amb $n-1$ graus de llibertat.

²³ Amb desviació típica igual a zero, es tracta d'una funció delta de Dirac.

²⁴ Val la pena recordar un error que es comet amb molta freqüència: es pot caure en el parany d'aplicar una distribució d'Student a una variable tal que les seves observacions no segueixen una distribució gaussiana. Tanmateix, s'assumeix que si la distribució de la variable és quasi gaussiana, es pot aplicar la distribució d'Student a tall de bona aproximació.

²⁵ La funció de distribució *t* va ser descoberta per William Sealy Gosset (Anglaterra: Canterbury, 1876 – Beaconsfield, 1937) el 1908. Gosset era un estadístic que treballava com a químic a la fàbrica de cervesa Guinness a Dublín i publicava sempre sota el pseudònim "Student" (aparentment va ser obligat per l'empresa a emprar un sobrenom). Va descobrir la forma de la distribució combinant teoria matemàtica i treball empíric emprant nombres

Diem que una variable y presenta una distribució t d'Student amb n graus de llibertat si per a tot punt $c \in (-\infty, +\infty)$, la probabilitat d'obtenir un valor numèric de y inferior o igual a c és

$$P\{y \leq c\} = \frac{1}{\sqrt{n\pi}} \frac{\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_{-\infty}^c \left(1 + \frac{x^2}{n}\right)^{-\frac{n+1}{2}} dx,$$

on la *funció gamma* es defineix de tal manera que compleix les propietats

$$\Gamma(n+1) = n\Gamma(n), \quad \Gamma(1) = 1, \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}.$$

La distribució gaussiana és el cas límit de la distribució d'Student quan n tendeix a infinit. Aquesta és la relació que hi ha entre el resultat del teorema del límit central i les distribucions t d'Student: per valors de n finits, les distribucions d'Student tendeixen asimptòticament a una distribució gaussiana. Insistim en que aquest resultat només es reproduïx quan la variable estudiada té una distribució gaussiana. Precisament la simetria d'aquesta distribució es “transmet” en la simetria de les distribucions de les mitjanes mostrals²⁶.

Cal tenir ben present que, en el moment de calcular mitjanes mostrals tot fixant el valor de n , no s'està obtenint una variable gaussiana tipificada²⁷. En el moment de tractar amb dades numèriques experimentals, i atès que generalment es manipula un nombre finit i reduït de dades, el que es fa a la pràctica és acotar el valor esperat $\langle x \rangle$ a través de la variable

$$\tau = \frac{\bar{x} - \langle x \rangle}{\frac{s}{\sqrt{n}}}.$$

aleatoris. De fet, doncs, va fer una de els primeres aplicacions del mètode de Monte Carlo. El seu test permetia treballar amb petites mostres per efectuar controls de qualitat de la cervesa que es produïa a l'empresa.

²⁶ Recordem que les distribucions t d'Student també són simètriques.

²⁷ Recordar el que s'ha dit és amunt: la distribució de la variable $z = (\bar{x} - \langle x \rangle)\sqrt{n} / \sigma$ només esdevé gaussiana en el cas límit, quan n tendeix a infinit. Alhora, en el límit, la variable també esdevé tipificada pel fet que la desviació típica vertadera de la variable \bar{x} tendeix al valor σ / \sqrt{n} .

Quan la variable subjacent té una distribució gaussiana, es demostra que aquesta variable segueix una distribució t d'Student amb $n-1$ graus de llibertat. En el límit, quan el valor de n es fa gran (a efectes pràctics quan $n > 30$) es pot suposar ja que pràcticament $s \rightarrow \sigma$ i que la distribució t d'Student esdevé una distribució gaussiana, confluint així cap al resultat del teorema del límit central.

Exercicis de l'apèndix C

1. Demostrar que la suma de probabilitats p_i^Ω és la unitat.

Utilitzant les definicions bàsiques del text tenim (tot i emprant regles de l'apèndix A)

$$\sum_{i=1}^n p_i^\Omega = \sum_{i=1}^n \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} 1 = 1,$$

on la notació en termes de límits pot ser opcional, atès que el conjunt de successos pot ser finit.

2. Considerar el conjunt d'esdeveniments definits pel llançament d'un dau perfecte: $\Omega = \{ \text{"que surti un 1"}, \text{"que surti un 2"}, \text{"que surti un 3"}, \text{"que surti un 4"}, \text{"que surti un 5"}, \text{"que surti un 6"} \}$. En aquest cas el seu cardinal és $\#\Omega = N = 6$. Acordem que cada element defineix per si mateix una categoria. Això vol dir que el nombre de categories és $n = 6$ i que $n_i = 1, \forall i = 1, 2, \dots, n$. Contestar:

- Quina és la probabilitat que surti un 1?
- Si llencem dos daus, quina és la probabilitat que surti un 1 en el primer dau i un 3 en el segon?
- Si llencem dos vegades un dau, quina és la probabilitat que surti un nombre menor o igual que 4 en el primer llançament i parell en el segon?

- Aplicant les definicions (C.1) i (C.2) veiem que la probabilitat demanada és

$$p_1^\Omega = f_1^\Omega = \frac{n_1}{N} = \frac{1}{6}.$$

- El resultat del primer dau no condiciona en res al del segon i viceversa. Estem tractant amb successos independents. Les probabilitats de cada succés individual són les mateixes que les del cas anterior i la probabilitat demanada s'obté emprant (C.3):

$$p_{13}^{\Omega\Omega} = p_1^\Omega p_3^\Omega = \left(\frac{1}{6} \right)^2 = \frac{1}{36},$$

on els dos conjunts de successos Ω_1 i Ω_2 que apareixen a (C.3) aquí son rèplica del mateix conjunt Ω de l'enunciat. Arribaríem a les mateixes conclusions si partíssim del conjunt de successos que contempla totes les possibilitats en el llançament de dos daus:

$$\Omega' = \{\{1,1\}, \{1,2\}, \{1,3\}, \dots, \{5,6\}, \{6,6\}\},$$

el qual té un cardinal igual a 36. La probabilitat demanada és l'associada al succés representat per la parella ordenada $\{1,3\}$. Aquesta probabilitat val $1/36$.

- c) La probabilitat de treure un nombre menor o igual que 4 en el primer llançament és de $4/6=2/3$, mentre que la probabilitat d'obtenir un nombre parell en el segon és de $3/6=1/2$. De nou, la probabilitat s'obté utilitzant (C.3):

$$p_{\leq 4,2}^{\Omega\Omega} = p_{\leq 4}^{\Omega} p_2^{\Omega} = \frac{2}{3} \frac{1}{2} = \frac{1}{3}.$$

També podríem recórrer a la considerar el conjunt de successos Ω' definit a l'apartat anterior. En aquest cas, hi ha 12 de les 36 parelles ordenades que el defineixen que son compatibles amb els successos que cal considerar: $\{1,2\}$, $\{1,4\}$, $\{1,6\}$, $\{2,2\}$, $\{2,4\}$, $\{2,6\}$, ..., $\{4,2\}$, $\{4,4\}$, $\{4,6\}$. La probabilitat d'ocurrència d'aquests successos compostos és de $12/36 = 1/3$.

3. Pel cas del llançament del dau explicat a l'exercici anterior, assignar el valor numèric enter i al succés "que surti un i " (els valors de i són $1,2,\dots,6$). Calcular el valor esperat per aquest conjunt d'esdeveniments.

L'enunciat ens indica que s'han definit els valors $\{x_i=i; i=1,2,\dots,6\}$ i s'han associat de forma respectiva a cada categoria. Atesa la definició de valor esperat (C.4) i sabent que les probabilitats per a cada succés són $1/6$ (per extensió del resultat de l'exercici 2a), escrivim:

$$X^{\Omega} = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{6} i = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 i = \frac{21}{6} = \frac{7}{2} = 3.5.$$

S'aprecia que el valor esperat no té que correspondre's forçosament amb cap valor assignat a una categoria de successos.

4. Demostrar que l'equació (C.4) aplicada sobre un conjunt amb un nombre finit d'elements defineix una mitjana ponderada.

Per un conjunt finit, les probabilitats p_i^Ω es defineixen com a (C.1) i llavors:

$$X^\Omega = \sum_{i=1}^n \frac{n_i}{N} x_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n n_i x_i, \quad (\text{C.8})$$

i, atès que es compleix que $\sum_{i=1}^n n_i = 1$, l'expressió de X^Ω es correspon amb la definició d'una mitjana ponderada sobre un total de N elements. Cada terme n_i indica la freqüència absoluta de l'esdeveniment que té assignat un valor numèric x_i .

5. Es defineix la desviació d'una mesura, x_i , respecta a la mitjana o el valor esperat com $x_i - \langle x \rangle$. Demostrar que el valor esperat de la desviació és sempre zero. Considerar que la variable x és discreta.

La demostració és immediata a partir del concepte de mitjana:

$$\begin{aligned} \langle x_i - \langle x \rangle \rangle &= \sum_i p_i (x_i - \langle x \rangle) = \sum_i p_i x_i - \sum_i p_i \langle x \rangle \\ &= \langle x \rangle - \langle x \rangle \underbrace{\sum_i p_i}_1 = \langle x \rangle - \langle x \rangle = 0. \end{aligned}$$

La demostració per una variable x contínua seria anàloga. Només caldria considerar la notació en termes d'integrals enlloc de sumatoris.

6. Demostrar que el valor esperat d'una variable tipificada és zero i que la seva desviació típica és la unitat.

Pel que respecta al valor esperat de la variable tipificada $z = \frac{x - \langle x \rangle}{\sigma}$, escrivim

$$\langle z \rangle = \left\langle \frac{x - \langle x \rangle}{\sigma} \right\rangle = \frac{\langle x - \langle x \rangle \rangle}{\sigma} = \frac{0}{\sigma} = 0,$$

on s'ha fet ús del resultat de l'exercici anterior i del fet que l'operador mitjana és lineal (està definit a través d'un sumatori).

Si x és una variable estadística amb variància σ^2 , es demostra que la variable estadística $x - \langle x \rangle$, té la mateixa variància:

$$\begin{aligned}\sigma_{x-\langle x \rangle}^2 &= \left\langle \left(x - \langle x \rangle - \langle x - \langle x \rangle \rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle (x - \langle x \rangle - 0)^2 \right\rangle \\ &= \left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle = \sigma_x^2 = \sigma^2.\end{aligned}$$

Prèviament s'ha considerat que el valor esperat de la variable $x - \langle x \rangle$ és nul.

Per altra banda, si una variable x amb variància σ^2 s'escala (es divideix per una constant), la variància de la nova variable així obtinguda és

$$\sigma_{\frac{x}{a}}^2 = \left\langle \left(\frac{x}{a} - \left\langle \frac{x}{a} \right\rangle \right)^2 \right\rangle = \left\langle \frac{1}{a^2} (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle = \frac{\left\langle (x - \langle x \rangle)^2 \right\rangle}{a^2} = \frac{\sigma_x^2}{a^2} = \frac{\sigma^2}{a^2}.$$

Aquest resultat és un cas particular del que s'ha dit en el text.

Finalment, doncs, tot i fent ús dels resultats de les dues demostracions prèvies, veiem que la variància de la variable z és

$$\sigma_{\frac{x-\langle x \rangle}{\sigma}}^2 = \frac{\sigma_{x-\langle x \rangle}^2}{\sigma^2} = \frac{\sigma_x^2}{\sigma^2} = \frac{\sigma^2}{\sigma^2} = 1.$$

Aquestes demostracions tant són vàlides per variables contínues com discretes.

Apèndix D. Aproximació de sumatoris a integrals

En alguns llocs d'aquest text cal avaluar la suma dels termes d'una progressió, és a dir, calcular el límit d'una sèrie¹. Ho fem aproximant la suma al valor numèric d'una integral. Per un cas particular, aquí justifiquem quan es pot fer aquesta simplificació sense que el valor de la integral ens aporti un error molt gran respecte el valor exacte de la sèrie.

Considerem, per exemple, que hem d'avaluar la suma dels termes de la progressió geomètrica $A = \{1, e^{-a}, e^{-2a}, e^{-3a}, \dots\}$ on $a > 0$. La seva raó és e^{-a} i, atès que el paràmetre a és positiu, aquesta raó és menor que 1. Aquest fet ens garanteix la convergència de la suma dels infinits termes. La suma exacta val²

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ia} = \frac{1}{1 - e^{-a}}.$$

Aproximarem la suma anterior a una integral, I , on la variable discontinua i s'ha convertit en la variable contínua x :

$$I = \int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a}.$$

La pregunta que ens podem formular és: en quines condicions es pot considerar que $S \approx I$? Si comparem els dos denominadors de les expressions numèriques de S i de I , veiem que, per assegurar una bona aproximació, s'hauria de complir que $1 - e^{-a} \approx a$, o sia que $e^{-a} \approx 1 - a$. Atesa la sèrie de Taylor-McLaurin de la funció exponencial,

$$e^{-a} = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{i!} a^i = 1 - a + \frac{a^2}{2} - \frac{a^3}{3} + \dots,$$

veiem com el compliment de la condició $e^{-a} \approx 1 - a$ és equivalent a considerar només la part lineal del desenvolupament i l'aproximació és tant més satisfactòria com més

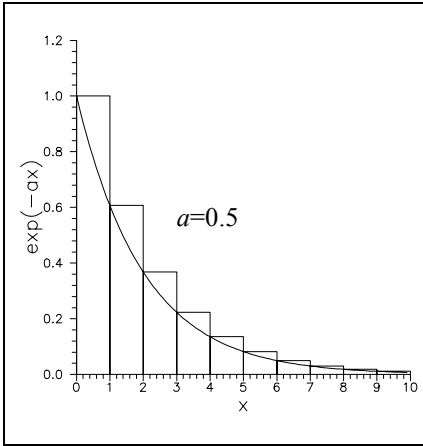
¹ Una sèrie és una successió de funcions del tipus $\{F_n = \sum_{i=1}^n f_i\}$, on els termes f_i també són

funcions. El límit d'aquesta successió és el sumatori $S = \lim_{n \rightarrow \infty} F_n = \sum_{i=1}^{\infty} f_i$. El conjunt ordenat

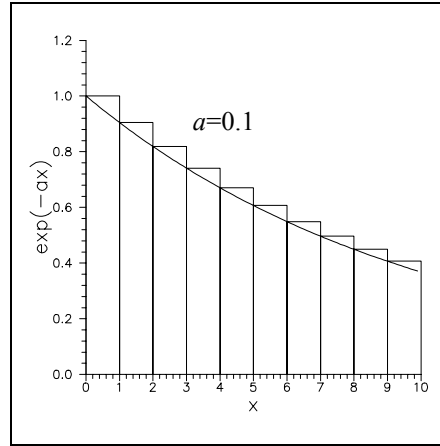
de termes f_i formen la progressió.

² En general, la suma dels infinits termes d'una progressió geomètrica de primer element igual a f_1 i raó $-1 < r < 1$ és $S = \frac{f_1}{1 - r}$.

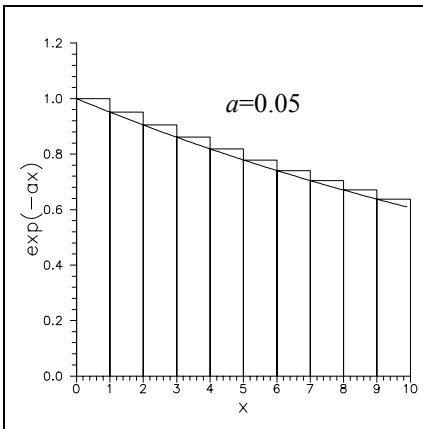
proper a zero es fa el valor del paràmetre a . En altres paraules, podem aproximar el valor de la suma S al resultat de la integral I quan $a \rightarrow 0^+$ (el valor de a tendeix a zero “per la dreta”, és a dir, sempre prenent valors positius).



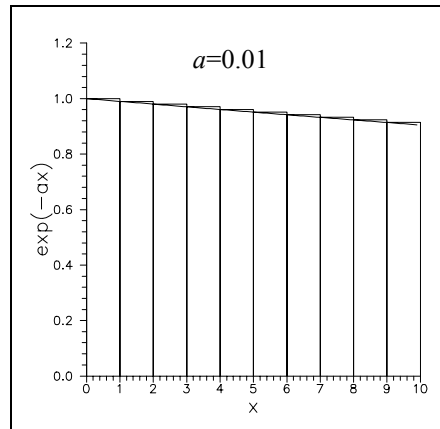
Gràfica D.1. Comparació gràfica dels valors de la integral I (àrea sota la corba) i la sèrie S (àrea tancada pels rectangles) del text quan $a=0.5$.



Gràfica D.2. Comparació gràfica dels valors de la integral I (àrea sota la corba) i la sèrie S (àrea tancada pels rectangles) del text quan $a=0.1$.



Gràfica D.3. Comparació gràfica dels valors de la integral I (àrea sota la corba) i la sèrie S (àrea tancada pels rectangles) del text quan $a=0.05$.



Gràfica D.4. Comparació gràfica dels valors de la integral I (àrea sota la corba) i la sèrie S (àrea tancada pels rectangles) del text quan $a=0.01$.

Podem posar de manifest visualment la nostra conjectura: a les Gràfiques D.1-D.4 es representa la gràfica de la funció exponencial e^{-ax} . L'àrea sota la corba a tot l'interval $[0, \infty)$ coincideix amb el valor numèric de la integral I . A les mateixes gràfiques s'han representat rectangles d'una unitat de base i alçada e^{-ia} , essent i la part entera de x , $i=E(x)$.

La suma de les àrees dels rectangles es correspon amb el valor numèric de S , amb la suma dels termes de la progressió A . Al llarg de les quatre gràfiques s'han fet representacions per a valors diferents del paràmetre a , el qual pren valors respectius de 0.5, 0.1, 0.05 i 0.01. Observem com, a mesura que el valor de a s'apropa més cap a zero, les àrees sota la corba i sota els rectangles tendeixen a confondre's. A mida que es tendeix cap al límit $a \rightarrow 0^+$, ambdues àrees es fan iguals i els valors numèrics de S i de I es van apropant.

Per altra banda, quan el valor del paràmetre a és proper a zero, el valor de la sèrie es fa molt gran (en el límit on $a \rightarrow 0^+$ llavors $S \rightarrow \infty$). Així doncs, podem comprovar fàcilment que es compleixen les igualtats

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} S = \lim_{a \rightarrow 0^+} I = \infty$$

i que

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} (S - I) = 0 \quad \text{o bé} \quad \lim_{a \rightarrow 0^+} \frac{S}{I} = 1.$$

Respecte a l'error relatiu comès en aproximar S com a I obtenim que

$$\lim_{a \rightarrow 0^+} \frac{S - I}{S} = \frac{\lim_{a \rightarrow 0^+} (S - I)}{\lim_{a \rightarrow 0^+} S} = \frac{0}{\infty} = 0.$$

Tots aquests resultats asimptòtics poden ser demostrats fàcilment.

En aquest text, el pas de sumes a integrals el farem algunes vegades sota les condicions que s'acaben de descriure. En algunes de les aplicacions que veurem, el valor que prendrà el paràmetre a pot arribar a ser de l'ordre de 10^{-10} o, fins i tot, encara més proper a zero. La conseqüència d'això serà que el valor numèric de la sèrie que caldrà calcular serà enorme i que aquest valor el podrem aproximar al d'una integral que s'avaluarà molt còmodament. Alhora, l'error comès serà menyspreable.

També aproximarem límits de sèries a integrals en altres casos que es comentaran en el seu moment. Un cas rellevant es descriurà a la secció II.5. La idea fonamental rau en el fet que la integral donarà un resultat prou gran com perquè la variable discreta, l'índex del sumatori, es pugui aproximar a una variable contínua dotada de diferencial.

Exercicis de l'apèndix D

1. Comprovar numèricament que, per a valors molt petits i positius del paràmetre a , tant la sèrie S com la integral I són nombres molt grans i que l'error comès en prendre I enlloc de S és molt petit.

S'ha confeccionat la Taula D.1 donant com a valors al paràmetre a les primeres potències negatives de 10:

Valor de a	$S=(1-e^{-a})^{-1}$	$I=1/a$	Error de I respecte a S (%)
10^0	1.581976706869336	1	-36.8
10^{-1}	10.5083319447751	10	-4.84
10^{-2}	100.500833331944	10^2	-0.498
10^{-3}	1000.50008333333	10^3	$-5.00 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	10000.5000083333	10^4	$-5.00 \cdot 10^{-3}$
10^{-5}	100000.500000834	10^5	$-5.00 \cdot 10^{-4}$
10^{-6}	1000000.50000012	10^6	$-5.00 \cdot 10^{-5}$
10^{-7}	10000000.4999905	10^7	$-5.00 \cdot 10^{-6}$
10^{-8}	100000000.500411	10^8	$-5.00 \cdot 10^{-7}$
10^{-9}	1000000000.47215	10^9	$-5.00 \cdot 10^{-8}$

Taula D.1. Comparació dels valors numèrics de la suma S i de la integral I definides en el text en relació al valor del paràmetre a . Es pot apreciar que, quan el valor de a tendeix cap a zero (mantenint-lo sempre positiu), l'error relatiu comès es fa menyspreable.

S'aprecia que, quan a s'atansa a zero, els valors de S i de I es fan molt grans mentre que l'error relatiu entre els seus valors numèrics s'apropa cap a zero. També veiem com tots els errors són negatius. Això es correspon amb el fet que, en aquest exemple, el valor de la integral és sempre una subestimació del valor del sumatori, tal i com podem comprovar tant visualment a les Gràfiques D.1–D.4 com analíticament, tal i com es mostra a continuació.

Sabem que, per $a > 0$, es compleix sempre que $e^{-a} > 1 - a$, o sia que $1 - e^{-a} < a$. Així doncs, es compleix la desigualtat següent:

$$\frac{1}{S} = 1 - e^{-a} < a = \frac{1}{I}$$

i en ser tant S com I quantitats numèriques positives, es conclou amb que $S > I$.

2. Justificar que, en els passos de sèries a integrals considerats en aquesta secció, podrem manipular amb certa llibertat el valor del límit inferior de integració. En concret, tant ens és utilitzar el valor 0 com 1. Per comprovar això, considerem l'exemple següent: explicar perquè la suma S del text la podem aproximar també a la integral

$$J = \int_1^{\infty} e^{-ax} dx.$$

Si comparem la integral J amb la I , veiem que el que ha variat és el límit de integració. Podem justificar el canvi de forma analítica. La integral J és

$$J = \underbrace{\int_0^{\infty} e^{-ax} dx}_I - \int_0^1 e^{-ax} dx = I - \left[\frac{-e^{-ax}}{a} \right]_0^1 = \frac{1}{a} - \frac{1 - e^{-a}}{a} = \frac{e^{-a}}{a}. \quad (\text{D.1})$$

Pel cas en que $a \rightarrow 0^+$ es té que $e^{-a} \rightarrow 1$ i llavors $J \rightarrow I$ i ja s'ha justificat en el text que el valor de I és proper al de S . Llavors també es fan propers els valors de J i S .

Qualitativament, el que està passant és que, per a un valor del paràmetre a proper a zero, la suma S i la integral I prenen valors molt grans, mentre que el valor numèric de la integral

$$\int_0^1 e^{-ax} dx = \frac{1 - e^{-a}}{a}.$$

que apareix a (D.1) tendeix a 1:

$$a \rightarrow 0^+ \Rightarrow \frac{1 - e^{-a}}{a} \rightarrow \frac{1 - (1 - a)}{a} = \frac{a}{a} = 1$$

i és indiferent restar aquest valor a la integral I , tal i com es fa a (D.1).

Per la mateixa raó, són comparables el valor de la suma S amb el de la suma dels termes de la progressió geomètrica $B = \{e^{-a}, e^{-2a}, e^{-3a}, \dots\}$. Aquesta progressió és la mateixa que A amb la diferència que no té el primer terme igual a 1. En aquest cas, la suma dels termes de la progressió B és:

$$\sum_{i=1}^{\infty} e^{-ia} = \frac{e^{-a}}{1 - e^{-a}},$$

i , pel que estem veient, quan el valor numèric de a es fa molt proper a zero per la dreta, aquesta darrera expressió és una molt bona aproximació a la suma dels termes de la sèrie A .

Finalment, pel fet que la integral I s'avalua a l'interval $[0, \infty)$, el valor numèric 1 (valor d'increment en l'índex del sumatori de la suma S) és fa menyspreable respecte a l'amplada infinita d'aquest interval. En aquest context, afirmarem que la variació en una unitat en l'índex "tendeix a ser un diferencial". És per això que l'índex i del sumatori es pot aproximar a una variable contínua, justificant així el pas de la notació en termes de sumatoris a la notació integral.

Apèndix E. Conceptes de la Mecànica Quàntica

En aquesta secció es repassen algunes nocions de la Mecànica Quàntica bàsica. L'objectiu és reprendre el concepte de l'equació d'Schrödinger i enunciar-ne les solucions de sistemes quàntics senzills (caixa quàntica, rotor rígid i oscil·lador harmònic). Aquests sistemes ideals ens seran d'interès més endavant per tal de fer modelitzacions i simplificacions de sistemes reals.

E.1 L'equació d'Schrödinger

Tal i com afirma el primer postulat de la Mecànica Quàntica, els sistemes físics microscòpics estan descrits per una funció ψ que depèn de les variables del propi sistema¹. Aquesta funció a partir de la qual es poden obtenir totes les propietats del sistema quàntic s'anomena *funció d'ona*. L'equació que determina a la funció d'ona és l'anomenada *equació d'Schrödinger* independent del temps:

$$\hat{H}\psi = E\psi ,$$

on \hat{H} es un operador, anomenat *Hamiltonià*, la formulació del qual depèn del sistema en estudi. Normalment, aquest operador està compost per la suma d'altres dos, un de cinètic i un altre de potencial:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} .$$

L'equació d'Schrödinger és el que s'anomena una equació secular o de valors i vectors propis perquè té com a incògnites a la funció pròpia ψ i a un escalar E (el valor propi) associat a ella. La funció d'ona s'anomena també funció pròpia i descriu un estat (anomenat *estacionari*) del sistema. L'escalar E n'és la seva energia. Generalment hi ha infinites parelles de funcions i valors propis que són solució de l'equació d'Schrödinger associada a un sistema físic.

L'operador hamiltonià és lineal. Això vol dir que satisfà dues igualtats similars a les dels símbols de sumatori expressades a les relacions (A.2): donat un escalar a i dues funcions ϕ i φ que depenen de les mateixes variables d'un hamiltonià, es compleix que

¹ La funció ψ pot prendre valors numèrics en el camp dels nombres complexos, però aquí no contemplarem aquesta possibilitat. Així doncs, en el nostre tractament, la notació se simplificarà una mica.

- 1) $\hat{H}(x)[a\phi(x)] = a\hat{H}(x)\phi(x)$
- 2) $\hat{H}(x)[\phi(x) + \varphi(x)] = \hat{H}(x)\phi(x) + \hat{H}(x)\varphi(x)$.

Aquí, les funcions ϕ i φ no tenen perquè ser funcions pròpies de l'operador². Per simplificar, hem presentat aquestes relacions considerant operadors i funcions que depenen d'una sola variable, x . La propietat de linealitat és generalitzable a casos de funcions de dos o més variables. De fet, podem considerar a les equacions anteriors que la variable x és un vector de coordenades. A la secció II.2 cal tenir present que una conseqüència de la propietat de linealitat de l'operador hamiltonià. La descrivim a continuació:

Considerem un sistema quàntic que està associat a un operador hamiltonià \hat{H} que es pot expressar com a suma de hamiltonians independents. És a dir, que se satisfà la relació

$$\hat{H} = \sum_k \hat{h}^{(k)},$$

on cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ depèn d'un conjunt de variables que li són pròpies i, alhora, satisfà la seva equació de funcions i valors propis particular:

$$\hat{h}^{(k)}\phi_{n_k}^{(k)} = \varepsilon_{n_k}^{(k)}\phi_{n_k}^{(k)}, \quad \forall n_k,$$

on n_k són els números quàntics de la k -èssima funció. En aquest cas, la funció pròpia del sistema descrit pel hamiltonià \hat{H} és el producte de les funcions pròpies de cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$:

$$\Psi = \prod_k \phi_{n_k}^{(k)}$$

i l'energia del sistema s'obté com a suma dels valors propis dels hamiltonians $\hat{h}^{(k)}$ constituents:

$$E = \sum_k \varepsilon_{n_k}^{(k)}.$$

A l'exercici 1 d'aquesta secció es planteja la demostració del que s'acaba de dir.

Cada parella formada per una funció pròpia i el corresponent valor propi determina un estat quàntic del sistema. Eventualment, els estats es poden agrupar en funció del seu valor propi comú. Quan hi ha estats amb el mateix valor propi d'energia es diu que formen un **nivell** i la **degeneració** del nivell és el nombre total d'estats que

² Però si que han de pertànyer a la clausura lineal de les funcions pròpies de l'operador. En altres paraules: cal que es puguin expressar com a combinació lineal de les funcions pròpies de l'operador.

comparteixen el mateix valor propi. La Figura E.1 il·lustra aquest concepte. Es representen dos casos: un sistema (a) no degenerat i un altre (b) que presenta una colla de nivells degenerats.

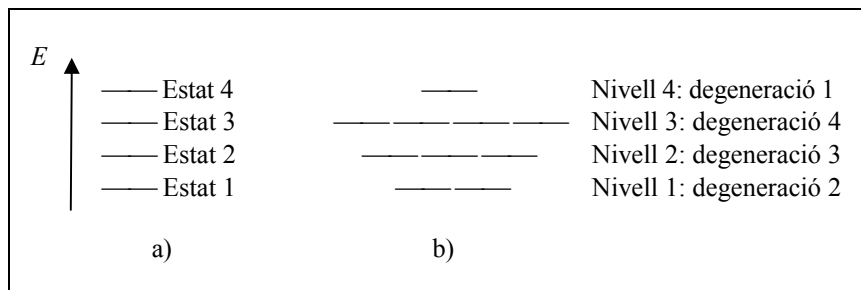


Figura E.1. Distinció entre estats i nivells. Cada segment representa un estat quàntic. En aquest tipus de representacions s'assumeix que hi ha una escala energètica que augmenta de baix a dalt. A l'esquema a) es mostren 4 estats que formen 4 nivells no degenerats. A la disposició b) hi ha 4 nivells i cadascun presenta una degeneració (nombre d'estats) diferent.

Es parla d'un sistema quàntic monodimensional quan el seu hamiltonià i la funció d'ona només depenen d'una sola variable. Els nivells dels sistemes monodimensionals mai estan degenerats. En aquesta secció en veurem dos: la caixa quàntica monodimensional i l'oscil·lador harmònic.

A continuació estudiarem les solucions de l'equació d'Schrödinger per a varis sistemes senzills que ens seran d'utilitat. Posarem especial atenció a les expressions dels valors propis de l'equació d'Schrödinger perquè, a efectes de la Termodinàmica Estadística, el que interessa conèixer més que les funcions pròpies són les energies dels estats que descriuen.

E.2 La partícula en una caixa quàntica monodimensional

Aquest sistema ideal està constituït per una partícula de massa m ubicada dins un segment finit monodimensional d'amplada L . El potencial dins la regió $[0, L]$ és constant (se li atorga el valor arbitrari de zero) mentre que a les parets de la caixa i a l'exterior es fa sobtadament infinit. És per això que la partícula no pot escapar de dins la caixa. Hi està confinada. Ateses aquestes circumstàncies, la funció d'ona pren el valor numèric de zero fora de la caixa³. A partir d'ara, només considerarem la porció de la funció d'ona definida dins ella.

³ En Mecànica Quàntica s'afirma que el mòdul al quadrat de la funció d'ona és una funció densitat de probabilitat. Atès que la partícula no pot escapar de dins la caixa, aquesta funció densitat de probabilitat ha de ser nul·la a fora i, per tant, la funció d'ona també ha d'anul·lar-se en aquella zona.

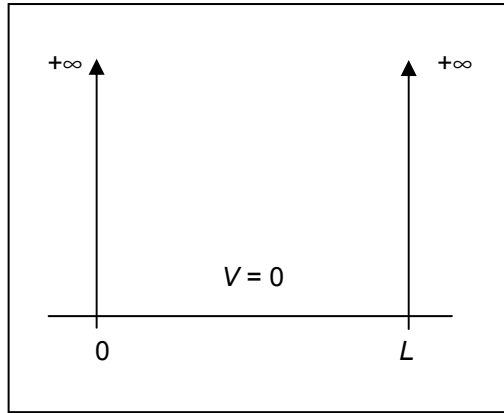


Figura E.2. Representació esquemàtica de la caixa quàntica monodimensional d'allargada L . S'ha escollit una funció potencial que és constant, $V=0$, dins la caixa i que es fa infinita i positiva a fora.

A la Figura E.2 es representa la caixa i el potencial al que està sotmesa la partícula. Per aquest sistema, en haver definit com a nul l'operador energia potencial, l'operador Hamiltonià s'identifica amb l'operador energia cinètica de la partícula i, segons els postulats de la Mecànica Quàntica, aquest és igual a

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \quad (\text{E.1})$$

Atès el caràcter monodimensional del problema, aquest hamiltonià només depèn d'una coordenada. La funció d'ona depèn de la variable x i l'equació d'Schrödinger a resoldre esdevé

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) = E\psi(x) .$$

Aquesta equació diferencial indica que la funció d'ona ha de satisfer que la seva segona derivada sigui un múltiple d'ella mateixa. Un conjunt de funcions que compleixen la darrera condició és (exercici 2)

$$\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad ; \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty \quad (\text{E.2})$$

i el valor propi associat a cadascuna d'elles és, de forma respectiva,

$$E_n = \varepsilon_n^{(x)} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} ; \quad n = 1, 2, 3, \dots, \infty . \quad (\text{E.3})$$

Les funcions (E.2) tenen la propietat addicional que compleixen amb les *condicions de contorn* del problema a les que fem referència més amunt: valen zero en els extrems de la caixa⁴. Aquesta restricció és la causa que les funcions d'ona i les respectives energies siguin numerables a través del nombre quàntic n i, per tant, que el sistema presenti un espectre d'energies discret, és a dir, *quantitzat*.

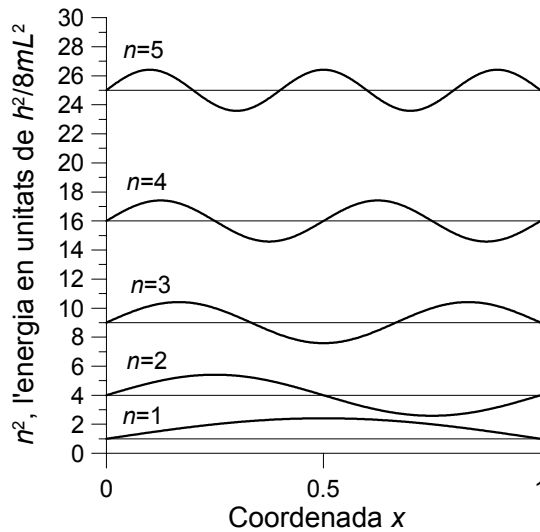
Atès el caràcter monodimensional del problema, el sistema no presenta degeneració d'estats: cada estat (al que identifiquem amb el nombre quàntic n) té associada una energia que sempre és diferent de totes les dels altres. El nivell de mínima energia es correspon amb el nombre quàntic $n=1$. Aquest estat està associat a una energia no nul·la anomenada **energia residual**.

Una funció d'ona sempre queda indeterminada per un factor premultiplicatiu anomenat *factor de fase*. En el cas del tractament de funcions reals, el factor de fase també és real. S'ha establert el conveni d'escollir-lo de tal manera que la integral del quadrat de la funció d'ona avaluada en tot l'espai de definició sigui la unitat. En aquest context es parla llavors de *funcions d'ona normalitzades*, les quals només queden indeterminades per un signe que ens és irrellevant. Les funcions d'ona (E.2) estan normalitzades i, en conseqüència, satisfan la relació (exercici 2):

$$\int_0^L |\psi_n(x)|^2 dx = 1 .$$

A la Gràfica E.1 hi ha representades les primeres funcions d'ona de la partícula en una caixa d'allargada $L=1$. Es pot observar com cada funció compleix amb les condicions de contorn. Alhora, en augmentar el número quàntic, la funció presenta cada vegada més nodes (punts on s'anul·la). És rellevant donar-se compte que l'energia dels estats augmenta de forma quadràtica amb n . Aquest fet també s'ha representat gràficament.

⁴ Els postulats de la Mecànica Quàntica exigeixen que la funció d'ona sigui contínua i derivable en tots els seus punts. A fora de la caixa s'assumeix que la funció d'ona local val zero (d'aquesta manera la densitat de probabilitat també val zero). Tot i això, per aquest sistema ideal (i, per tant, fictici) no es compleixen les condicions de derivabilitat de la funció d'ona en dos dels seus punts. En quins?



Gràfica 0.5.1. Primeres funcions d'ona de la partícula en una caixa d'allargada $L=1$. L'eix vertical és energètic.

El concepte de la caixa quàntica ens serà d'utilitat per a modelitzar els diversos estats translacionals que pot presentar una partícula en moviment. Les energies E_n són els valors permesos de la seva energia cinètica. El fet que l'energia cinètica estigui quantitzada pot sorprendre perquè a nivell macroscòpic la interpretem com una variable contínua. Uns càlculs senzills ens faran veure que, efectivament, a nivell macroscòpic no podem percebre dita quantització atès que la separació energètica entre dos estats amb nombres quàntics consecutius és menyspreable⁵ (exercici 3). Dita separació és tan petita que podem considerar-la un infinitesimal. Això permetrà tractar l'espectre energètic com un continu (veure apèndix D).

E.3 La caixa quàntica tridimensional

Una vegada coneixem les solucions pròpies de la caixa quàntica monodimensional, és immediat estendre els resultats a una caixa amb més dimensions. La caixa quàntica tridimensional ens servirà per modelitzar el comportament de les partícules (per exemple les que formen un gas considerat ideal) dins els recipients que les contenen.

L'operador hamiltonià d'una caixa quàntica tridimensional en forma de paral·lelepípede recte de dimensions $X \times Y \times Z$ és

⁵ El lector versat en la Teoria Quàntica haurà vist que aquí evitem fer referència al *principi d'incertesa de Heisenberg*. En altres seccions es farà el mateix.

$$\hat{H} = \hat{H}(x, y, z) = \frac{-\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right).$$

Una vegada es resol l'equació d'Schrödinger corresponent, es troba que les funcions pròpies depenen de tres nombres quàntics (n_x , n_y i n_z , un per a cada dimensió espacial). Aquestes funcions, una vegada normalitzades, tenen la forma següent:

$$\Psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \sqrt{\frac{8}{XYZ}} \sin \frac{n_x \pi x}{X} \sin \frac{n_y \pi y}{Y} \sin \frac{n_z \pi z}{Z} \quad (\text{E.4})$$

amb $n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots, \infty$

amb valors propis iguals a:

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{\hbar^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{X^2} + \frac{n_y^2}{Y^2} + \frac{n_z^2}{Z^2} \right) \quad ; \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

Cadascun del tres sumands que apareixen a l'expressió anterior es pot associar a una energia lligada a una dimensió espacial. A la Part II d'aquest text, fem referència a l'equació anterior utilitzant la notació següent:

$$E_{n_x n_y n_z} = \epsilon_n = \epsilon_{n_x}^{(x)} + \epsilon_{n_y}^{(y)} + \epsilon_{n_z}^{(z)},$$

on definim el vector de nombres quàntics $\mathbf{n}=(n_x, n_y, n_z)$ i l'expressió de cada terme que es suma a la dreta és la de l'energia associada a una caixa quàntica monodimensional.

En relació a l'exercici 1 d'aquest apèndix i als comentaris que s'han fet més amunt a la secció E.1, apreciem que l'operador de la caixa quàntica tridimensional és la suma de tres operadors independents, cadascun d'ells associat al d'una caixa monodimensional. És per això que la funció d'ona del sistema tridimensional és el producte de tres funcions d'ona corresponents a tres caixes quàntiques monodimensionals. També veiem com el valor propi és la suma dels valors propis de cada entitat monodimensional.

En fer variar els tres nombres quàntics de forma independent, la caixa quàntica tridimensional pot presentar degeneracions. El cas típic el trobem en considerar la caixa cúbica ($X=Y=Z$). A l'exercici 5 es proposa l'estudi d'aquestes degeneracions.

E.4 El rotor rígid

Tal i com és habitual en molts plantejaments teòrics, considerarem les molècules com a sòlids rígids. Així podrem modelitzar fàcilment els diversos estats energètics rotacionals que poden assolir. Tractarem el cas de les molècules diatòmiques. No podem recórrer a les solucions clàssiques de la rotació del sòlid rígid. Atesa la naturalesa quàntica de les molècules, caldrà resoldre l'equació d'Schrödinger del rotor microscòpic.

El model quàntic de rotor rígid consisteix en dues masses puntuals (m_1 i m_2) separades una distància fixa R . El sistema dona voltes sobre el seu centre de masses. Físicament es demostra que, en aquest cas, és equivalent resoldre l'equació d'Schrödinger associada a una única partícula puntual de *massa reduïda*

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

que gira entorn l'origen de coordenades i del qual n'està separat la mateixa distància R . La notació matemàtica escaient la trobarem en la utilització de les coordenades esfèriques. En aquest sistema de coordenades, l'operador hamiltonià del rotor s'escriu

$$\hat{H}(\theta, \phi) = \frac{-\hbar^2}{2I} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]$$

on I és el moment d'inèrcia del sistema: $I = \mu R^2$. Caldrà resoldre, doncs, l'equació d'Schrödinger diferencial següent:

$$\hat{H}(\theta, \phi) \psi(\theta, \phi) = E \psi(\theta, \phi).$$

Les funcions pròpies són els anomenats harmònics esfèrics. Es tracta d'unes funcions molt conegudes en matemàtiques:

$$\psi(\theta, \phi) = Y_J^M(\theta, \phi) = \left[\frac{(2J+1)(J-|M|)!}{4\pi(J+|M|)!} \right]^{\frac{1}{2}} P_J^{|M|}(\cos \theta) e^{iM\phi}.$$

Els termes $P_J^{|M|}(x)$ són els anomenats polinomis o funcions associades de Legendre⁶ (veure la Taula E.1). Els harmònics esfèrics depenen de dos números

⁶ Adrien-Marie Legendre (París, 1752-1833), matemàtic francès. Va treballar en teoria dels números i funcions elíptiques (*Traité des fonctions elliptiques et des intégrales eulériennes*, 1825-32). Les seves investigacions en geodèsia tingueren caràcter pràctic i d'aquesta manera

quàntics: J i M . El nombre J pren els valors $0, 1, 2, \dots, \infty$ mentre que, per cadascun d'ells, el nombre M assoleix un dels valors $-J, -J+1, \dots, J-1, J$. Així, per a cada nombre J es disposa de $2J+1$ valors de M .

Les dues variables de les que depenen els harmònics esfèrics són els angles θ i ϕ . El primer està definit a l'interval $\theta \in [0, \pi]$ i el segon a l'interval $\phi \in [0, 2\pi)$. A partir d'aquestes dues variables es poden especificar totes les direccions espacials (en tres dimensions) que es poden definir a partir d'un punt (el centre del sistema de coordenades esfèriques). Quan el valor de J és parell, l'harmònic esfèric és una funció simètrica respecte a aquest centre. Quan J pren valors senars la funció esdevé antisimètrica respecte al mateix punt.

Primeres funcions associades de Legendre				
	$ M =0$	$ M =1$	$ M =2$	$ M =3$
$J=0$	$P_0^0(x) = 1$			
$J=1$	$P_1^0(x) = x$	$P_1^1(x) = (1-x^2)^{\frac{1}{2}}$		
$J=2$	$P_2^0(x) = \frac{1}{2}(3x^2-1)$	$P_2^1(x) = 3x(1-x^2)^{\frac{1}{2}}$	$P_2^2(x) = 3(1-x^2)^{\frac{1}{2}}$	
$J=3$	$P_3^0(x) = \frac{1}{2}x(5x^2-3)$	$P_3^1(x) = \frac{3}{2}(5x^2-1)(1-x^2)^{\frac{1}{2}}$	$P_3^2(x) = 15x(1-x^2)$	$P_3^3(x) = 15(1-x^2)^{\frac{3}{2}}$

Taula E.1. Algunes de les funcions associades de Legendre.

Malgrat l'aparent complexitat que presenten les funcions pròpies del sistema rotor rígid, els valors propis corresponents tenen una expressió matemàtica senzilla:

$$E_J = \frac{\hbar^2}{2I} J(J+1) \quad ; \quad J = 0, 1, 2, \dots, \infty,$$

els quals es poden expressar en termes d'un paràmetre anomenat **constant rotacional**:

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi^2 I c}, \quad (\text{E.5})$$

essent c la velocitat de la llum. Aquí la constant rotacional s'ha expressat en unitats de números d'ona. En aquest cas, l'expressió de l'energia dels diferents nivells rotacionals també s'escriu

$$E_J = hc\bar{B}J(J+1). \quad (\text{E.6})$$

va servir patriòticament als governants de la Primera República i de l'època napoleònica. Legendre va ser el primer en establir la teoria dels ajustos per mínims quadrats.

Es pot apreciar que, malgrat que hi ha una quantització a través dels dos números J i M , només el primer apareix a l'expressió de l'energia. El que succeeix és que el valor E_J estableix un nivell que recull a $2J+1$ estats que estan degenerats. A cada nivell, els $2J+1$ valors que pren el nombre quàntic M són

$$M = M(J) = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J \quad \leftarrow \quad \forall J.$$

En conseqüència, cada nivell presenta una degeneració igual a $2J+1$. A la Figura E.3 hi ha representats els primers nivells rotacionals així com la seva estructura interna d'estats degenerats. Cada funció d'ona (la qual només caracteritza a un sol estat) depèn dels dos nombres quàntics alhora.

NIVELLS	ESTATS A CADA NIVELL							Degeneració	↑ E
	$M=-3$	$M=-2$	$M=-1$	$M=0$	$M=1$	$M=2$	$M=3$		
⋮				⋮				$(2J+1)$	
— $J=3$	—	—	—	—	—	—	—	7	
— $J=2$		—	—	—	—	—		5	
— $J=1$			—	—	—			3	
— $J=0$				—				1	

Figura E.3. Representació dels primers nivells i estats que es troben en resoldre quànticament el problema del rotor rígid. Cada segment del grup de la dreta representa un estat i, per tant, està associat a una funció d'ona, a un harmònic esfèric.

E.5 L'oscil·lador harmònic

L'oscil·lador harmònic és un dels models més simples que hi ha per descriure l'enllaç interatòmic. Quan se simula un enllaç químic es pot acceptar en primera aproximació que els dos àtoms enllaçats fan el paper de les dues masses i que la natura de l'enllaç (sobretot la seva capacitat d'unió atòmica i el seu comportament dinàmic) es descriu a través del model de l'oscil·lador. La modelització s'aplica directament a les molècules diatòmiques i es pot estendre formalment per descriure oscil·lacions conjuntes (concertades i sincronitzades) de diversos àtoms d'una molècula poliatòmica, són els anomenats **modos normals** de vibració.

Un oscil·lador harmònic està constituït per una massa m sotmesa a una força recuperadora proporcional a un desplaçament x , $F=-\kappa x$, la qual origina un potencial (anomenat harmònic) de la forma $V=\kappa x^2/2$. El model és apropiat per descriure la

dinàmica d'una massa unida a un suport rígid mitjançant una molla ideal (sense massa i que compleix exactament la llei de Hooke). La variable x és el desplaçament respecta a la posició d'equilibri. Es demostra que aquest model també permet descriure de forma equivalent les evolucions d'un sistema format per dues masses, m_1 i m_2 , unides per una molla. En aquest cas, fent un canvi de variables adequat, el problema global és separable en dos d'independents. Un està referit als moviments translacional i rotacional del sistema, els quals es descriuen a través dels models de la caixa tridimensional i del rotor quàntics, i l'altre està lligat a la descripció del moviment intern vibracional, que és el que ens interessa estudiar aquí. Es demostra que, en fer l'estudi d'aquest moviment intern, cal treballar amb una única massa que és la reduïda de les dues originals:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} .$$

L'equació d'Schrödinger associada al moviment vibracional intern s'escriu en funció d'aquesta massa reduïda:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} \kappa x^2 \right) \psi(x) = E \psi(x) .$$

Les funcions pròpies són

$$\psi_v(x) = N_v H_v \left(\alpha^{\frac{1}{2}} x \right) e^{-\frac{\alpha x^2}{2}} \quad ; \quad v = 0, 1, 2, \dots, \infty ,$$

on N_v és la constant de normalització:

$$N_v = \frac{1}{\sqrt{2^v v!}} \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} .$$

Les funcions $H_v(x)$ són els polinomis d'Hermite⁷ de grau v (veure la Taula E.2) i la constant α és

$$\alpha = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\kappa \mu} .$$

Els valors propis són

$$E_v = \hbar v \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad ; \quad v = 0, 1, 2, \dots, \infty , \quad (E.7)$$

essent v la freqüència d'oscil·lació:

⁷ Charles Hermite (Dieuze, Lorena, 1822 – París 1901), matemàtic francès. Treballà en el camp de les matemàtiques pures: les funcions el·líptiques i la teoria dels nombres. Va introduir les anomenades formes hermitiques (formes bilineals en els espais vectorials), va ser el primer en resoldre una equació quàntica i va provar el 1873 que el nombre e es transcendental.

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}.$$

Els polinomis d'Hermite

$$H_0(x) = 1$$

$$H_1(x) = 2x$$

$$H_2(x) = 4x^2 - 2$$

$$H_3(x) = 8x^3 - 12x$$

$$H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12$$

$$H_5(x) = 32x^5 - 160x^3 + 120x$$

$$H_6(x) = 64x^6 - 480x^4 + 720x^2 - 120$$

$$H_7(x) = 128x^7 - 1344x^5 + 3360x^3 - 1680x$$

⋮

Fórmula de Rodrigues: $H_v(x) = (-1)^v e^{x^2} \frac{d^v}{dx^v} e^{-x^2}$

Taula E.2. Els polinomis d'Hermite. Es pot apreciar com les potències de la variable x mantenen sempre la mateixa paritat, la qual es correspon amb la del número quàntic v . També hi ha una alternança del signe dels coeficients numèrics del polinomi.

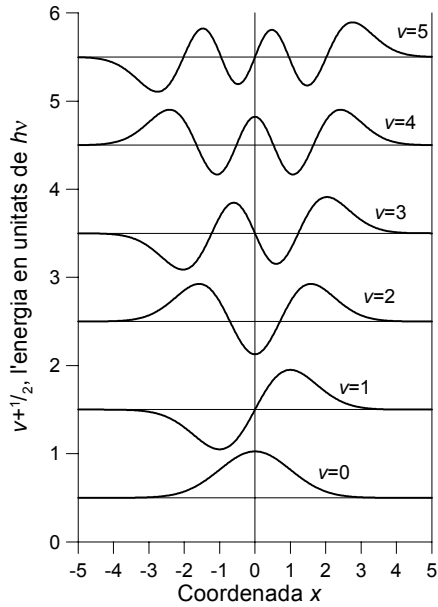
L'energia del sistema està quantitzada a través del nombre quàntic v . Atès que el sistema és monodimensional, l'espectre energètic no és degenerat. Apreciem a l'expressió de l'energia (E.7) que el menor valor d'energia vibracional possible no és zero sinó $h\nu/2$. A aquesta energia se l'anomena també **energia residual**. La vibració d'un enllaç molecular presenta aquesta energia fins i tot en el zero absolut de temperatures. Aquest concepte també és aplicable a les oscil·lacions que experimenten les partícules constituents d'un cristall.

Ja hem dit que tractarem els estats vibracionals moleculars emprant el model de l'oscil·lador harmònic. Nogensmenys, aquest model es pot millorar aplicant correccions anharmoniques al potencial que apareix al hamiltonià. Si bé aquestes correccions són molt més realistes respecte al comportament real d'un enllaç químic, i sobretot pel que respecta a les molècules diatòmiques, el tractament matemàtic es complica i no el considerarem en aquest text.

El model harmònic també ens serveix per analitzar alguns conceptes importants que sorgeixen en el desenvolupament de la teoria bàsica de la Termodinàmica Estadística. Per exemple, fem ús d'una propietat que presenta l'espectre d'energies de l'oscil·lador harmònic. Es tracta del fet que els diferents estats vibracionals

consecutius estan sempre equiespaiats una distància energètica fixa $h\nu$, tal i com s'infereix de l'expressió matemàtica de l'energia (E.7).

A la Gràfica E.2 es representen les primeres funcions d'ona d'un oscil·lador harmònic tal que $\alpha=1$. Es pot apreciar com cada funció és simètrica o antisimètrica respecta a l'origen de coordenades. L'escala vertical és energètica i es posa de manifest com els estats es troben equiespaiats energèticament.



Gràfica E.2. Primeres funcions d'ona d'un oscil·lador harmònic amb el paràmetre $\alpha=1$. L'eix vertical és energètic.

Exercicis de l'apèndix E

1. Considerar el hamiltonià \hat{H} d'un sistema quàntic que és una suma de hamiltonians $\hat{h}^{(k)}$, $\hat{H} = \sum_k \hat{h}^{(k)}$, on cada terme $\hat{h}^{(k)}$ depèn d'un conjunt propi de variables que són independents de tota la resta. Alhora, cadascun d'aquests hamiltonians satisfà la seva equació de funcions i valors propis: $\hat{h}^{(k)}\phi_{n_k}^{(k)} = \varepsilon_{n_k}^{(k)}\phi_{n_k}^{(k)}$, on cada funció pròpia k -èssima depèn del seu número quàntic n_k i de les mateixes variables en què es formula el hamiltonià k -èssim al que està associat. Demostrar que la funció pròpia del sistema és el producte de les funcions pròpies de cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ i que l'energia del sistema s'obté com a suma dels valors propis dels hamiltonians constituents: $\Psi = \prod_k \phi_{n_k}^{(k)}$ i $E = \sum_k \varepsilon_{n_k}^{(k)}$.

El plantejament de l'equació de valors i vectors propis és

$$E\Psi = \hat{H}\Psi = \left(\sum_k \hat{h}^{(k)} \right) \left(\prod_k \phi_{n_k}^{(k)} \right) = \sum_k \left(\hat{h}^{(k)} \prod_i \phi_{n_i}^{(i)} \right).$$

I en dependre cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ i llur conjunt de funcions pròpies, $\phi_{n_k}^{(k)}$, d'unes coordenades que els són exclusives, se satisfà

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi &= \sum_k \left\{ \left(\prod_{i < k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \left[\hat{h}^{(k)} \phi_{n_k}^{(k)} \right] \left(\prod_{i > k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\} \\ &= \sum_k \left\{ \left(\prod_{i < k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \left[\varepsilon_{n_k}^{(k)} \phi_{n_k}^{(k)} \right] \left(\prod_{i > k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\}, \end{aligned}$$

on també s'ha tret profit del fet que cada hamiltonià $\hat{h}^{(k)}$ compleix amb la seva equació secular. Atès que el valor propi $\varepsilon_{n_k}^{(k)}$ és un escalar, se segueix amb que

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi &= \sum_k \left\{ \varepsilon_{n_k}^{(k)} \left(\prod_{i < k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \phi_{n_k}^{(k)} \left(\prod_{i > k} \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\} = \sum_k \left\{ \varepsilon_{n_k}^{(k)} \left(\prod_i \phi_{n_i}^{(i)} \right) \right\} \\ &= \sum_k \left(\varepsilon_{n_k}^{(k)} \Psi \right),\end{aligned}$$

llavors,

$$\hat{H}\Psi = \left(\sum_k \varepsilon_{n_k}^{(k)} \right) \Psi = E\Psi$$

i així es comprova que, efectivament, el productori de funcions és la funció pròpia i que, alhora, el valor propi associat és el sumatori dels valors propis $\varepsilon_{n_k}^{(k)}$.

2. Comprovar que les funcions i valors propis de la caixa quàntica monodimensional compleixen l'equació d'Schrödinger de la que provenen. Demostrar que les funcions donades a (E.2) estan normalitzades. Es coneix el resultat de integral següent:

$$\int_0^\pi \sin^2(nx) dx = \frac{\pi}{2}.$$

Per tal de demostrar el compliment de l'equació d'Schrödinger, començarem plantejant quant val el producte del hamiltonià (E.1) per la funció (E.2):

$$\hat{H}\psi_n(x) = \left(\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \right) = -\sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \left(\sin \frac{n\pi x}{L} \right)}{dx^2},$$

d'on

$$\hat{H}\psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \sin \frac{n\pi x}{L}.$$

Reorganitzant i identificant termes, comprovem que la funció considerada és funció pròpia de l'operador hamiltonià:

$$\hat{H}\psi_n(x) = \left(\frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \right) \left(\sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \right) = \left(\frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2} \right) \psi_n(x) = E_n \psi_n(x).$$

De passada, hem deduït quin és el valor propi associat a cada funció pròpia.

Pel que respecta a la normalització de les funcions d'ona, cal comprovar que la següent integral val 1:

$$\int_0^L |\Psi_n(x)|^2 dx = \frac{2}{L} \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx .$$

Fent el canvi de variable $y=\pi x/L$, llavors $dy=\pi dx/L$ i la integral esdevé

$$\frac{2}{L} \frac{L}{\pi} \int_0^\pi \sin^2(ny) dy = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi \sin^2(ny) dy .$$

on s'ha canviat un límit d'integració i s'han fet les simplificacions escaients. Obtenim el resultat desitjat aplicant la integral de l'enunciat

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\pi \sin^2(ny) dy = \frac{2}{\pi} \frac{\pi}{2} = 1 .$$

3. Considerar el gas He confinat en un recipient monodimensional d'1m d'allargada a 25°C. Sabent que, per aquest grau de llibertat, l'energia cinètica mitjana per molècula és de $kT/2$, on k és la constant de Boltzmann (veure la taula de constants al principi d'aquest llibre), calcular:

- El nombre quàntic translacional aproximat n que té associat un àtom d'heli en aquestes condicions.
- La separació energètica entre dos estats quàntics translacionals propers.

- Igualem l'energia cinètica de l'àtom, E_c , a l'energia de l'estat quàntic translacional que està ocupant. Llavors:

$$E_c = E_n = \varepsilon_n^{(x)} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

d'on

$$n = \frac{2L}{h} \sqrt{2mE_c} = \frac{2L}{h} \sqrt{mkT}$$

on ja hem substituït el valor de l'energia cinètica mitjana d'un àtom. Obtenim el valor numèric aproximat de $n=5 \cdot 10^{11}$ i així comprovem que, per a sistemes reals, quan intervenen magnituds macroscòpiques, els nombres quàntics translacionals són molt grans.

- A partir de l'expressió per a l'energia de l'estat n -èssim (E.3), podem obtenir fàcilment la separació entre dos estats amb nombres quàntics consecutius:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = \left[(n+1)^2 - n^2 \right] \frac{h^2}{8mL^2} = (2n+1) \frac{h^2}{8mL^2} .$$

Emprant les dades numèriques d'aquest mateix problema s'obté que la separació energètica és molt petita, indetectable experimentalment:

$$\Delta E = (2n+1) \cdot 8.3 \cdot 10^{-45} \text{ J} \approx (10 \cdot 10^{11}) \cdot (8.3 \cdot 10^{-45}) \text{ J} = 8.3 \cdot 10^{-33} \text{ J} .$$

4. Deducir quines són les funcions i els valors propis de la caixa quàntica bidimensional. Fer-ho aplicant el resultat del problema 1 o bé heurísticament per analogia amb les solucions de les caixes quàntiques monodimensional i tridimensional.

Pel cas de la caixa en dos dimensions (d'amplades X i Y), les funcions pròpies tindran la forma

$$\Psi_{n_x, n_y}(x, y) = \frac{2}{\sqrt{XY}} \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{b} \quad ; \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots, \infty$$

on s'ha considerat que el número 8 que apareixia dins l'arrel a l'equació (E.4) era 2^3 i que ara s'ha transformat en un 2^2 . En general, aquest nombre és 2 elevat a les dimensions espacials del problema (recordar el que s'ha dit en el text en relació al problema 1 i al fet que les funcions d'ona es multipliquen entre elles). Les energies dels diferents estats depenen de dos números quàntics, n_x i n_y , i vénen donades per l'expressió

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{X^2} + \frac{n_y^2}{Y^2} \right) \quad ; \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

5. Estudiar la degeneració d'estats en els models de les caixes quàntiques quadrada i cúbica.

L'expressió de l'energia de la caixa quàntica bidimensional que s'acaba de veure en el problema anterior posa de manifest que, per exemple, hi ha degeneració d'estats quan $X=Y$. En aquest cas, l'energia dels diferents estats ve donada per l'expressió

$$E_{n_x, n_y} = \frac{h^2}{8mX^2} (n_x^2 + n_y^2) \quad ; \quad n_x, n_y = 1, 2, 3, \dots, \infty .$$

Així doncs, el primer cas de degeneració el trobem quan els dos nombres quàntics prenen els valors 1 i 2: l'energia que s'obté quan es satisfan els valors

$n_x=1$ i $n_y=2$ és la mateixa que la obtinguda quan $n_x=2$ i $n_y=1$. Aquestes dues possibilitats caracteritzen dos estats que formen un nivell doblement degenerat i es parla de *degeneració no accidental*. Es disposa de degeneració en tots els casos en els que la suma dels quadrats dels nombres quàntics, $n_x^2+n_y^2$, es pot obtenir de més d'una manera.

Estats per a cada nivell.		Energia	Degeneració
Conjunts de valors (n_x, n_y)			
26	62	40	2
16	61	37	2
35	53	34	2
	44	32	1
25	52	29	2
15	51	26	2
34	43	25	2
24	42	20	2
	33	18	1
14	41	17	2
23	32	13	2
13	31	10	2
	22	8	1
12	21	5	2
	11	2	1

Taula E.3. Degeneració dels primers nivells de la caixa quàntica bidimensional quadrada. L'energia de cada estat es dona en unitats de $h^2/8mX^2$ especificant el valor de l'enter $n_x^2+n_y^2$. Cada parella de nombres quàntics (n_x, n_y) es dona amb el format $n_x n_y$.

La Taula E.3 llista els primers casos de degeneració d'aquest sistema. Els diferents estats es mostren especificant els nombres quàntics (n_x, n_y) . L'energia es dona en unitats de $h^2/8mX^2$ especificant el valor de l'enter $n_x^2+n_y^2$.

Quelcom semblant li ocorre al model de la caixa quàntica cúbica ($X=Y=Z$). A la Taula E.4 es mostra quina és la degeneració dels primers nivells energètics d'aquest sistema. Els diferents estats s'indiquen especificant els nombres quàntics $\mathbf{n}=(n_x, n_y, n_z)$. L'energia es dona en unitats de $h^2/8mX^3$ especificant el valor de $n_x^2+n_y^2+n_z^2$.

Tant en el cas de la caixa quàntica quadrada com la cúbica, no hi ha una fórmula matemàtica general que ens digui quina és la degeneració de cada nivell. En ambdós casos, però, els nombres de degeneració segueixen la pauta general d'anar creixent a mesura que augmenten els valors numèrics dels nombres quàntics. Les pautes de creixement respectives segueixen la de les funcions $n_x^2+n_y^2$; $(n_x^2+n_y^2+n_z^2)^{3/2}$, respectivament.

Els mateixos conceptes són aplicables als espectres energètics d'altres caixes no tant simètriques però que també presenten degeneració.

Estats per a cada nivell. Conjunts de valors (n_x, n_y, n_z)	Energia	Degeneració
116 161 235 253 325 352 523 532 611	38	9
244 424 442	36	3
135 153 315 351 513 531	35	6
334 343 433	34	3
144 225 252 414 441 522	33	6
125 152 215 251 512 521	30	6
234 243 324 342 423 432	29	6
115 151 333 511	27	4
134 143 314 341 413 431	26	6
224 242 422	24	3
233 323 332	22	3
124 142 214 241 412 421	21	6
133 313 331	19	3
114 141 411	18	3
223 232 322	17	3
123 132 213 231 312 321	14	6
222	12	1
113 131 311	11	3
122 212 221	9	3
112 121 211	6	3
111	3	1

Taula E.4. Degeneració dels primers nivells de la caixa quàntica tridimensional cúbica. L'energia de cada estat és donada en unitats de $h^2/8mX^3$ especificant el valor de $n_x^2+n_y^2+n_z^2$. Cada terna de nombres quàntics (n_x, n_y, n_z) es dona amb el format $n_x n_y n_z$.

Apèndix F. Conceptes bàsics d'Espectroscòpia

S'ha comentat a la secció anterior que en Termodinàmica Estadística no interessa tant la funció d'ona dels sistemes quàntics com el valor de l'energia de cada estat. És més, veurem que moltes vegades el coneixement en termes absoluts del valor de l'energia no ens és necessari perquè en farem prou sabent quines són les *diferències* energètiques que hi ha entre nivells. En termes pràctics això es tradueix en el fet que només cal conèixer el valor de l'energia de cada nivell referida a un zero arbitrari. Normalment, aquest origen serà l'estat quàntic de més baixa energia, l'anomenat **estat fonamental** o **estat basal** del sistema estudiat.

Aquests requisits estableixen una correspondència entre les dades numèriques que cal conèixer en Termodinàmica Estadística i les que s'obtenen per mitjà de tècniques espectroscòpiques. Precisament, i a través de l'aproximació de la **partició de l'energia**, l'espectroscòpia molecular permet trobar experimentalment quines són les separacions energètiques que hi ha entre els diferents estats quàntics. A continuació veurem el tractament clàssic i simplificat dels dos tipus bàsics d'espectroscòpia química: la rotacional i la vibracional¹.

De forma respectiva, en els dos tipus d'espectroscòpia que estudiarem es determinen les separacions energètiques entre els estats rotacionals i vibracionals moleculars. El que es fa en aquests experiments és provocar artificialment la transició del sistema des d'un estat a un altre. En el cas de l'espectroscòpia d'absorció això s'aconsegueix fent incidir sobre les molècules sotmeses a estudi una radiació electromagnètica i de tal manera que es fa un escombrat en un determinat rang de freqüències. Per a cert conjunt de freqüències discretes (energies dels fotons de la radiació), la molècula és susceptible de prendre dita energia i passar a ocupar un altre estat quàntic situat en un nivell energètic superior. Aquesta transició està representada esquemàticament a la Figura F.1. A la figura, el salt energètic ΔE (la diferència de les energies E_1 i E_2 corresponents a cada estat) es fa igual al valor $h\nu$, essent ν la freqüència del raig que ha provocat la transició. Així doncs, la molècula ha absorbit un fotó d'energia $\Delta E = E_2 - E_1$, la qual ha estat emprada per passar a un estat energètic superior.

L'aparell emprat per generar la radiació lluminosa que incideix sobre les molècules i per detectar i registrar posteriorment quines energies són absorbides per elles s'anomena *espectròmetre*. Aquest aparell retorna a l'usuari un registre que consisteix en una colla de senyals (pics o bandes). Cadascun d'ells està associat a un valor energètic discret que es correspon amb un increment d'energia i, per tant, amb la transició d'un estat quàntic a un altre. El coneixement de totes aquestes

¹ Pel que respecta a l'espectroscòpia electrònica, no es disposa de gaire models estàndard i generals que es pugin aplicar de manera sistemàtica. És per això que no la tractem en aquesta secció.

separacions energètiques permeten inferir l'estructura dels estats quàntics de cada molècula. De fet, aquesta informació es pot considerar una mena d'empremta dactilar molecular. Aquest fet és el que permet aplicar les tècniques espectroscòpiques a l'anàlisi química.

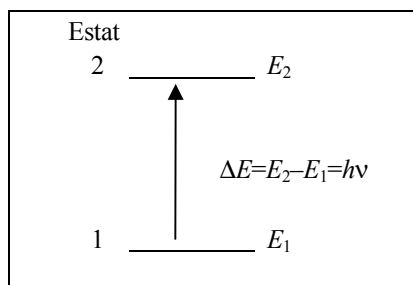


Figura F.1. Esquema d'una transició espectroscòpia entre dos estats o nivells quàntics. Es representa una absorció.

No totes les transicions entre estats estan permeses. Només són vàlides (i només es manifesten a la naturalesa i es registren en els espectròmetres) les que compleixen les anomenades *regles de selecció*: en espectroscòpia vibracional i rotacional els estats quàntics involucrats en la transició energètica han de ser consecutius². A la representació de la gràfica de la Figura F.1 s'ha tingut en compte això en no representar estats energètics intermedis entre els dos involucrats en la transició.

En espectroscòpia rotacional i vibracional es poden establir models matemàtics teòrics que s'ajustin a les dades experimentals. Ens referim a models que permeten predir quins seràn els senyals enregistrats per l'espectròmetre i que són propis de cada molècula. Una vegada es comprova la validesa d'aquests models, es poden deduir tant teòricament com experimentalment tota una colla de paràmetres moleculars molt útils. Per exemple, es pot determinar la geometria molecular, les constants rotacionals, les freqüències de vibració dels modes normals o, en una molècula diatòmica, el grau de fortlesa de l'enllaç. Veurem més endavant que els paràmetres moleculars que es poden obtenir a partir dels espectres són emprats en els càlculs propis de la Termodinàmica Estadística.

² Ens referim al fet que aquí no considerem l'*espectroscòpia Raman*, la qual es basa en un fenomen físic peculiar que involucra regles de selecció específiques. Sir Chandrasekhara Venkata Raman va rebre el premi Nobel de física el 1930 pel seus estudis en relació a la dispersió de la llum i pel descobriment de l'efecte que ara du el seu nom.

F.1 Espectroscòpia rotacional

Considerem el cas de les molècules lineals. Per aquestes, la separació energètica entre dos nivells rotacionals (veure la Figura F.1) amb nombres quàntics J i J' la podem calcular restant dues expressions com la (E.6):

$$\Delta E_{rot} = hc\bar{B}[J'(J'+1) - J(J+1)],$$

on s'ha considerat formalment que, en relació a la transició espectroscòpica, J' indica el nivell quàntic d'arribada i J el de partida. Pel cas de l'obtenció dels espectres d'absorció se satisfà que $J' > J$.

La regla de selecció rotacional (no Raman) força que els nombres quàntics J' i J només poden diferir en una sola unitat. En les absorcions es compleix, doncs, que $J' = J + 1$ i el salt energètic que es provoca té associada una energia igual a

$$\Delta E_{rot} = hc\bar{B}[(J+1)(J+2) - J(J+1)] = 2hc\bar{B}(J+1).$$

Aquests increments energètics són petits (de l'ordre d'unes poques calories per mol) i la radiació que és absorbida per part de les molècules és de baixa freqüència i està ubicada a la zona de les ones microones. És per això que a l'espectroscòpia rotacional també se l'anomena espectroscòpia de microones.

Per aquest cas tan simplificat que estem tractant, es pot demostrar fàcilment que les separacions entre dues bandes consecutives registrades a l'espectre rotacional són constants:

$$\Delta(\Delta E_{rot}) = 2hc\bar{B}.$$

Aquesta característica permet trobar ràpidament el valor de la constant rotacional (E.5) associada a la molècula lineal. En estar aquesta constant relacionada amb el moment d'inèrcia molecular, el seu coneixement permet calcular paràmetres físics geomètrics com són les distàncies d'enllaç en molècules diatòmiques o, en general, distàncies i angles d'enllaç.

En els espectres rotacionals experimentals de les molècules diatòmiques, la separació entre bandes no es manté exactament constant. Això és degut al fet que les molècules no són ni es comporten realment com un rotor rígid. En espectroscòpia es consideren diverses correccions no lineals a l'expressió de l'energia (E.6). En aquests tipus de tractaments més sofisticats, els resultats teòrics i experimentals s'acaben ajustant molt bé.

F.2 Espectroscòpia vibracional

En una molècula poliatòmica, el seu moviment vibracional es pot descomposar, de forma aproximada, com a superposició de moviments elementals anomenats *modes normals* de vibració. En general, cada mode normal involucra el moviment oscil·latori de tots els àtoms de la molècula i presenta varis estats energètics quantificats. En cadascun d'aquests estats, el mode normal està caracteritzat per una sola freqüència ν , en conseqüència, tots els àtoms es mouen oscil·lant en fase a aquella freqüència, però amb amplituds diferents en funció de les seves masses. Denotarem l'energia d'un estat d'un mode normal com ϵ_m .

Una molècula poliatòmica de n àtoms³ presenta $K=3n-5$ o $K=3n-6$ modes normals de vibració en funció de si és lineal o no, respectivament. Per exemple, en el cas de la molècula lineal de CO_2 es disposa de $K=4$ modes normals mentre que, en considerar l'aigua, atès que és una molècula no lineal de 3 àtoms, aquesta presenta $K=3$ modes normals de vibració. Un cas particular digne d'estudi és el de les molècules diatòmiques: per aquestes $n=2$ i hi ha un sol mode normal de vibració, el qual es correspon amb successius estiraments arronsaments de l'enllaç molecular.

En espectroscòpia vibracional es determinen les separacions energètiques entre els diferents estats vibracionals moleculars. Formalment, el que es descriu és el comportament individual de cada mode normal. Això és així perquè, en una primera aproximació, es considera que els diferents modes normals són independents i, en conseqüència, l'energia vibracional total d'una molècula pluriatòmica serà la suma de les energies de cadascun dels modes normals que presenti:

$$E_{vib} = \sum_{m=1}^K \epsilon_m .$$

Cada mode normal es pot associar (formalment o realment) a la vibració d'una molècula diatòmica. És per això que el mode normal es pot descriure quànticament a través del model de l'oscil·lador harmònic. De forma aproximada, l'energia de cada estat de l'oscil·lador ve donada per l'expressió (E.7). Cal tenir present que, a la fórmula, la freqüència ν és la pròpia d'oscil·lació del mode (o, en el cas de la molècula diatòmica, de l'enllaç). En aquesta secció denotem la freqüència de cada mode normal com ν_m i així escrivim l'energia d'un mode normal com

$$\epsilon_m = h\nu_m \left(\nu_m + \frac{1}{2} \right) \quad ; \quad \nu_m = 0, 1, 2, \dots$$

on ν_m és el nombre quàntic vibracional del mode normal m -èssim. En aquest context, l'expressió de l'energia total vibracional molecular serà:

³ En aquest text, el símbol n s'ha fet servir per denotar el número de mols. Tot i això, el significat que se li atribueix aquí i en altres llocs molt localitzats del text no crea confusió, atès el context específic on apareix.

$$E_{vib} = E_{vib}(v_1, v_2, \dots, v_K) = h \sum_{m=1}^K v_m \left(v_m + \frac{1}{2} \right).$$

S'entén a l'expressió anterior que un estat molecular vibracional ve definit pel conjunt de valors numèrics que prenen els diferents nombres quàntics de cada mode normal. És per això que, en general, es pot denotar quin és l'estat quàntic vibracional especificant aquests nombres de la forma $v_1 v_2 \dots v_K$, tal i com es fa a l'exercici 2.

La regla de selecció de les transicions vibracionals ens indica que, pel cas de les absorcions espectroscòpiques, si el nombre quàntic del nivell de partida és v , el del nivell d'arribada ha de ser $v+1$. Així la transició permesa involucra una energia aproximadament igual a

$$\Delta E_{vib} = h\nu_m,$$

essent m el mode normal que s'ha activat espectroscòpicament.

Si la relació anterior es complís exactament, tots els senyals detectats per l'espectròmetre i associats a un mateix mode normal apareixerien sempre allà mateix. En aquest cas l'espectròmetre retornaria a l'usuari un senyal únic per a cada mode normal (la qual cosa es tradueix, en el cas d'una molècula diatòmica, en una sola banda). En realitat això no és així perquè un mode normal molecular presenta força desviacions respecte al comportament d'un oscil·lador harmònic ideal. En espectroscòpia es treballa amb expressions associades a oscil·ladors harmònics modificats amb potencials anharmònics. No és l'objectiu d'aquest llibre comentar quins tipus de correccions es prenen en consideració. Per altra banda, els registres dels espectres vibracionals es compliquen respecte els rotacionals. Això és així perquè, en la transició d'un estat vibracional a un altre, alhora també es fa un canvi en la natura dels estats rotacionals de partida i arribada (generalment els estats quàntics inicial i final presenten nombres quàntics rotacionals diferents). És per això que es diu que les transicions vibracionals estan acoblades amb les rotacionals i es parla de transicions roto-vibracionals o d'espectroscòpia roto-vibracional.

Ens quedarem amb la idea que les transicions vibracionals involucren canvis energètics associats a una freqüència ν_m pròpia de cada mode normal molecular. Aquesta freqüència s'ubica normalment a la zona dels infrarojos, on les energies de les radiacions són de l'ordre de les quilocalories per mol. És per això que aquest tipus d'espectres també s'anomenen espectres d'infrarojo.

Les energies involucrades en les transicions electròniques cauen a la regió de les radiacions visibles o ultraviolades i no les estudiarem aquí.

Exercicis de l'apèndix F

1. La constant rotacional de la molècula de CO és de 1.92 cm^{-1} . Indica quina és l'energia dels 6 primers nivells rotacional així com l'ordre de la freqüència de la radiació que és capaç de provocar transicions entre els nivells més baixos. A quina regió de l'espectre electromagnètic es troba l'esmentada radiació? Es poden consultar les dades de la Taula F.1.

Zona de l'espectre	Freqüència (/10 ¹⁴ Hz)	Longitud d'ona (nm)	Energia per fotó (/10 ⁻¹⁹ J)	
Raigs X i γ	10 ³ i per sobre	3 i per sota	660 i per sobre	
Ultraviolat	10	300	6.6	
Visible	Lila	7.1	420	4.7
	Blau	6.4	470	4.2
	Verd	5.7	530	3.7
	Groc	5.2	580	3.4
	Taronja	4.8	620	3.2
	Vermell	4.3	700	2.8
Infraroig	3.0	1000	1.9	
Microones i ones de radio	0.003 i per sota	10 ⁶ i per sobre	0.002 i per sota	

Taula F.1. Característiques associades a les diverses zones en què es divideix l'espectre electromagnètic. Els valors numèrics que es donen són aproximats. Les zones que van des del lila al vermell constitueixen la regió del visible.

La constant rotacional és de

$$\bar{B} = \frac{1.92}{\text{cm}} \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} = 192 \text{ m}^{-1}$$

en el Sistema Internacional. Segons les equacions del text, l'energia de cada nivell és múltiple de la quantitat $hc\bar{B}$ que, en aquest cas és igual a $3.8166 \cdot 10^{-23} \text{ J}$. La Taula F.2 mostra quines són les energies dels 6 primers nivells rotacionals.

Atesa la regla de selecció, les transicions permeses són les que involucren el canvi en una unitat en el nombre quàntic J . En el cas de les absorcions, la primera transició és la que va des de l'estat amb nombre quàntic $J=0$ (l'estat fonamental) a $J=1$. Els espectroscopistes ho indiquen escrivint $1\leftarrow 0$. Aquesta transició és la que involucra l'increment d'energia més petit. Segueixen les transicions $2\leftarrow 1$, $3\leftarrow 2$, $4\leftarrow 3$, etc.

Nombre quàntic J	Factor $J(J+1)$	Energia $/10^{-23}$ J	Degeneració de cada nivell: $2J+1$
5	30	114.	11
4	20	76.3	9
3	12	45.8	7
2	6	22.9	5
1	2	7.63	3
0	0	0	1

Taula F.2. Energies dels 6 primers nivells rotacionals de la molècula de CO.

A la Taula F.2 s'aprecia que aquests salts energètics són de l'ordre de $20 \cdot 10^{23}$ J = $0.002 \cdot 10^{-19}$ J, o de $3 \cdot 10^{11}$ Hz = $0.003 \cdot 10^{14}$ Hz. Ateses les dades de la Taula F.1, les radiacions que tenen aquesta energia per fotó són les de la regió de les ones microones.

2. La molècula d'aigua té 3 modes normals de vibració. Les freqüències característiques de cada mode són $\nu_1=1595$ cm⁻¹, $\nu_2=3652$ cm⁻¹ i $\nu_3=3756$ cm⁻¹. Contesta:

- Quina és l'energia vibracional mínima que pot assolir la molècula d'aigua?
 - Quina energia tindrà la molècula en el primer estat vibracional excitat?
 - Quina és la freqüència de la radiació que és capaç de provocar la transició des de l'estat basal vibracional al primer excitat?
 - A quina regió de l'espectre electromagnètic es troba aquesta radiació?
- a) Cada mode normal té una energia igual a $\epsilon_m = h\nu_m(v_m + 1/2)$. El valor mínim s'obté quan el nombre quàntic v_m és zero. Aquesta energia mínima és, doncs, igual a $\epsilon_m = 1/2 h\nu_m$ (veure la Taula F.3). Atès que els modes normals es consideren desacoblats i independents, l'energia vibracional mínima de la molècula serà la suma de les energies més baixes provinents de cadascun d'ells. En aquest exemple, aquesta suma és igual a $8.948 \cdot 10^{-20}$ J per molècula.

	Mode normal		
	1	2	3
Nombre d'ones / m ⁻¹	159500	365200	375600
Freqüència ν_i / 10 ¹³ Hz	4.785	10.96	11.27
Energia / 10 ⁻²⁰ J molècula ⁻¹	1.585	3.63	3.733
Energia / kJmol ⁻¹	9.546	21.86	22.48
Energia / kcalmol ⁻¹	2.284	5.229	5.378

Taula F.3. Algunes característiques numèriques dels modes normals de la molècula d'aigua. Les dades fan referència a la de l'estat vibracional més baix de cada mode normal i , les quals es calculen com $\epsilon_i = \frac{1}{2}h\nu_i$, ($i=1,2,3$).

- b) L'estat vibracional molecular es denota especificant els tres nombres quàntics relatius a l'estat de cada mode normal i emprant la nomenclatura $\nu_1\nu_2\nu_3$. Per exemple, l'estat vibracional de mínima energia és l'estat 000. Així doncs, i segons el resultat anterior, l'energia de l'estat vibracional basal és igual a $E_{000} = 8.948 \cdot 10^{-20}$ J/molècula. En general, l'energia de l'estat vibracional $\nu_1\nu_2\nu_3$ de l'aigua o d'una molècula amb tres modes normals es calcula com

$$E_{\nu_1\nu_2\nu_3} = h \sum_{m=1}^3 \nu_m \left(\nu_m + \frac{1}{2} \right)$$

El primer estat vibracional excitat serà el que tingui menor energia dels estats 100, 010 i 001 (aquests tres casos es corresponen amb les situacions en les que dos modes normals es troben a l'estat basal i l'altre en el primer estat excitat corresponent). En ser el nombre d'ones més baix el del primer mode normal, el primer estat excitat és el 100. Aquest té una energia igual a

$$\begin{aligned} E_{100} &= h\nu_1(1+\frac{1}{2}) + \epsilon_2 + \epsilon_3 = h\nu_1 + \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = h\nu_1 + E_{000} \\ &= 3.171 \cdot 10^{-20} + 8.948 \cdot 10^{-20} \text{ J/molècula} = 1.212 \cdot 10^{-19} \text{ J/molècula.} \end{aligned}$$

- c) La separació energètica entre l'estat basal i el primer excitat ve donat pel terme $E_{100} - E_{000} = h\nu_1$. La freqüència escaient de la radiació que pot provocar aquest canvi energètic ha de ser precisament de $\nu_1 = 1595 \text{ cm}^{-1} = 4.785 \cdot 10^{13} \text{ Hz}$

- d) Segons el resultat anterior, la separació energètica que hi ha entre l'estat basal i el primer excitat és de

$$E_{100} - E_{000} = h\nu_1 = 3.171 \cdot 10^{-20} \text{ J/partícula,}$$

la qual equival a unes 4.5 kcal/mol. Segons les dades de la Taula F.1, la radiació que és capaç de provocar la transició 100←000 es troba a la regió dels infrarojos.

Apèndix G. Diferencials totals

Considerem una funció f de dues variables, $f(x,y)$, que es pot expressar en forma diferencial d'ordre 1 a través de la seva variació infinitesimal δf :

$$\delta f = u(x,y) dx + v(x,y) dy.$$

Es diu que la variació infinitesimal δf de la funció f és una forma diferencial exacta, df , quan es compleix la relació de reciprocitat d'Euler d'identitat de les derivades creuades:

$$\delta f = df \quad \Leftrightarrow \quad \left(\frac{\partial u(x,y)}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial v(x,y)}{\partial x} \right)_y.$$

El que s'acaba de dir és equivalent al teorema de Schwarz de la igualtat entre les segones derivades creuades, atès que les funcions u i v coincideixen amb les derivades parcials de f :

$$u(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y; \quad v(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x,$$

es pot escriure

$$\left(\frac{\partial u(x,y)}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left(\frac{\partial v(x,y)}{\partial x} \right)_y.$$

Així, el diferencial total de la funció $f(x,y)$ es pot expressar com

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy.$$

En general, el diferencial total d'una funció de r variables i derivable en tots els seus punts, $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$, es calcula com

$$df = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i. \quad (\text{G.1})$$

N'és un cas particular el d'una funció d'una sola variable, $g(x)$. El seu diferencial total s'escriu $dg=g'dx$, essent el terme

$$g' = \left(\frac{\partial g}{\partial x} \right) = \left(\frac{dg}{dx} \right).$$

En el text, aplicarem aquesta darrera expressió a funcions com $g(x)=1/x$ o bé $g(x)=\ln x$.
En conseqüència, utilitzarem notacions com les que segueixen:

$$d\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{-1}{x^2} dx \quad \text{o bé} \quad d(\ln x) = \frac{1}{x} dx.$$

Exercici de l'apèndix G

1. Indicar quin és el diferencial total de la funció $f(x,y,z)=x^2yz-\sin(xyz)-\ln z$, definida quan $z>0$.

El resultat s'obté per aplicació de la relació (G.1):

$$df = \sum_{i=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right) dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right) dx_2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_3} \right) dx_3$$

Identificant les variables $x_1=x$, $x_2=y$ i $x_3=z$, obtenim

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right) dz .$$

Atès que

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2xyz - yz \cos(xyz) - 0, \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 z - xz \cos(xyz)$$

i

$$\frac{\partial f}{\partial z} = x^2 y - xy \cos(xyz) - \frac{1}{z},$$

llavors,

$$df = [2xyz - yz \cos(xyz)] dx + [x^2 z - xz \cos(xyz)] dy + \left[x^2 y - xy \cos(xyz) - \frac{1}{z} \right] dz .$$

Apèndix H. Termodinàmica de l'equilibri

En aquesta secció es fa un repàs dels principals conceptes de la disciplina de la Termodinàmica de l'Equilibri fenomenològica. Al llarg de tot el text, per referir-nos-hi emprarem la nomenclatura Termodinàmica de l'Equilibri o Termodinàmica Clàssica. Al final d'aquesta secció, en els apartats 4 i 5, es desenvolupa amb detall el concepte del potencial químic. El contingut d'aquesta secció és fa rellevant en tot el text, especialment a la secció III.12.

H.1 Definicions

Un *sistema termodinàmic* és una part macroscòpica de l'*Univers* (el tot) que es troba separat d'altres parts anomenades *medi* a través de les *parets* (reals o imaginàries). L'*Univers* també és, per ell mateix, un sistema termodinàmic perquè es considera part de sí mateix.

Hi ha diversos tipus de parets en funció de les característiques termodinàmiques que presenten:

Respecte el pas de matèria la paret pot ser:

- *impermeable*: que no deixa passar matèria.
- *semipermeable*: que només deixa passar un determinat tipus de matèria.
- *permeable*: que deixa passar matèria.

Respecte al canvi de volum del sistema la paret pot ser:

- *rígida*: el volum del sistema queda fixat i és inamovible.
- *mòbil*: permet les variacions de volum del medi provocant generalment variacions en la pressió del sistema o del mateix medi. Això possibilita que sobre el sistema termodinàmic es pugui aplicar treball mecànic o que el sistema el pugui desenvolupar.

Respecte a altres interaccions la paret pot ser:

- *adiabàtica*: impedeix altres tipus d'interacció, generalment el bescanvi d'energia en forma de calor o les variacions de temperatura.
- *diatèrmica* o *diatermana*: no adiabàtica.

Els sistemes termodinàmics es poden classificar en funció del tipus de parets que els limiten en:

- *aïllats* o *isolats*: les parets són impermeables, rígides i adiabàtiques. Per tant, es tracta de sistemes termodinàmics que mantenen fixa la quantitat de matèria, no admeten que se'ls apliqui treball mecànic, no el desenvolupen i tampoc admeten

bescanvis de calor amb altres sistemes. L'Univers és l'exemple ideal de sistema termodinàmic aïllat.

- *tancats*: les parets són impermeables, mòbils i diatèrmiques. En relació a les restriccions del punt anterior, aquests sistemes només conserven la propietat de mantenir fixa la seva quantitat de matèria.
- *oberts*: quan les parets són permeables.

Les magnituds macroscòpiques observables i utilitzades per descriure el sistema s'anomenen *magnituds d'estat* o *variables d'estat*. Principalment n'hi ha de dos tipus¹:

- *extensives*: són aquelles que permeten obtenir el valor de la magnitud associada a tot el sistema a través de la suma de les seves parts (físicament reals o imaginàries). En són exemples el volum, la quantitat de matèria, l'energia interna, la capacitat calorífica absoluta, l'entropia, ...
- *intensives*: són aquelles que el seu valor numèric és el mateix a qualsevol part del sistema. Per exemple, la temperatura, la pressió, la densitat, el volum molar, la concentració, la capacitat calorífica, ..., en general, totes les magnituds molars.

Les variables d'estat que només depenen dels estats inicial i final del procés termodinàmic s'anomenen *funcions d'estat*. Aquestes funcions presenten la propietat matemàtica de tenir diferencial exacte (apèndix G).

L'estat del sistema queda determinat quan s'especifiquen prou variables d'estat. El lligam matemàtic entre diverses variables d'estat d'un sistema s'anomena *equació d'estat*. Un exemple típic el trobem en el moment d'enunciar la llei dels gasos ideals: $PV=nRT$. Per especificar l'estat termodinàmic d'un sistema simple només cal indicar 3 de les seves variables o bé 2 variables i l'equació d'estat.

S'entén com a *fase* d'un sistema la part en què totes les magnituds microscòpiques (temperatura, pressió, densitat, ...) mantenen un valor constant. Un sistema termodinàmic és diu que és *homogeni* quan només està format per una sola fase. Un sistema és *heterogeni* quan està constituït per dues o més fases. Entenem com a sistema isotròpic aquell què les seves propietats no depenen de la direcció de l'observació (per exemple, l'espai d'Islàndia no ho és, és birrenfringent i polaritzador de la llum). Entenem com a sistema termodinàmic *gran* aquell en què la influència dels fenòmens superficials són menyspreables. Un *sistema simple* es defineix com aquell que és d'un sol component, tancat, homogeni, isotròpic, gran, descarregat, d'un sol component o composició fixa, que no està sotmès a l'efecte de camps magnètics, elèctrics o gravitacionals i que només pot bescanviar treball hidrostàtic PV .

Els *estats d'equilibri* del sistema són aquells que presenten un conjunt de variables intensives que no depenen del temps ni de l'espai a cadascuna de les parts homogènies (fases) en què el sistema pot estar dividit eventualment.

¹ Hi ha variables, com el volum al quadrat, que no pertanyen a cap de les dues categories que segueixen.

El procés o pas d'un estat a l'altre del sistema es pot fer per dos camins:

- El *reversible*, quan es passa successivament a través de tot un conjunt d'estats d'equilibri. En aquest cas les variables d'estat estan sempre definides i es compleix en tot moment l'equació d'estat del sistema. En aquest text es tractaran només processos reversibles. Aquest llibre constitueix, doncs, una introducció a la Termodinàmica de l'Equilibri des del punt de vista de la Mecànica Estadística.
- L'*irreversible*, el cas contrari de l'anterior.

Distingim varis tipus de processos termodinàmics, alguns d'ells són:

- L'*isòbar*, el qual s'efectua mantenint sempre la pressió constant.
- L'*isocor*, quan s'efectua a volum constant.
- L'*isotèrmic*, si la temperatura es manté constant al llarg de tot el procés.
- El *cíclic*, quan els estats inicial i final del sistema coincideixen.

H.2 Principis de la Termodinàmica

La Termodinàmica de l'Equilibri es fonamenta en quatre principis que admeten diferents formulacions. Aquests principis es basen en fets experimentals, amb tots els quals mai s'hi ha entrat en conflicte d'incompatibilitats. Enunciarem cada principi i en farem algun comentari.

Principi zero. Dos sistemes termodinàmics en equilibri tèrmic amb un tercer es troben en equilibri tèrmic entre ells.

Aquest principi rep la numeració zero perquè va ser enunciat després del primer. El principi zero ens introdueix el concepte de temperatura i ha permès establir diferents escales per mesurar-la.

La propietat termodinàmica que anomenem temperatura es fa servir per mesurar quant "calent" està un sistema. És una observació comuna que un cos calent transfereix calor a un de més fred quan s'estableix el contacte tèrmic. I això és així fins arribar a l'equilibri tèrmic, la situació en la que no existeix flux de calor. En assolir aquest estat d'equilibri diem que els dos cossos es troben a la mateixa temperatura. Dos sistemes en contacte tèrmic a través d'una paret diatermana impermeable i rígida, amb el temps assoleixen l'estat d'equilibri tèrmic.

La temperatura es mesura amb un termòmetre (que si bé idealment hauria de tenir una capacitat calorífica nul·la, a la pràctica en presenta un valor molt petit) que es posa en contacte tèrmic amb el sistema. Hi ha diferents escales de temperatura. La més important és l'escala absoluta (T) on la temperatura es dona en Kelvin. En l'escala Celsius² (t) es treballa amb graus centígrads i la relació exacta entre ambdues és:

² Nom donat en honor a l'astrònom suec del segle XVIII Anders Celsius.

$$T / \text{K} = 273.15 + t / ^\circ\text{C}$$

Es pot definir una temperatura termodinàmica, basada en paràmetres termodinàmics, que coincideix amb l'absoluta.

Primer principi. Existeix una funció d'estat extensiva, U , anomenada energia interna a través de la qual s'expressa el concepte de conservació de l'energia. En un sistema termodinàmic tancat, sempre s'estableix un balanç entre la calor q donada o absorbida pel medi i el treball, w , que aquest fa o se li aplica. La relació s'expressa matemàticament com $\Delta U = q + w$.

El primer principi enuncia un lligam entre algunes característiques termodinàmiques del sistema; però no és suficient perquè no ens diu res respecte quin sentit d'evolució pot seguir el sistema. Per exemple, en posar en contacte dos cossos a diferent temperatura, el primer principi no prohibeix que pugui passar calor de forma espontània des del cos fred al calent. I sabem que això mai succeeix. Aquesta mancança del primer principi ens la resol l'enunciat el segon principi de la Termodinàmica:

Segon principi. Per a tot procés termodinàmic existeix una funció d'estat i magnitud extensiva anomenada entropia, S , que en un procés infinitesimal compleix la desigualtat de Clausius $dS \geq dq/T$, on dq és la quantitat de calor³ que el sistema bescanvia amb el medi o un altre sistema. El signe $>$ s'aplica a processos irreversibles, mentre que la igualtat per als reversibles.

El segon principi aporta informació sobre quin és el sentit d'evolució que poden experimentar els sistemes. En particular ens informa sobre els processos irreversibles espontanis. En relació a l'exemple donat més amunt referent a la transferència de calor entre dos sistemes termodinàmics, el segon principi implica que el flux de calor sempre es dona des del cos calent cap al fred.

Respecte al tercer principi, aquí en donarem l'enunciat de Planck (1911) que, encara que és restrictiu, és suficient per al contingut d'aquest text.

Tercer principi. El valor de l'entropia d'una substància pura en equilibri intern⁴ s'anul·la en el zero absolut de temperatura:

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S = 0.$$

³ A despit de la notació emprada aquí, el diferencial de calor no té, en general, un diferencial exacte (no és una funció d'estat). Això es denota aquí emprant com a seu símbol la lletra q minúscula. També es pot indicar amb la notació δq .

⁴ És a dir, que adopta la seva forma més estable. A 0 K i a la pressió habitual de treball se sol correspondre amb un cristall perfecte, sense defectes.

Aquest enunciat implica que es pot establir una escala d'entropies absoluta. A partir d'un enunciat encara més general del tercer principi degut a Nernst i Simon (1912), i del qual també es pot deduir l'enunciat de Planck, es demostra que és impossible assolir el zero absolut de temperatures en un nombre finit de passos. Hill empra una versió especial del tercer principi, la qual s'expressa en la forma $\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta S = 0$, on la variació d'entropia fa referència a la d'un procés isotèrmic que involucri només substàncies pures en equilibri intern. Aquest darrer punt de vista, però, no permet definir una escala d'entropies absoluta, encara que els resultats que se'n deriven són, en general, equivalents.

H.3 Principals relacions termodinàmiques

Repassarem breument algunes de les relacions termodinàmiques més rellevants. Els desenvolupaments teòrics que permeten establir les relacions que aquí es donaran es poden trobar en molts llibres de Termodinàmica bàsica.

El primer i segon principis postulen l'existència de dues funcions termodinàmiques: l'energia interna U i l'entropia S . A partir d'aquestes, i ateses les necessitats que sorgeixen en el desenvolupament de la teoria, se'n poden definir d'altres⁵. En el marc del que es coneix amb el nom de representació energètica⁶ de la Termodinàmica, les 5 funcions d'estat que es defineixen són:

- Energia interna, U .
- Entropia, S .
- Entalpia, $H=U+PV$.
- Funció de Helmholtz, $A=U-TS$, o energia lliure de Helmholtz⁷.
- Funció de Gibbs, $G=H-TS$, o entalpia lliure de Gibbs.

Hi ha una raó pràctica per introduir les funcions A i G , i és que les dues estan expressades en termes de variables que es poden determinar i controlar fàcilment en un experiment. Les condicions d'equilibri i les tendències d'evolució espontània cap a l'equilibri termodinàmic es poden expressar matemàticament en relació a les funcions

⁵ La introducció formal es pot fer a través de les anomenades *transformacions de Legendre*.

⁶ Hi ha un altre desenvolupament teòric, anomenat representació entròpica, on les funcions d'estat que es defineixen (funcions de Massieu, de Planck, ...) són diferents de les que es donen aquí. El desenvolupament més conegut pels químics és l'energètic. Ambdós formalismes són totalment equivalents.

⁷ Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (Postdam, 1821 – Charlottenburg, 1894). Fisiòleg i físic alemany. Va ser el primer en formular matemàticament el principi de conservació de l'energia a l'obra *Über die Erhaltung der Kräfte* (Sobre la conservació de l'energia) el 1847. Entre altres fites atribuïbles a ell, cal destacar la invenció de l'oftalmoscopi (1851) i, en el camp de l'acústica, ser el descobridor de les bases teòriques de la música (1862).

$A(V,T)$ i $G(P,T)$ i dels seus gradients. Les altres funcions $U(V,S)$ i $H(P,S)$ també permeten caracteritzar altres situacions d'equilibri, tot i que ho fan en termes de variables en les que intervé l'entropia i que són poc manejables experimentalment. És per tot això que les funcions A , G , U i H també s'anomenen *funcions potencial*.

Els criteris pels canvis espontanis pels processos que experimenta un sistema a volum constant són⁸:

- $d_{U,V}S \geq 0$: Principi de màxima entropia. L'estat d'equilibri és aquell que maximitza l'entropia per un determinat valor d'energia interna. Aquesta condició és la de *màxima entropia per un sistema aïllat*, la qual està en correspondència amb el segon principi de la Termodinàmica.
- $d_{S,V}U \leq 0$: Condició de mínima energia. L'estat d'equilibri és aquell que minimitza l'energia per un determinat valor d'entropia. Matemàticament això sembla indicar que existeix un principi de mínima energia, és a dir, que en determinades circumstàncies, l'estat d'equilibri termodinàmic és aquell que minimitza l'energia interna per un determinat valor d'entropia. Això és fals. No existeix tal principi. En realitat, aquesta *condició matemàtica* s'ha d'interpretar considerant que, si l'entropia del sistema es manté constant, hi ha d'haver un increment d'entropia de l'entorn i això només es pot aconseguir si l'energia del sistema disminueix fluint en forma de calor cap a l'entorn. Així doncs, si l'entropia del sistema és constant, la disminució de la seva energia interna és conseqüència de la necessitat que té l'entorn de captar calor del sistema per tal de fer augmentar la seva entropia. En aquest cas, aquest augment entròpic s'identifica amb l'augment d'entropia de l'Univers. De nou, el segon principi de la Termodinàmica és l'agent responsable del comportament del sistema.

Els criteris pels canvis espontanis pels processos d'un sistema a pressió constant són:

- $d_{H,P}S \geq 0$: Principi de màxima entropia. L'estat d'equilibri és aquell que maximitza l'entropia per un determinat valor d'entalpia.
- $d_{S,P}H \leq 0$: Principi de mínima entalpia. L'estat d'equilibri és aquell que minimitza l'entalpia per un determinat valor d'entropia.

Per tal d'expressar de forma més senzilla les desigualtats anteriors, s'introdueixen les anomenades funcions de Helmholtz i de Gibbs. Si el sistema evoluciona mantenint la temperatura constant, els criteris d'evolució espontània són

- $d_{T,V}A \leq 0$: condició de minimització de la funció A en sistemes a temperatura, volum i quantitat de matèria constants.
- $d_{T,P}G \leq 0$: condició de minimització de la funció G en sistemes a temperatura, pressió i quantitat de matèria constants.

⁸ La IUPAC recomana emprar la notació $d_{X,Y}F$ per expressar el diferencial de la funció F en mantenir els paràmetres X i Y constants.

Equacions de Gibbs	Relacions de Maxwell
$dU = TdS - PdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$
$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
$dA = -SdT - PdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$
$dG = -SdT + VdP$	$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Taula H.1. Llistat de les equacions de Gibbs i de les relacions de Maxwell. Les equacions de Gibbs donades aquí són vàlides per un sistema tancat i de composició constant.

Aplicant la condició de diferencial exacte (funcions d'estat) als diferencials dU , dH , dA i dG s'obtenen les anomenades equacions de Gibbs i les relacions de Maxwell que es llisten a la Taula H.1. Les relacions de Maxwell expressen igualtats que es compleixen en els *estats d'equilibri* dels sistemes termodinàmics simples. Són aplicables a qualsevol estat d'equilibri.

Dues igualtats més que es compleixen són les anomenades primera i segona equacions de l'energia. També reben el nom d'equacions termodinàmiques d'estat. Aquestes relacions generals són

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

on el terme de l'esquerra es coneix amb el nom de *pressió interna del sistema*, i

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

la qual també es pot escriure com

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

Una relació important en el context del tractament de l'equilibri químic és l'equació de Gibbs-Helmholtz:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = \frac{-H}{T^2},$$

que també s'escriu com

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = H \quad \text{o bé} \quad \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_P = \Delta H.$$

H.4 Magnituds molars parcials. El concepte de potencial químic

Fins ara, algunes de les darreres relacions que s'han vist són només aplicables a sistemes simples, és a dir, tancats i de composició fixa. Per abordar l'estudi de sistemes més complexos, i concretament sistemes on tinguin lloc les reaccions químiques, cal considerar els sistemes oberts o sistemes tancats de composició variable. En el context del tractament dels equilibris químic, de repartiment o de fases, cal tenir present el paper que juga la quantitat de matèria de cada espècie constituent del sistema termodinàmic. Per exemple, en tractar l'equilibri químic, la composició química canvia amb el temps en passar d'un estat d'equilibri a l'altre. En aquest cas, les propietats i funcions termodinàmiques també depenen del nombre de mols de cadascun dels components. Atès que moltes funcions termodinàmiques són extensives, s'ha d'admetre que el seu valor canvia en funció de l'arribada o la desaparició de material constituent del sistema termodinàmic. Així, es defineixen les *magnituds molars* o *propietats molars* i les *magnituds molars parcials* o *propietats molars parcials*.

Per un sistema d'un sol component, es defineix magnitud molar com el quocient entre una magnitud extensiva (V, S, G, \dots) i la quantitat de mols de matèria presents en el sistema termodinàmic. Així, si M és una magnitud extensiva, la corresponent magnitud molar és

$$\bar{M} = \frac{M}{n},$$

que és una magnitud intensiva. Per exemple, es defineix el volum molar d'un gas ideal com

$$\bar{V} = V_m = \frac{V}{n} = \frac{RT}{P}.$$

Per aquest sistema, en condicions de temperatura i pressió constants, el volum molar és sempre el mateix. En haver-hi una relació lineal entre V i n escrivim

$$V = V(n) = \bar{V}n.$$

El pendent de la funció $V(n)$ serà igual a la constant volum molar.

Aquest tipus de relacions lineals no es mantenen en considerar un sistema de més d'un component. Això és evident, perquè, per exemple en un sistema de dos components, en doblar la quantitat d'un d'ells, el volum total no passa a ser el doble. Això dóna peu a definir una altra magnitud intensiva anomenada magnitud molar parcial, la qual es defineix *per a cada component del sistema*:

$$\bar{M}_j = \left(\frac{\partial M}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{i \neq j}}.$$

Aquí el símbol $n_{i \neq j}$ indica que, en el procés de derivació, es mantenen constants les quantitats de matèria de tots els components, excepte del que precisament es calcula la corresponent magnitud molar parcial.

Per un sistema de varis components, en tot moment es compleix que

$$M = \sum_j n_j \bar{M}_j. \quad (\text{H.1})$$

Aquesta equació es pot demostrar a partir del teorema d'Euler sobre funcions homogènies (exercici 1).

Tal i com ja s'ha indicat més amunt, en funció dels paràmetres termodinàmics que es mantenen constants al llarg de l'evolució d'un sistema tancat, la funció potencial del sistema és

- G : si P i T es mantenen constants.
- A : si V i T es mantenen constants.
- H : si S i P es mantenen constants.
- U : si S i V es mantenen constants.

Una de les magnituds molars parcials més rellevants en química és el **potencial químic**. Es tracta d'una funció potencial (G, H, U, A) molar parcial.

Per exemple, en un sistema obert o tancat de composició fixa i de r components, es demostra que el diferencial total de la funció G s'escriu a través de l'*equació de Gibbs generalitzada*:

$$\begin{aligned}
 dG &= dG(T, P, n_1, n_2, \dots, n_r) \\
 &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} dn_j. \quad (\text{H.2})
 \end{aligned}$$

En el sumatori, a cada terme hi apareix la derivada de la funció G respecte a un dels components (mantenint tots els altres constants així com la pressió i la temperatura). Cada terme, doncs, és una magnitud molar parcial, a la que s'anomena **potencial químic**, és a dir, l'entalpia lliure de Gibbs molar respecte a la substància j -èsima:

$$\mu_j = \bar{G}_j = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{i \neq j}}.$$

L'equació de Gibbs també es pot escriure com

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j, \quad (\text{H.3})$$

amb la qual cosa, a part d'emprar la definició del potencial químic de cada espècie, es defineix l'entropia i el volum del sistema en termes de la funció d'estat G . Per comparació amb les equacions (H.2) i (H.3) veiem que

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} \quad \text{i} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i}.$$

En el cas de considerar les condicions experimentals de temperatura i pressió fixes, la qual cosa és molt comuna en química, s'obté

$$d_{T,P}G = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j.$$

Així, els potencials químics estan directament relacionats amb les variacions d'entalpia lliure i és per això que juguen un paper molt important en l'equilibri químic. Explorem aquest concepte a la secció III.12.

En química, la funció G és especialment important pel fet que permet caracteritzar les condicions d'equilibri quan el sistema termodinàmic està sotmès a les

restriccions de tenir pressió i temperatura fixes⁹. En moltes altres aplicacions, sobretot de l'enginyeria, el processos termodinàmics es duen sota condicions de temperatura i volum constants¹⁰. En aquests darrers casos la funció potencial rellevant (la que permet caracteritzar l'estat d'equilibri termodinàmic) és l'energia lliure de Helmholtz, A ¹¹. Podem seguir un raonament similar al que s'acaba de fer respecta la funció G , però ara aplicat sobre A . En un sistema tancat de composició variable el diferencial exacte de la funció A és

$$dA = dA(T, V, n_1, n_2, \dots, n_r) \\ = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_{i \neq j}} dn_j.$$

Les derivades parcials que apareixen en el sumatori també defineixen el potencial químic (en unes condicions experimentals diferents que les vistes abans)¹²:

$$\mu_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{T, V, n_{i \neq j}}.$$

També es pot escriure

$$dA = -SdT - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j,$$

i així s'estableix una nova definició d'entropia:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_i}$$

i la definició formal termodinàmica de la pressió del sistema:

⁹ És el cas típic d'efectuar reaccions químiques en un recipient termostatat i obert a l'aire lliure.

¹⁰ Per exemple, en realitzar processos químics o físics en una autoclau.

¹¹ Els sistemes termodinàmics que s'estudien en aquest text es troben en condicions de temperatura i volum fixes. Així, aquesta funció és una de les més importants en relació a aquests sistemes.

¹² En aquest cas no es pot dir que el potencial químic sigui l'energia lliure de Helmholtz

molar, atès que la definició correcta d'aquesta magnitud molar és $\bar{A}_j = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{P, T, n_{i \neq j}}$. Cal

tenir cura allora de seleccionar quines variables es mantenen fixes en fer la derivació parcial.

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_i} .$$

En el supòsit de mantenir el sistema en condicions de temperatura i volum fixos, es compleix que

$$d_{T,V} A = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j .$$

Els potencials químics són magnituds intensives i tenen importància capital en l'estudi de les reaccions químiques. Això és degut al fet que en el transcurs de les reaccions es transformen reactius en productes i, per tant, van canviant els valors numèrics del número de mols de cada tipus de molècula. Atès el significat de derivada parcial que té el potencial químic, les variacions dels valors de n_j impliquen variacions en el valor de les funcions d'estat G o A . Alhora, sabem que aquestes funcions tendeixen a assolir un mínim (compatible amb les restriccions o lligams del sistema). En última instància, doncs, sabem si l'augment o decreixement del número de molècules d'un determinat compost afavoreix o no l'assoliment de l'estat d'equilibri. En definitiva, sabrem cap on es desplaça la reacció química en funció de les eventuais manipulacions a les que podem sotmetre les variables termodinàmiques.

Per altra banda, en una reacció química sempre hi ha un lligam estequiomètric entre els mols de reactants que es formen i desapareixen. Així, el problema (que la natura resol automàticament) es basa en trobar un mínim global de la funció potencial G o A on s'han considerat tots aquests lligams. En altres paraules: a través de cada potencial químic, una substància, i en funció de la variació del seu número de mols, aporta la seva contribució al fet que el valor numèric de la funció G o A augmenti o disminueixi. Aquesta variació, però, no es fa mai de forma independent perquè la mateixa reacció química obliga a que, si per exemple una substància (reactiu) reacciona i va desapareixent, una altra (el producte) va apareixent. Ambdues variacions en la quantitat de matèria impliquen contribucions en el canvi del valor de les funcions potencial. Cal també recordar que el potencial químic de cada substància no només depèn de la pròpia substància, sinó també de la quantitat relativa d'altres substàncies presents en la mescla. És a dir, en el transcurs de la reacció, el canvi en el valor de la funció potencial degut a variacions en la composició del sistema també va acompanyat d'un canvi en el valor del potencial químic de les espècies presents (fins i tot, encara que no siguin reactives!, tal i com passa en els equilibris entre fases).

Hem vist, doncs, almenys dues maneres de definir el potencial químic (en termes de les funcions potencial G o A). De fet, en la representació energètica de la Termodinàmica, hi ha quatre funcions potencial rellevants. Totes elles permeten definir el potencial químic en base a lligams experimentals específics:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_j} \right)_{P,T,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j} \right)_{V,T,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j} \right)_{S,P,n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S,V,n_{i \neq j}} .$$

En general, el potencial químic ens mostra com varien les funcions d'estat termodinàmiques G , A , H i U en funció de les variables termodinàmiques que es mantenen constants. Recordem que aquestes funcions permeten caracteritzar les direccions i els sentits d'evolució espontània dels sistemes termodinàmics, així com les situacions d'equilibri. Al químic, al físic o a l'enginyer els interessa tenir el control sobre aquestes magnituds en funció de la quantitat de matèria present de cada compost. Aquí rau la importància del concepte de potencial químic en diverses branques de la ciència.

H.5 L'equació de Gibbs-Duhem

En aplicar la relació (H.1) a la funció G , i atesa una de les possibles definicions del potencial químic també en termes de la funció G , s'obté que

$$G = \sum_{j=1}^r n_j \bar{G}_j = \sum_{j=1}^r n_j \mu_j .$$

Derivant aquesta expressió,

$$dG = \sum_{i=1}^r \mu_j dn_j + \sum_{j=1}^r n_j d\mu_j$$

i, si la comparem amb la relació (H.3), en sorgeix l'*Equació de Gibbs-Duhem*:

$$\sum_{j=1}^r n_j d\mu_j = -SdT + VdP .$$

Aquesta relació estableix un lligam entre magnituds intensives i té una de les seves principals aplicacions en l'estudi dels equilibris entre fases. El seu significat físic immediat és clar: donada una mescla de compostos, els seus potencials químics no poden variar lliurement. Per exemple, en condicions de pressió i temperatura constants es compleix que

$$\sum_{j=1}^r n_j d\mu_j = 0 \quad (P \text{ i } T \text{ constants})$$

de tal manera que, si augmenta el potencial químic d'un compost, el d'un altre compost haurà de disminuir (exercici 2).

Pel que s'ha dit més amunt, el criteri de canvi espontani del sistema en condicions de pressió i temperatura constants és

$$d_{T,P}G = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \leq 0.$$

La situació d'equilibri és compatible amb la condició

$$d_{T,P}G = \sum_{j=1}^r \mu_j dn_j = 0.$$

Així, el criteri de variació espontània també es pot expressar en termes dels potencials químics i a P i T constants com

$$\sum_{j=1}^r \mu_j dn_j \leq 0 \quad (P \text{ i } T \text{ constants})$$

Per exemple, en una reacció química com $A \rightarrow B$, duta a terme en condicions de pressió i temperatura constants, es compleixen les inequacions següents:

$$\mu_A dn_A + \mu_B dn_B \leq 0.$$

Per raons d'estequiometria, en aquest cas, $-dn_A = dn_B$ (desapareix una quantitat de mols d'una substància pel fet que se'n formen de l'altra substància i en igual quantitat), i

$$(-\mu_A + \mu_B) dn_B \leq 0.$$

És a dir, si es parteix del reactiu A i no hi ha producte B , a l'inici de la reacció se satisfà que $dn_B > 0$ i llavors s'haurà de complir que

$$-\mu_A + \mu_B \leq 0, \text{ es a dir, } \mu_B \leq \mu_A.$$

Interpretem aquest resultat dient que la reacció evoluciona de reactius a productes si el potencial dels productes és menor que el dels reactius. I d'aquesta manera es segueix la tendència natural i espontània d'evolució cap a un mínim de potencial.

Si en tot moment de la reacció sempre es complís la relació $\mu_B \leq \mu_A$, el procés es realitzaria de forma completa: tots els reactius passarien a ser productes. En aquest cas, si partíssim d'una mescla de reactius i productes també tot el reactiu acabaria reaccionant i si es partís d'una mescla amb el producte B aquest no reaccionaria. En canvi, si la magnitud dels dos potencials és canviant (i això és el que ocorre normalment), el sistema evoluciona fins que es compleix la condició $\mu_B = \mu_A$. En

aquest cas, en la situació final d'equilibri es disposarà d'una mescla on coexisteixen tant reactius com productes.

Així doncs, el potencial químic, igual que el potencial gravitatori o l'elèctric, ens indica quin és el sentit espontani d'evolució en un procés. El que el potencial elèctric és als electrons, el potencial químic ho és al traspàs (transformació) de matèria. En cert sentit, podem imaginar l'evolució o el comportament d'una reacció química com el d'una molla: la reacció, té associada un "punt d'equilibri" òptim, el qual fixa les concentracions de reactants i ens defineix la constant d'equilibri. Si desplaçem la reacció del seu punt d'equilibri, de sobte apareixen unes "forces" que tendeixen a restituir el sistema a la posició inicial. Aquestes "forces motores" de la reacció són degudes, igual que en el cas de la molla, a un potencial, el potencial químic.

El sentit d'evolució espontània d'un sistema termodinàmic és el de la recerca de potencials químics mínims. Si el sistema té prou llibertat, es desplaçarà espontàniament cap a estats termodinàmics caracteritzats per potencials químics més petits.

Cal remarcar que els components sobre els que s'aplica la definició d'un potencial químic son *compostos químics diferents* o *un mateix compost que és present en distintes fases o condicions termodinàmiques*. És per això que el tractament amb potencials també s'aplica al bescanvi de matèria entre fases (per exemple, en el procés de repartició de I_2 en dues fases en contacte d'aigua i CCl_4) o a la coexistència o transformació d'una substància en diferents estats (per exemple, en l'equilibri d'un líquid amb el seu gas). El potencial químic controla el traspàs o l'equilibri material. Cal entendre, doncs, que aquest equilibri material pot ser:

- *Equilibri químic*: control de l'evolució i equilibri de les *reaccions* químiques (recordar l'exemple de la reacció $A \rightarrow B$).
- *Equilibri de fases*: control de l'evolució i l'equilibri del *transport* de matèria entre fases (exemple de la repartició del iode).

Exercicis de l'apèndix H

1. Es diu que una funció $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$ és homogènia de grau m en les variables x_1, x_2, \dots, x_r , si es compleix que

$$f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_r) = \lambda^m f(x_1, x_2, \dots, x_r).$$

El teorema d'Euler afirma que, per aquests tipus de funcions se satisfà la igualtat

$$\begin{aligned} mf(x_1, x_2, \dots, x_r) &= x_1 \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_{i \neq 1}} + x_2 \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_{i \neq 2}} + \dots + x_r \left(\frac{\partial f}{\partial x_r} \right)_{x_{i \neq r}} \\ &= \sum_{j=1}^r x_j \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right)_{x_{i \neq j}}. \end{aligned}$$

Demostrar que les funcions extensives M són homogènies de grau 1 en relació a les variables extensives, n_i , és a dir, en relació al nombre de mols de cada espècie constituent:

$$M(\lambda n_1, \lambda n_2, \dots, \lambda n_r) = \lambda M(n_1, n_2, \dots, n_r).$$

Demostrar també la relació (H.1).

Afirmar que una funció extensiva és homogènia de grau 1 en relació a les variables extensives és tant com dir que si el sistema es fa λ vegades més gran (i, per tant, el nombre de mols constituents el multiplica per λ), la propietat extensiva també es fa λ vegades més gran. Un exemple evident d'això el trobem en considerar el volum d'un sistema termodinàmic: en dolar el seu número de mols, també ho fa el volum que ocupen.

Atesa l'afirmació que fem, podem aplicar la fórmula donada pel teorema d'Euler:

$$M(n_1, n_2, \dots, n_r) = \sum_{j=1}^r n_j \left(\frac{\partial M}{\partial n_j} \right)_{n_{i \neq j}} = \sum_{j=1}^r n_j \bar{M}_j,$$

amb la qual cosa queda demostrada la fórmula del text.

2. Considerar l'equació de Gibbs-Duhem i aplicar-la sobre un sistema de dos components en condicions de pressió i temperatura constants. Comprovar que s'estableix una relació de dependència mútua entre les variacions dels potencials químics de cada substància.

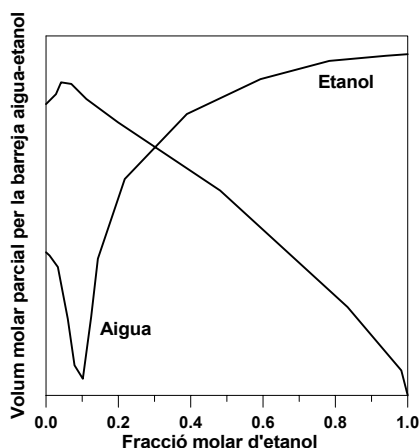
En el sistema termodinàmic de l'enunciat es compleix que

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

i en definir les fraccions molars $x_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2}$, per $i = 1, 2$; llavors

$$x_1 d\mu_1 = -x_2 d\mu_2 \quad \text{i} \quad d\mu_1 = \frac{-x_2}{x_1} d\mu_2.$$

És a dir, que es podrien mesurar les variacions del potencial químic d'un compost fent un seguiment experimental de com varia el potencial químic de l'altre. Les variacions del potencial químic d'un component tenen signe contrari a les variacions de l'altre. A més a més, hi ha una relació de proporcionalitat respecte la fracció molar de cada compost. Aquest comportament és general i s'aplica a qualsevol magnitud molar parcial definida en un sistema de dos components. Per exemple, en considerar una mescla d'aigua i etanol a la gràfica qualitativa de variació dels volums molars parcials de cada substància (gràfica H.1), s'observa que quan una funció creix l'altre decreix. També es pot apreciar a la mateixa gràfica com el màxim que presenta l'aigua va acompanyat d'un mínim molt més acusat per part de l'etanol. La diferent magnitud del màxim i el mínim és deguda al quocient de fraccions molars que s'acaba de discutir.



Gràfica H.1. Variació qualitativa dels volums molars parcials de l'aigua i l'etanol en una mescla d'ambdós.

Adicionalment, en un sistema de dos components es compleix que $x_1+x_2=1$ i llavors

$$d\mu_1 = \frac{x_2}{x_2 - 1} d\mu_2 = \frac{x_2}{x_2 - 1} \frac{d\mu_2}{dx_2} dx_2.$$

Integrant, s'obté l'Equació de Margules:

$$\mu_1 - \mu_1^0 = \int_0^{x_2} \frac{x}{x-1} \frac{d\mu_2}{dx} dx,$$

la qual permet fer un seguiment experimental indirecte de la variació del potencial químic d'una espècie a partir del fer-ne la mesura de l'altra.

Apèndix I. L'aproximació d'Stirling

Alguns dels càlculs que es fan en aquest text requereixen treballar amb els logaritmes neperians del factorial de números molt grans. Per tal de simplificar el tractament algèbric utilitzarem una de les anomenades *aproximacions d'Stirling*¹:

$$\ln(N!) \approx N \ln N - N, \quad (\text{I.1})$$

la qual es pot deduir si s'aproxima el sumatori,

$$\ln(N!) = \ln\left(\prod_{n=1}^N n\right) = \ln 1 + \ln 2 + \dots + \ln N = \sum_{n=1}^N \ln n, \quad (\text{I.2})$$

a una integral (de manera similar a com s'explica a l'apèndix D):

$$\ln(N!) \approx \int_1^N \ln x dx, \quad (\text{I.3})$$

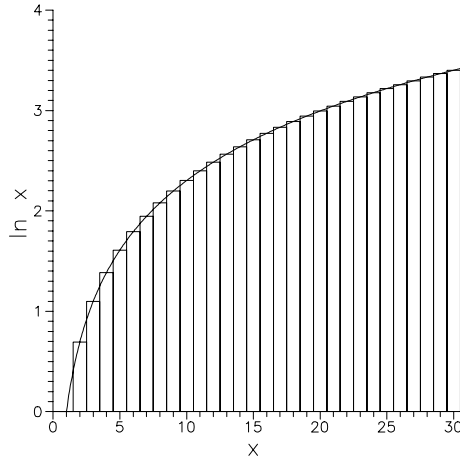
el resultat de la qual és (I.1).

La representació Gràfica I.1 mostra com el pas del sumatori a la integral és prou acurat, sobretot a mesura que el nombre N es fa molt gran. En relació a aquesta gràfica podem ressaltar les característiques següents:

- 1) La suma de les àrees dels rectangles que apareixen a la figura és equivalent al valor numèric del sumatori (I.2). Es pot apreciar a la gràfica que, en augmentar el valor de x , la funció $\ln x$ (línia contínua) s'ajusta cada cop millor a la figura que defineixen els sostres dels rectangles que s'han representat.
- 2) En Termodinàmica Estadística, l'aplicació de la recepta (I.1) es fa per a valors de N molt grans, tant o més que el nombre d'Avogadro. L'aproximació és molt bona quan N és un nombre sencer molt gran. En aquest cas, el conjunt dels nombres enters es pot tractar com un continu perquè la separació entre dos enters consecutius (és a dir, el valor numèric unitat) es fa menyspreable respecte a l'amplada de l'interval de integració, N (apèndix D). Llavors, el valor numèric de la integral que apareix a (I.3), que es correspon amb l'àrea que hi ha sota la corba de la Gràfica I.1, no presenta un error apreciable respecte el sumatori (I.2).
- 3) A la gràfica s'ha representat la corba de la funció $\ln x$. S'observa com, a partir de la porció de la dreta de la gràfica, la corba de la funció es confon amb els sostres dels rectangles. L'error més gran es fa a l'esquerra de la representació

¹ James Stirling (Garden, Stirling 1692 – Edinburg, 1770), matemàtic escocès, estudiós de l'obra de Newton i autor de *Methodus differentialis*, el 1730.

gràfica i és sistemàtic. Atès que aquest error és fix, en augmentar el valor de N esdevé menyspreable respecte al valor de tota l'àrea que s'ha de considerar.



Gràfica I.1. Aproximació d'Stirling: La suma de les àrees dels rectangles representen el valor del sumatori (I.2), mentre que l'àrea sota la corba és el valor de la integral que apareix a (I.3).

Es constata la bondat de la relació (I.1) repassant la Taula I.1. En ella es mostren els valors de N , de $\ln(N!)$, de l'aproximació d'Stirling (I.1) i l'error comès. Si extrapolem els resultats de la taula, cal pensar que l'error introduït a les nostres expressions serà negligible quan N prengui valors immensos. En Termodinàmica Estadística N tindrà valors iguals o molt superiors al número d'Avogadro. Una anàlisi matemàtica formal demostra que l'error comès quan s'utilitza l'aproximació d'Stirling és de l'ordre de $1/N$. Ja es veu a la Taula I.1 com, per a cada ordre de magnitud en N , l'error disminueix també aproximadament en un ordre de magnitud.

N	Valor de $\ln(N!)$	Aproximació d'Stirling (I.1)	% Error
10	15.104412573075515295	13.025850929940456840	-13.76
10^2	363.73937555556349014	360.51701859880913680	-0.8859
10^3	5912.1281784881633489	5907.7552789821370521	$-7.396 \cdot 10^{-2}$
10^4	82108.927836814353455	82103.403719761827361	$-6.728 \cdot 10^{-3}$
10^5	1051299.2218991218651	1051292.5464970228420	$-6.35 \cdot 10^{-4}$
10^6	12815518.384658169624	12815510.557964274104	$-6.107 \cdot 10^{-5}$
10^7	151180965.4875695649	151180956.50958319788	$-5.939 \cdot 10^{-6}$

Taula I.1. Exemple numèric d'aplicació de la fórmula (I.1) d'Stirling. Es comprova com l'error comès en el càlcul aproximat del valor del $\ln(N!)$ és molt petit a mesura que N pren valors cada vegada més grans.

A partir de la gràfica I.1 i dels resultats dels exercicis d'aquest apèndix, es comprova que es pot acotar el valor de $\ln(N!)$ com¹

$$\int_1^N \ln x \, dx \leq \ln(N!) \leq \int_2^{N+1} \ln x \, dx.$$

Integrant a bada i banda i dividint pel terme positiu $N \ln N - N$ obtenim

$$\frac{N \ln N - N - 1}{N \ln N - N} \leq \frac{\ln(N!)}{N \ln N - N} \leq \frac{(N+1)\ln(N+1) - N + 1 - 2 \ln 2}{N \ln N - N}.$$

Fent tendir a infinit el valor de N , es demostra (aplicant, per exemple, la regla de l'Hôpital, atès que la derivada de $x \ln x$ és $1 + \ln x$) que els dos límits laterals tendeixen a 1:

$$1 \leq \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(N!)}{N \ln N - N} \leq 1.$$

Així, per l'anomenat "teorema del sandwich" d'acotació de límits de sèries, arribem a la conclusió que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(N!)}{N \ln N - N} = 1.$$

De fet, la fórmula original i més acurada d'Stirling afirma que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N!}{\sqrt{2\pi N} N^N e^{-N}} = 1,$$

la qual, prenent logaritmes, és equivalent a enunciar que

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\ln(N!)}{\frac{1}{2} \ln(2\pi N) + N \ln N - N} = 1.$$

¹ Veure A. S. Wallner i K. A. Brandt, "The Validity of Stirling's Approximation", *Journal of Chemical Education*, no. 76(10), pl. 1395-1397, octubre de 1999.

Exercicis de l'apèndix I

1. Demostrar que la fórmula d'Stirling (I.1) aproxima el factorial d'un nombre com:

$$N! \approx \left(\frac{N}{e}\right)^N = N^N e^{-N}. \quad (\text{I.4})$$

El resultat és immediat. Si es prenen logaritmes a banda i banda de l'equació anterior s'obté la relació (I.1):

$$\begin{aligned} \ln(N!) &\approx \ln\left(\frac{N}{e}\right)^N = N \ln\left(\frac{N}{e}\right) = N(\ln N - \ln e) \\ &= N(\ln N - 1) = N \ln N - N. \end{aligned}$$

Aquest resultat ens mostra una nova faceta de la fórmula d'Stirling: el factorial d'un nombre N és exactament un producte de N termes creixents. Aquest producte s'aproxima, en un primer moment, al productori de N termes iguals a N , o sia N^N . És clar que aquest resultat constitueix una gran sobreestimació del factorial. Això es corregeix dividint-lo pel nombre e tantes vegades com termes intervenen en el producte. Així doncs, el nombre e actua com una mena de paràmetre corrector. Aquest apareix com a conseqüència de la presència del darrer terme N a (I.1).

El resultat que s'acaba de demostrar posa de relleu que, quan s'utilitza l'aproximació d'Stirling, no es pot eliminar el darrer terme N de la forma (I.1). En aquest cas s'estaria fent una equiparació entre els valors de $N!$ i de N^N .

2. El 1730 Stirling va demostrar que per a tot valor de N es compleix

$$(2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N} < N! < (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N+\frac{1}{12N}}.$$

Així se satisfà sempre que $N! = (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N+\frac{\theta}{12N}}$ on $0 < \theta < 1$. Llavors, i tal i com es diu en el text, es disposa d'una via² més acurada d'expressar el factorial d'un nombre molt gran:

² Una fórmula assintòtica que també s'empra molt en matemàtiques és

$$N! = (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N} \left(1 + \frac{1}{12N} + \frac{1}{288N^2} - \frac{139}{51840N^3} - \frac{571}{2488320N^4} + \dots \right).$$

$$N! \approx (2\pi)^{1/2} N^{N+1/2} e^{-N}, \quad (I.5)$$

Comenta quins termes s'han menyspreat en utilitzar l'aproximació que es sol fer servir en Termodinàmica Estadística.

Prenent logaritmes a banda i banda de l'expressió de l'enunciat o bé comparant-la amb la recepta (I.4) veiem que s'ha menyspreat el terme $(2\pi N)^{1/2}$. Aquest factor fa augmentar el valor obtingut respecte el que dona l'aproximació (I.1). Podem comprovar a la Taula I.1 que l'error calculat allà és sistemàticament negatiu. La correcció que apareix a (I.5) pal·lia una mica aquest efecte.

La Taula I.2 té la mateixa estructura que la Taula I.1 amb la diferència que s'ha obtingut emprant la relació (I.5) de l'enunciat. Els resultats són espectacularment molt més acurats. Tot i això, els errors continuen essent sistemàticament negatius, tal i com s'infereix de l'enunciat de la pregunta.

En aquest text emprarem la relació (I.1) perquè és una expressió senzilla i suficientment acurada pels nostres propòsits.

N	Valor de $\ln(N!)$	Aproximació d'Stirling (I.5)	% Error
10	15.104412573075515295	15.096082009642152424	$-5.515 \cdot 10^{-2}$
10^2	363.7393755556349014	363.73854222500785523	$-2.291 \cdot 10^{-4}$
10^3	5912.1281784881633489	5912.1280951548327933	$-1.41 \cdot 10^{-6}$
10^4	82108.927836814353455	82108.927828481020125	$-1.015 \cdot 10^{-8}$
10^5	1051299.2218991218651	1051299.2218982885318	$-7.927 \cdot 10^{-11}$
10^6	12815518.384658169624	12815518.384658086291	$-6.503 \cdot 10^{-13}$
10^7	151180965.4875695649	151180965.48756955657	$-5.512 \cdot 10^{-15}$

Taula I.2. Exemple numèric d'aplicació de la fórmula (I.5) d'Stirling. Podem veure com ara els errors comesos encara són molt més petits que els de la Taula I.1.

Apèndix J. El mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange

L'anomenada tècnica dels multiplicadors indeterminats la va desenvolupar Lagrange¹. El mètode permet resoldre el problema de l'optimització de funcions sotmeses a condicions lligam addicionals. En aquesta secció es comenta el seu fonament i es mostra un exemple senzill d'aplicació.

Si es vol trobar un punt òptim (màxim, mínim o punt de sella) d'una funció de r variables independents, $f(x_1, x_2, \dots, x_r)$, cal plantejar i igualar a zero el seu diferencial total²:

$$df = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) dx_j = 0. \quad (\text{J.1})$$

Considerarem que totes les derivades parcials s'avaluen en el punt òptim que es cerca³. Llavors, atès que les variables $\{x_j\}$ són independents unes de les altres, el punt òptim es troba resolent el sistema d'equacions lineals en les derivades parcials següent:

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} = 0 \quad ; \quad \forall j = 1, 2, \dots, r.$$

Lagrange va idear un mètode que permetia cercar aquest punt òptim en el cas que, alhora, s'haguessin de complir certes restriccions entre les variables $\{x_j\}$. Aquestes restriccions es donen en forma d'equació. Veurem el cas on se'n considera una. Si aquesta restricció ve donada per l'equació lligam $g_1(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0$ es disposa, a part de l'equació (J.1) d'una equació addicional respecte el valor del diferencial total de la funció g_1 en el punt òptim que es cerca:

$$dg_1 = \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial g_1}{\partial x_j} \right) dx_j = 0. \quad (\text{J.2})$$

¹ Joseph Louis Lagrange (Torí 1736 – París 1813), astrònom i matemàtic francès. Per alguns és considerat el continuador de l'obra d'Euler. Va publicar el mètode dels multiplicadors indeterminats en el seu famós article sobre Mecànica quan tenia 19 anys.

² En aquesta secció es sobreentendrà que, per definició, en fer una derivada parcial respecte a una variable, totes les altres es mantenen constants.

³ Cosa que formalment es pot plantejar perquè se suposa que aquestes derivades existeixen en aquell punt, però la derivació explícita no es pot dur a terme a la pràctica... a no ser que ja es conegui el punt que es busca!

Aquesta equació es pot considerar una relació que expressa una variable del conjunt $\{x_j\}$ en termes de les altres. Aquesta nova expressió, multiplicada per un escalar a determinar λ_1 (l'anomenat multiplicador indeterminat de Lagrange), es pot restar a l'equació (J.1) obtenint-se:

$$\sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} \right) dx_j = 0 . \quad (\text{J.3})$$

A l'equació (J.3) els diferencials dx_j ja no varien de forma independent. Podem prendre a (J.2) un diferencial, dx_k , com dependent dels altres dx_j amb $j \neq k$. Si es fa això, el truc està en definir el paràmetre λ_1 com:

$$\lambda_1 = \frac{\frac{\partial f}{\partial x_k}}{\frac{\partial g_1}{\partial x_k}} \quad (\text{J.4})$$

i llavors es comprova (exercici 5) que el terme del diferencial dx_k a l'equació (J.3) desapareix, complint-se que

$$\sum_{j \neq k}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} \right) dx_j = 0 . \quad (\text{J.5})$$

Ara, a l'equació anterior, apareixen $r-1$ variables independents i es pot resoldre de la forma habitual igualant a zero cada terme premultiplicatiu del diferencial d'una variable:

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} = 0 \quad ; \quad \forall j \neq k . \quad (\text{J.6})$$

Tanmateix, l'encertada definició (J.4) permet aplicar l'equació prèvia també a la variable x_k i llavors l'expressió (J.6) realment esdevé vàlida per a totes les variables:

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} = 0 \quad ; \quad \forall j .$$

Aquest darrer sistema d'equacions és el que cal resoldre per tal d'optimitzar la funció f sotmesa a la restricció g_1 .

L'extensió d'aquest mètode quan es vol optimitzar la funció f lligada per M restriccions del tipus $\{g_m(x_1, x_2, \dots, x_r) = 0 ; m = 1, 2, \dots, M\}$ és immediata:

$$\frac{\partial f}{\partial x_j} - \sum_{m=1}^M \lambda_m \frac{\partial g_m}{\partial x_j} = 0 \quad ; \quad \forall j = 1, 2, \dots, r \quad (J.7)$$

En general, el mètode de Lagrange es pot formular d'una altra manera: es construeix la *funció augmentada* F de $r+M$ variables següent:

$$F(x_1, \dots, x_r; \lambda_1, \dots, \lambda_M) = f(x_1, \dots, x_r) - \sum_{m=1}^M \lambda_m g_m(x_1, \dots, x_r) \quad (J.8)$$

i el problema d'optimització es resol forçant les $r+M$ igualtats següents:

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial x_j} = 0 & ; \quad j = 1, 2, \dots, r \\ \frac{\partial F}{\partial \lambda_m} = 0 & ; \quad m = 1, 2, \dots, M \end{cases}$$

És clar que les r primeres equacions són equivalents al sistema d'equacions (J.7). Addicionalment, les M darreres relacions no fan res més que enunciar les corresponents equacions lligam atès que es compleix que

$$\frac{\partial F(x_1, \dots, x_r; \lambda_1, \dots, \lambda_M)}{\partial \lambda_m} = -g_m(x_1, \dots, x_r) \quad (J.9)$$

i, llavors, igualar a zero aquestes derivades parcials de la funció F implica igualar també a zero les funcions lligam g_m .

La forma de la funció augmentada F s'interpreta en el sentit que s'han afegit zeros a la funció original f de tal manera que els valors extrems d'ambdues funcions s'assoleixen per al mateix conjunt de variables. El problema també es pot formular des del punt de vista del recompte dels graus de llibertat: la funció original f presenta r graus de llibertat. D'aquests se'n perden M en enunciar les restriccions però es tornen a recuperar quan s'introdueixen els M multiplicadors indeterminats que passen a actuar com a noves variables de la funció augmentada.

El mètode de Lagrange només estableix condicions *necessàries* per la caracterització del punt òptim que es busca. Una vegada es troben el punt o punts candidats, cal comprovar que realment s'ha detectat un punt que és màxim, mínim o punt de sella.

A tall d'exemple es resoldrà un problema d'optimització amb aquest mètode. Es tracta de trobar el màxim de la funció

$$f(x, y) = e^{-(x^2+y^2)} \quad (J.10)$$

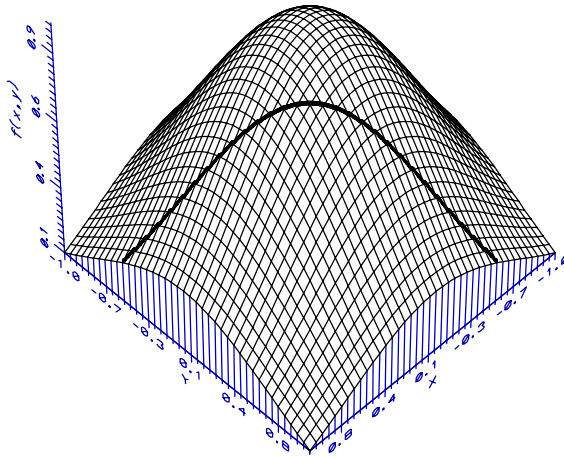
sotmesa a la restricció

$$g(x, y) = x + y - \frac{1}{2} = 0 . \quad (\text{J.11})$$

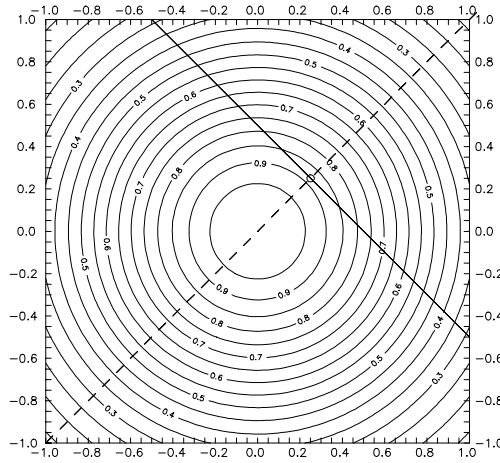
La funció (J.10) és una gaussiana bidimensional centrada a l'origen. Es troba representada a la Gràfica J.1. La funció presenta un màxim absolut en el punt (0,0), però aquest no és el punt que es busca pel fet que no compleix la restricció (J.11).

Tots els punts de camí marcat sobre la superfície de la Gràfica J.1 compleixen la restricció (J.11). Es pot apreciar quin és el punt demanat: el que es comporta com un màxim en el camí assenyalat sobre la funció gaussiana.

A la Gràfica J.2 veiem la representació topogràfica del problema. La línia recta contínua que creua el dibuix està formada per tots els punts que compleixen la condició (J.11). El punt que es demana a l'enunciat és el marcat amb el petit cercle que es troba a la intersecció entre la recta discontinua i la contínua. El mètode de Lagrange permetrà trobar-lo a través de l'anàlisi matemàtica:



Gràfica J.1. Representació de la gràfica de la funció (J.10) del text. S'ha marcat el camí format per tots els punts (x,y) que compleixen la restricció (J.11).



Gràfica J.2. Visió topogràfica de la funció representada a la Gràfica J.1. El punt encerclat en el lloc on interseccionen les dues rectes que creuen el dibuix és el punt òptim que es desitja trobar analíticament amb el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange.

Aplicant la recepta (J.7) per les variables $x_1=x$ i $x_2=y$ s'obté

$$\begin{cases} \frac{\partial f}{\partial x} - \lambda \frac{\partial g}{\partial x} = 0 \\ \frac{\partial f}{\partial y} - \lambda \frac{\partial g}{\partial y} = 0 \end{cases}$$

on apareix un sol multiplicador indeterminat, λ , atès que el problema només presenta una sola restricció. Avaluant les derivades s'estableix el sistema d'equacions que segueix:

$$\begin{cases} 2xe^{-(x^2+y^2)} + \lambda = 0 \\ 2ye^{-(x^2+y^2)} + \lambda = 0 \end{cases}$$

d'on es veu que λ és igual a $-2xe^{-(x^2+y^2)}$ o bé a $-2ye^{-(x^2+y^2)}$.

Igualant els valors de λ en sorgeix l'equació $y=x$ (aquesta funció està identificada per la recta discontinua a la Gràfica J.2). Si es planteja ara un sistema d'equacions entre aquesta condició i la restricció g (J.11) es troba la solució del problema:

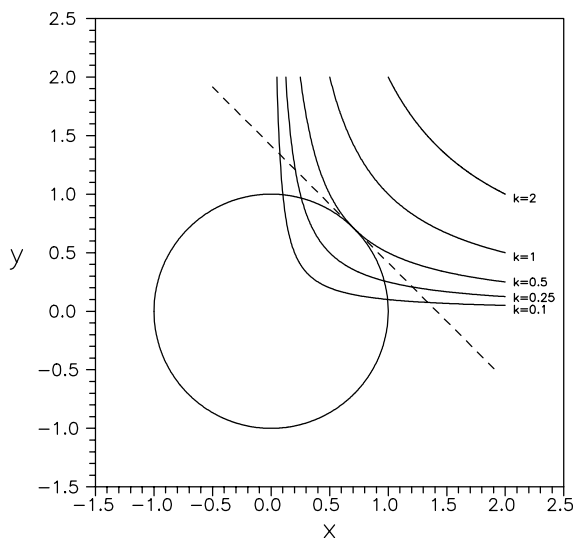
$$x_{\text{òptim}}=y_{\text{òptim}}=1/4.$$

Exercicis de l'apèndix J

1. Fer el que s'indica a cadascun dels apartats següents:

- Representar gràficament el conjunt de punts del pla cartesià que compleixen la condició $x^2+y^2=1$.
- Representar les corbes $f(x,y)=xy=k$ pels valors de $k=0.1, 0.25, 0.5, 1.0$ i 2.0 . En fer això, considerar només valors de x i de y pertanyents al primer quadrant.
- A la vista del resultat gràfic, dir quina és la solució al problema consistent en maximitzar la funció $f(x,y)=xy$ sotmesa a la restricció $x^2+y^2=1$.
- La corba $f(x,y)=xy=k$ té un valor màxim de k infinit. El fet de posar la restricció ha limitat aquest grau de llibertat. El valor màxim s'aconsegueix quan la corba $f(x,y)$ és *tangent* a la corba del lligam. En el punt de contacte les tangents a ambdues corbes són la mateixa. Quina relació té això amb la condició (J.4) del mètode dels multiplicadors de Lagrange ?

Una vegada feta la representació (veure la Gràfica J.3). Veiem que el valor de la funció $f(x,y)$ es fa més gran en considerar una corba situada el més a la dreta i més amunt possible del primer quadrant. El valor de la funció es fa més gran quan més ens allunyem del cercle en aquest sentit i direcció. La imposició de la condició lligam limita la zona d'existència de les corbes $f(x,y)=k$ de les que parlem. En aquest cas, només s'admeten corbes amb valors de $k \leq 1/2$ (les funcions que tenen algun punt comú amb la circumferència). Precisament, el valor més gran de k el trobem per la corba amb $k=1/2$ (la situada al més amunt i a la dreta possible). El màxim es troba en el punt $(x, y) = \left(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$. En aquest punt, les tangents a ambdues corbes són la mateixa (veure la recta discontinua a la Gràfica J.3). Aquesta idea està associada a la relació (J.4) del text. En general, la condició que es compleix en el punt òptim buscat es que els *vectors gradient* de les dues funcions (la funció objectiu a optimitzar $k=f(x,y)$ i la condició lligam) són iguals o *proporcionals*. La constant de proporcionalitat sempre queda indeterminada: és el multiplicador de Lagrange. En aquest exercici, el valor numèric del multiplicador és $\lambda = -0.441$ (exercici 4).



Gràfica J.3. Representació de les gràfiques demanades en el problema 1.

2. Resoldre el mateix problema del text però sense aplicar el mètode dels multiplicadors indeterminats de Lagrange.

La funció $f(x,y)$ és una funció de dues variables. Si imposem la restricció $g(x,y)=x+y^{-1/2}=0$ la podem reduir a una funció d'una sola variable. Per exemple, només cal aplicar a la funció f la condició $y=1/2-x$. Llavors disposem de la nova funció

$$h(x) = f\left(x, \frac{1}{2-x}\right) = e^{-\left[x^2 + \left(\frac{1}{2-x}\right)^2\right]} = e^{-(2x^2 - x + \frac{1}{4})}.$$

Aquesta funció té com a representació gràfica el perfil que es segueix quan es recorre el camí marcat a les gràfiques J.1 i J.2. Per trobar el màxim només ens caldrà derivar respecte a x i igualar l'expressió resultant a zero:

$$\frac{dh(x)}{dx} = (-4x + 1)e^{-(2x^2 - x + \frac{1}{4})} = 0.$$

Atès que la funció exponencial mai s'anul·la, de l'equació anterior s'obté immediatament que la variable x és $1/4$. Es pot comprovar que realment es tracta d'un màxim.

Pel que respecte a la variable y , el seu valor en el punt òptim es pot inferir a partir de la restricció: $y=1/2-1/4=1/4$.

Aquest exercici s'ha pogut resoldre perquè la funció a optimitzar depenia de dues variables i es disposava d'una condició lligam. En general, no sempre és possible resoldre aquest tipus de problemes així. Per exemple, quan es disposa de més variables que el nombre de funcions lligam més una o bé quan no es pot aïllar de forma analítica la variable de les equacions.

3. Prendre la funció $f(x,y)$ de l'exemple resolt en el text i dir quin és el seu diferencial total.

La funció $f(x,y)$ és contínua i derivable en tots els seus punts. És una funció que analíticament es comporta bé i compleix la igualtat de Schwarz enunciada a l'apèndix G. Així doncs, aplicarem la relació (G.1), considerant les identificacions $x_1=x$ i $x_2=y$. El diferencial total de la funció serà:

$$df(x,y) = \sum_{j=1}^2 \left(\frac{\partial f(x,y)}{\partial x_j} \right) dx_j = \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} dy,$$

és a dir,

$$df(x,y) = -2xe^{-(x^2+y^2)}dx - 2ye^{-(x^2+y^2)}dy = -2e^{-(x^2+y^2)}(xdx + ydy).$$

4. Prendre l'exemple d'optimització que s'ha resolt en el text i comprovar la relació (J.4)

Podem fer el càlcul considerant que la variable x_k del text és aquí la x . En aquest cas

$$\frac{\partial f(x,y)}{\partial x} = -2xe^{-(x^2+y^2)} \quad \text{i} \quad \frac{\partial g(x,y)}{\partial x} = 1.$$

El seu quocient és $-2xe^{-(x^2+y^2)}$, que és igual al valor donat en el text per al coeficient λ . En el punt òptim, aquest coeficient pren el valor numèric $-\frac{1}{2}e^{-\frac{1}{8}} \approx -0.441$. S'obté el mateix resultat si es considera que la variable x_k és la y .

5. Comprovar la igualtat (J.5).

Podem separar un terme de la relació (J.3):

$$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_k} \right) + \sum_{j \neq k}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} \right) dx_j .$$

Si hi substituïm escaientment la relació (J.4) en resulta

$$0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x_k} - \frac{\partial f / \partial x_k}{\partial g_1 / \partial x_k} \frac{\partial g_1}{\partial x_k} \right) + \sum_{j \neq k}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} \right) dx_j$$

i el primer terme entre parèntesis val zero. Llavors es compleix que

$$\sum_{j \neq k}^r \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} - \lambda_1 \frac{\partial g_1}{\partial x_j} \right) dx_j = 0 ,$$

on el terme diferencial en la variable x_k ha desaparegut.

6. Suposem que una etapa ciclista transcorre per la superfície d'una muntanya descrita per la funció (J.10). Interpretem que el valor de la funció a cada punt (x,y) dóna, en quilòmetres, l'alçada on ens trobem. Considerem que el "perfil de l'etapa" que es recorre és el camí descrit pel l'equació lligam $x+y=1$. En aquests supòsits, calcular:

- Les coordenades (posició i alçada) del cim de la muntanya.
- Les coordenades del punt més alt de l'itinerari ciclista (port de muntanya).

a) Si plantegem la igualtat a zero dels diferencials parcials s'obté

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = 0 \Rightarrow -2xe^{-(x^2+y^2)} = -2ye^{-(x^2+y^2)} = 0 .$$

La solució es troba immediatament: $x=y=0$. En aquest punt, l'alçada a la que ens trobem és de

$$f(0,0) = e^{-(0^2+0^2)} = e^0 = 1 \text{ km.}$$

b) La funció restricció és $g(x,y)=x+y-1=0$. En plantejar el sistema d'equacions (J.7) escrivim

c)

$$\begin{cases} -2xe^{-(x^2+y^2)} - \lambda = 0 \\ -2ye^{-(x^2+y^2)} - \lambda = 0 \end{cases}$$

d'on, per igualació dels valors de λ , en deduïm la relació addicional $x=y$. Aquesta equació juntament amb la restricció permet plantejar el sistema d'equacions

$$\begin{cases} x = y \\ x + y = 1 \end{cases}$$

que té com a solució $x=y=1/2$. Aquest punt es troba a una alçada de

$$f\left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right) = e^{-\left[\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2\right]} = e^{-\frac{1}{2}} \approx 0.607 \text{ km} = 607 \text{ m.}$$

És clar que, en imposar una restricció, aquest punt s'ha de trobar a una alçada igual o inferior a la corresponent al màxim absolut de la funció i que s'ha calculat a l'apartat anterior.

7. Demostrar la igualtat (J.9).

Partint de la definició (J.8) plantegem la derivada parcial respecte un multiplicador indeterminat λ_k :

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(x_1, \dots, x_r; \lambda_1, \dots, \lambda_M)}{\partial \lambda_k} &= \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \left[f(x_1, \dots, x_r) - \sum_{m=1}^M \lambda_m g_m(x_1, \dots, x_r) \right] \\ &= \frac{\partial f(x_1, \dots, x_r)}{\partial \lambda_k} - \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \sum_{m=1}^M \lambda_m g_m(x_1, \dots, x_r) \end{aligned}$$

La funció f no depèn del multiplicador. La seva derivada s'anul·la. Pel que respecte al sumatori, caldrà aplicar les regles de derivació comentades a l'apèndix A:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(x_1, \dots, x_r; \lambda_1, \dots, \lambda_M)}{\partial \lambda_k} &= \frac{-\partial}{\partial \lambda_k} \sum_{m=1}^M \lambda_m g_m(x_1, \dots, x_r) \\ &= \frac{-\partial}{\partial \lambda_k} \left[\lambda_k g_k(x_1, \dots, x_r) + \sum_{m \neq k}^M \lambda_m g_m(x_1, \dots, x_r) \right]. \end{aligned}$$

En definitiva,

$$\begin{aligned} & \frac{\partial F(x_1, \dots, x_r; \lambda_1, \dots, \lambda_M)}{\partial \lambda_k} \\ &= \frac{-\partial}{\partial \lambda_k} [\lambda_k g_k(x_1, \dots, x_r)] - \frac{\partial}{\partial \lambda_k} \sum_{m \neq k}^M \lambda_m g_m(x_1, \dots, x_r) \\ &= -g_k(x_1, \dots, x_r) \frac{\partial \lambda_k}{\partial \lambda_k} - 0 = -g_k(x_1, \dots, x_r). \end{aligned}$$