Termodinámica estadística: gas diatómico ideal

Jesús Hernández Trujillo
Facultad de Química, UNAM

Función de partición molecular

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Para partículas idénticas indistinguibles en el colectivo canónico (límite cásico):

$$Q(N,V,T) = \frac{q(V,T)^N}{N!}$$

El análisis movimiento de un sistema de partículas puede desacoplarse en:

- El movimiento traslacional del centro de masa.
- El movimiento interno del sistema.

Por lo tanto, la función de partición molecular, $q(V,T)$, se expresa en términos de los grados de libertad:

$$q = q_{\text{tras}} q_{\text{int}}$$

Contribución traslacional

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

- Al igual que en el caso del gas monoatómico ideal, se utiliza el modelo de la partícula en una caja cúbica de potencial infinito.
- Sólo cambia es el valor de la masa de la partícula:

$$q_{\text{tras}} = \frac{V}{\Lambda^3}\,, \qquad \Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi MkT}\right)^{1/2}$$

$M = m_1 + m_2$: masa molecular

Contribución traslacional

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

- Al igual que en el caso del gas monoatómico ideal, se utiliza el modelo de la partícula en una caja cúbica de potencial infinito.
- Sólo cambia es el valor de la masa de la partícula:

$$q_{\text{tras}} = \frac{V}{\Lambda^3}\,, \qquad \Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi MkT}\right)^{1/2}$$

$M = m_1 + m_2$: masa molecular

Contribución interna:

– Se toman en cuenta los grados de libertad vibracionales, rotacionales y electrónicos:

$$q_{\text{int}} = q_{\text{vib}} q_{\text{rot}} q_{\text{elec}}$$

– El movimento vibracional y el rotacional son los de una partícula de masa $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$.

Contribución vibracional

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Bajo la aproximación del oscilador armónico:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, \ldots$$

tales que

- No ha degeneración
- Los estados están igualmente espaciados:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu$$

Contribución vibracional

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Bajo la aproximación del oscilador armónico:

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, \ldots$$

tales que

- No ha degeneración
- Los estados están igualmente espaciados:

$$\Delta E = E_{n+1} - E_n = h\nu$$

Transiciones espectroscópicas (fuente experimental de información).

Reglas de selección:

1. Momento dipolar molecular diferente de cero.
2. $\Delta n = \pm 1$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Función de partición vibracional:

$$
\begin{aligned}
q_{\mathrm{vib}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} \\
&= e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta h\nu}\right)^n
\end{aligned}
$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Función de partición vibracional:

$$
\begin{aligned}
q_{\text{vib}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} \\
&= e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta h\nu}\right)^n \\
q_{\text{vib}} &= \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}
\end{aligned}
$$

Serie geométrica: $\sum_n a^n = 1/(1-a)$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Función de partición vibracional:

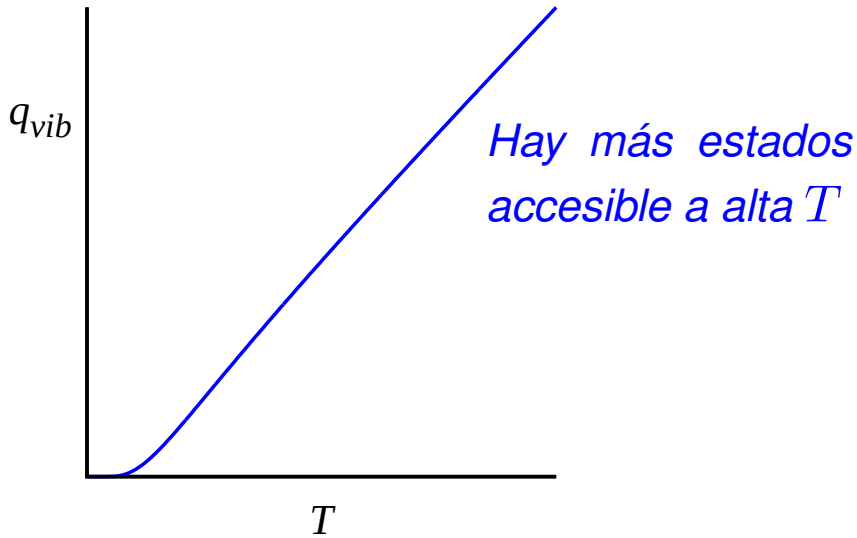
$$
\begin{aligned}
q_{\text{vib}} &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\varepsilon_n} = e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta h\nu} \\
&= e^{-\beta h\nu/2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta h\nu}\right)^n \\
q_{\text{vib}} &= \frac{e^{-\beta h\nu/2}}{1 - e^{-\beta h\nu}}
\end{aligned}
$$

Serie geométrica: $\sum_n a^n = 1/(1-a)$

$$
q_{\text{vib}} = \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}}, \quad \Theta_v = \frac{h\nu}{k}
$$

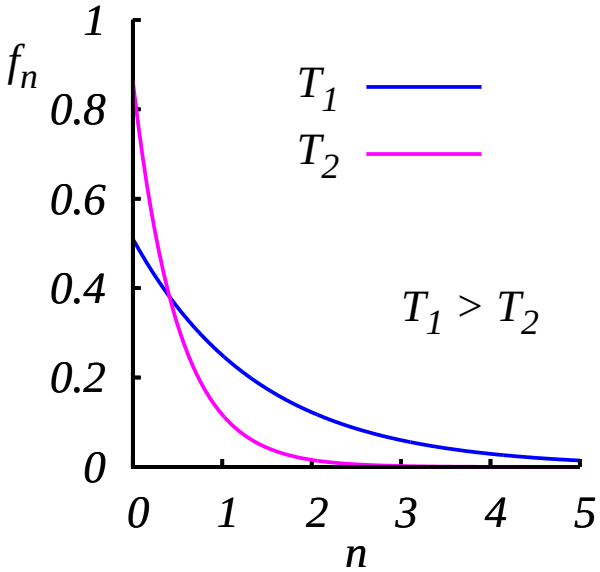
Temperatura vibracional

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

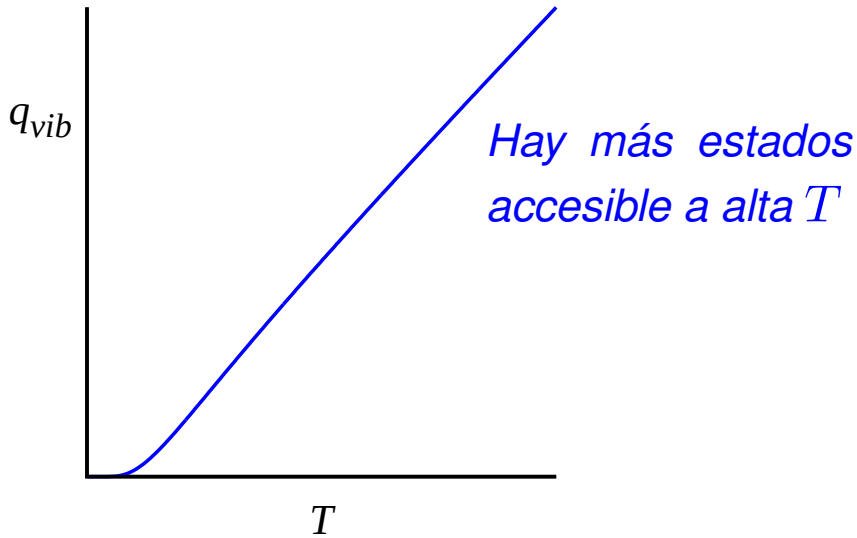


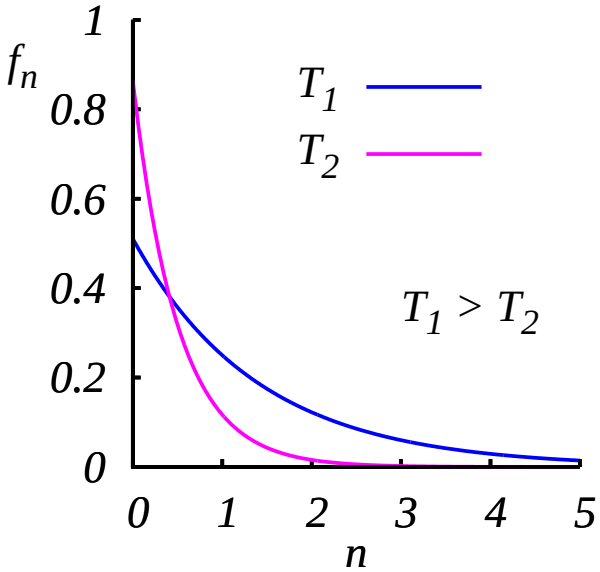
Fracción de moléculas en el estado n:

$$f_n = \frac{e^{-(n+1/2)\Theta_v/T}}{q_{\mathrm{vib}}}$$



Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico





Fracción de moléculas en el estado n:

$$f_n = \frac{e^{-(n+1/2)\Theta_v/T}}{q_{\text{vib}}}$$

Ejemplo:

- Calcula el cociente de la población del primer estado excitado vibracional de I_2 respecto al estado basal a 37° C. Para esta molécula, $\Theta_v = 308$ K.

Contribución rotacional

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

- Niveles energéticos del rotor rígido:

$$\varepsilon_j = \bar{B}J(J+1), J = 0, 1, \ldots$$

donde

$$\bar{B} = \frac{h}{8\pi I c}, \quad \text{en } \mathrm{cm}^{-1}$$

o bien,

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}, \quad \text{en el SI}$$

Además,

$$I = \mu R^2$$

es el momento de inercia molecular.

- La degeneración de los niveles es $\omega_J = 2J + 1$.
- La separación: $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{J+1} - \varepsilon_J = 2J + 2$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

La función de partición rotacional como suma sobre niveles:

$$q_{\mathrm{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\beta\varepsilon_J} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\beta BJ(J+1)}$$

O en términos de la temperatura rotacional,

$$\Theta_r = \frac{B}{k}$$

se obtiene

$$q_{\mathrm{rot}} = \sum_{J=0}^{\infty}(2J+1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Cuando Θ_r/T es pequeño, es posible sustituir la suma por una integral.

Ejercicio:

Dados los valores $\Theta_r = 2.77$ y $85.3\ \mathrm{K}$ para CO y H_2, respectivamente, calcula Θ_r/T y $\Delta\varepsilon(\mathrm{H_2})/\Delta\varepsilon(\mathrm{CO})$ para el mismo valor de J a 300 K.

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Cuando Θ_r/T es pequeño, es posible sustituir la suma por una integral.

Ejercicio:

Dados los valores $\Theta_r = 2.77$ y $85.3\ \mathrm{K}$ para CO y H_2, respectivamente, calcula Θ_r/T y $\Delta\varepsilon(\mathrm{H_2})/\Delta\varepsilon(\mathrm{CO})$ para el mismo valor de J a 300 K.

Respuesta: A 300 K:

$$\frac{\Theta_r(\mathrm{CO})}{T} = 0.0092$$

$$\frac{\Theta_r(\mathrm{H_2})}{T} = 0.2843$$

$$\frac{\Delta\varepsilon(\mathrm{H_2})}{\Delta\varepsilon(\mathrm{CO})} = 30.906$$

La separación entre niveles es ≈ 31 veces mayor en H_2 que en CO

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Al aumentar J, la separación entre niveles se hace mayor pero la contribución de $e^{-\beta\varepsilon_J}$ a q_{rot} disminuye.

Conclusión:

En la mayoría de los casos es apropiado expresar q_{rot} como una integral.

$$q_{\mathrm{rot}} = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T} dJ$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Al aumentar J, la separación entre niveles se hace mayor pero la contribución de $e^{-\beta\varepsilon_J}$ a $q_{\rm rot}$ disminuye.

Conclusión:

En la mayoría de los casos es apropiado expresar $q_{\rm rot}$ como una integral.

$$q_{\rm rot} = \int_0^\infty (2J+1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T} dJ$$

Ejercicio:

Evalúa la integral para obtener

$$q_{\rm rot} = \frac{T}{\Theta_r}, \quad \Theta_r \ll T.$$

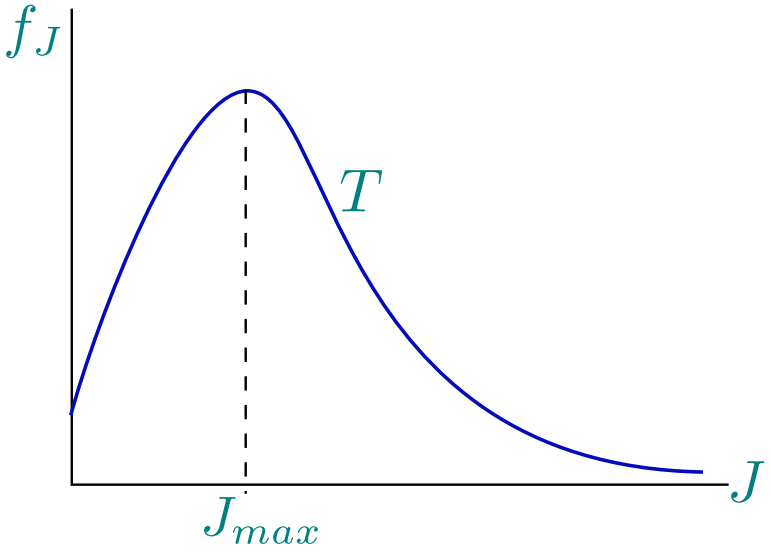
Ayuda: Haz el cambio de variable $u = \Theta_r J(J+1)/T$ para integrar la función exponencial.

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

A bajas T o cuando Θ_r es grande, hay que obtener $q_{\rm rot}$ mediante una suma.

La fracción de moléculas en el nivel J:

$$\begin{aligned} f_J &= \frac{(2J+1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T}}{q_{\rm rot}} \\ &= \frac{\Theta_r}{T}(2J+1)e^{-\Theta_r J(J+1)/T} \end{aligned}$$



Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejercicio:

Demuestra que el máximo de f_j está en

$$J_{max} = \frac{\sqrt{2}\sqrt{\Theta_r T} - \Theta_r}{2\Theta_r}$$

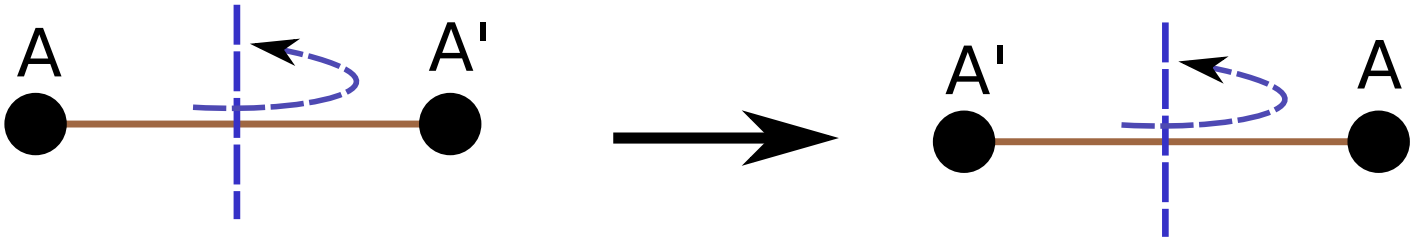
Para ello, hay que obtener la derivada

$$\frac{df_n}{dn} = -(2J+1)^2 \left(\frac{\Theta_r}{T}\right) + 2$$

e igualar a cero cuando $J = J_{max}$.

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Número de simetría En el caso de una molécula diatómica homonuclear, las configuraciones A-A' y A'-A son indistinguibles.



Para evitar contar doble:

$$q_r = \frac{T}{\sigma \Theta_r}$$

donde σ, el número de simetría, toma los valores:

$$\sigma = \begin{cases} 1: & \text{molécula heteronuclear} \\ 2: & \text{molécula homonuclear} \end{cases}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejemplo:

En el espectro rotacional de HCl ($I = 2.65 \times 10^{-47}$ kg m^2), la transición $J = 4 \rightarrow 5$ es la más intensa. ¿A Qué temperatura se obtuvo el espectro?

La constante rotacional es

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} = 2.098 \times 10^{-22}\ \mathrm{J}\,.$$

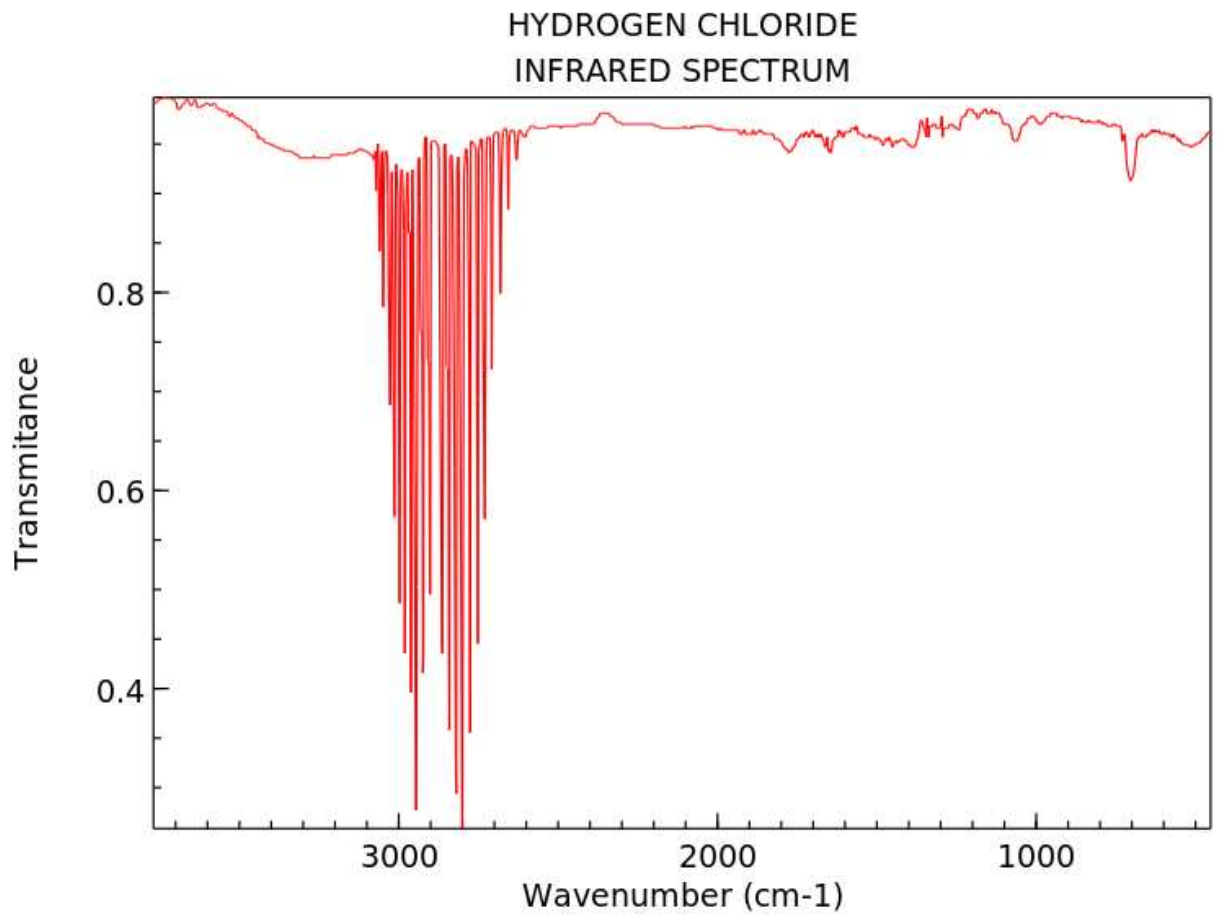
Por lo que $\Theta_r = B/k = 15.20\ \mathrm{K}$.

Dado que $J_{max} = 4$:

$$T = (2J_{max} + 1)^2 \Theta_r / 2 = 615.71\ \mathrm{K}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

El espectro IR experimental muestra la estructura rotacional:



NIST Chemistry WebBook (https://webbook.nist.gov/chemistry)

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejemplos adicionales:

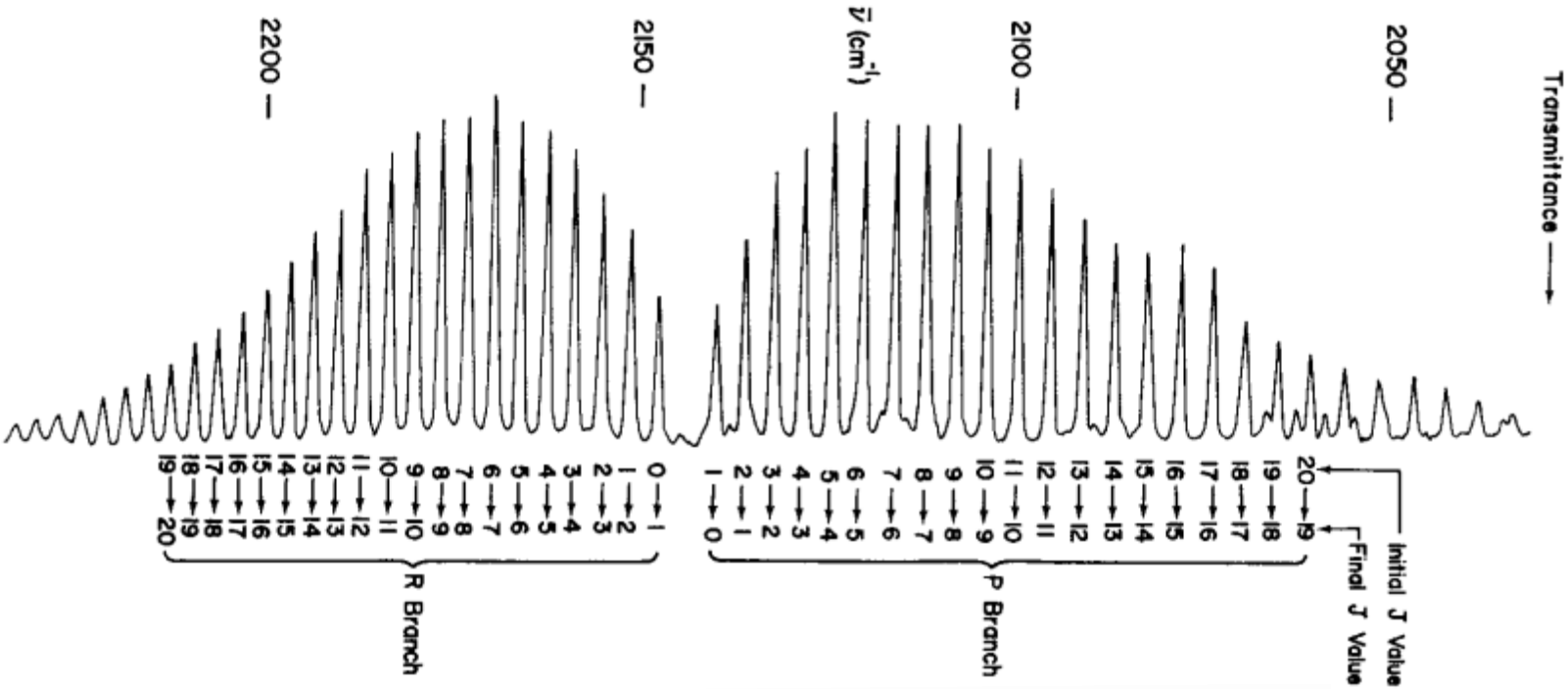
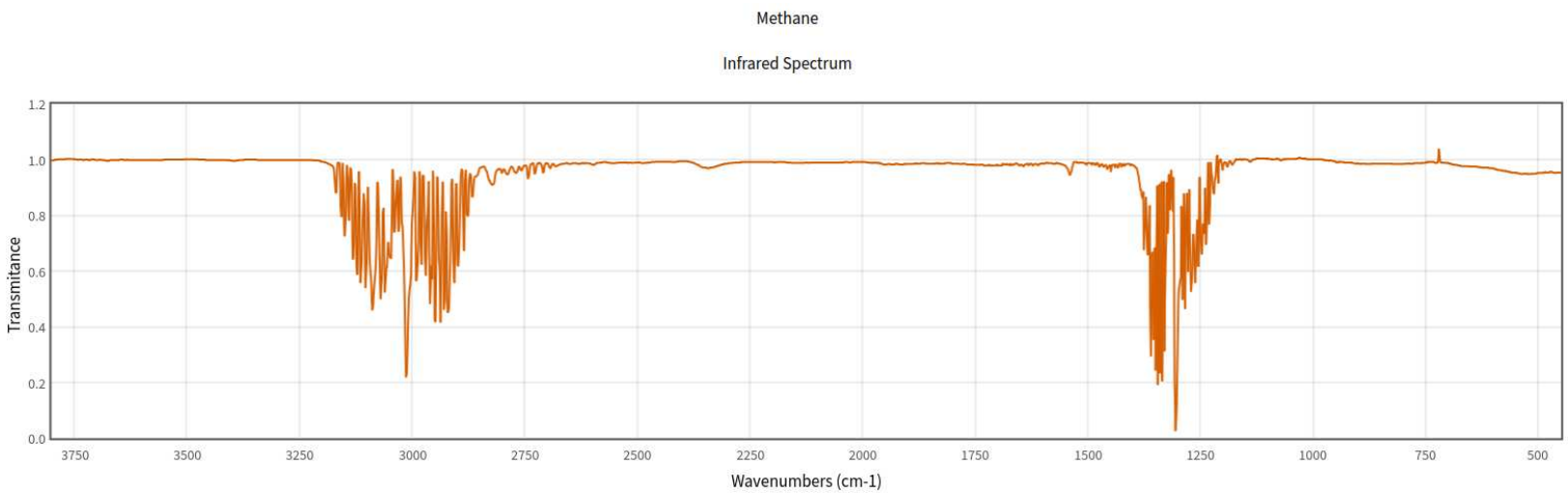


Fig. 3-19. High resolution infrared spectrum of gaseous carbon monoxide.

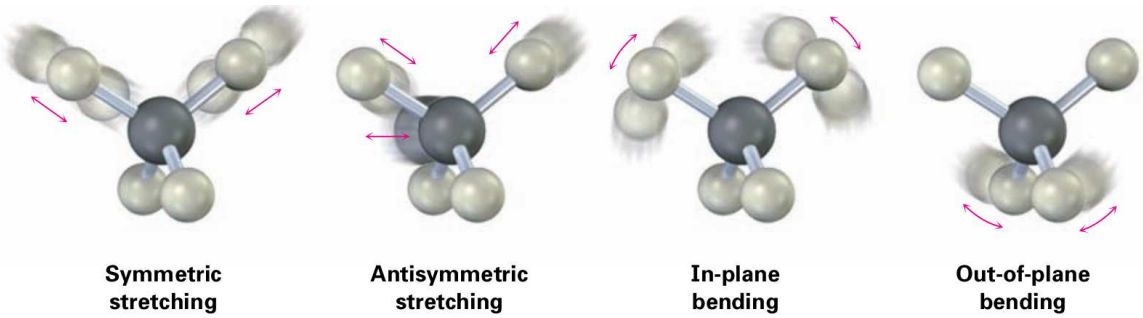
D. C. Harris & M. D. Bertolucci, *Symmetry and Spectroscopy*
An Introduction to Vibrational and Electronic Spectroscopy Dover, 1989

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Una molécula poliatómica:



Fuente: NIST Chemistry WebBook, SRD 69

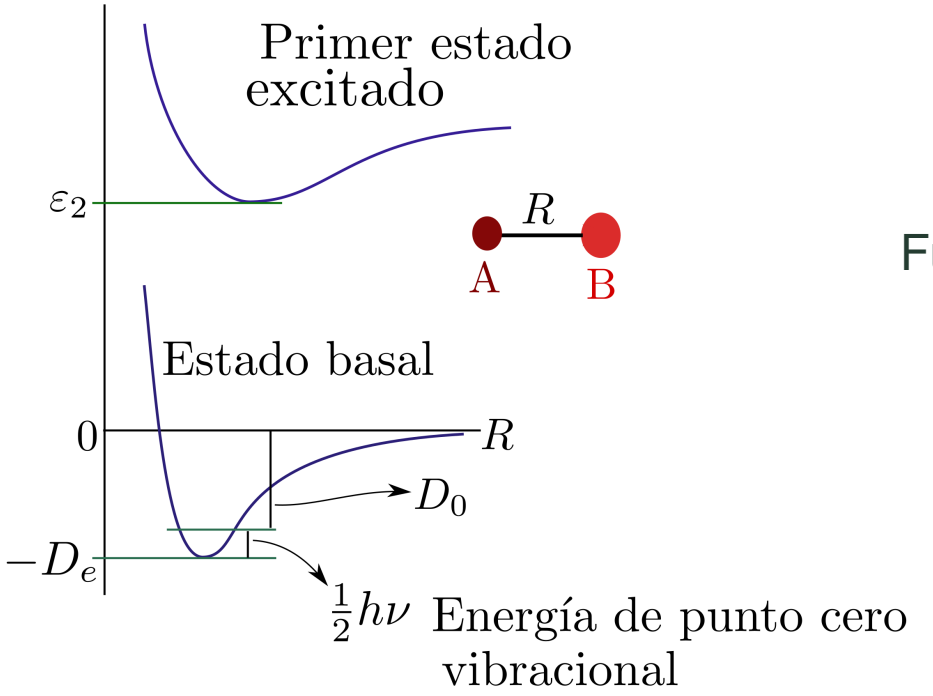


J. McMurry, *Fundamentals of Organic Chemistry.* 7nd. edn., CENGAGE 2007.

Contribución electrónica

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Bajo la aproximación de Born-Oppenheimer, es posible separar el movimiento electrónico del nuclear.



Función de partición electrónica:

$$q_e = \omega_{e1} e^{D_e/kT} + \omega_{e2} e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

$\Rightarrow$ Usualmente, los niveles electrónicos están muy separados en relación a los vibracionales y rotacionales.

Función de partición del gas diatómico ideal

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Bajo las aproximaciones del oscilador armónico y del rotor rígido, la función de partición molecular es

$$q = \underbrace{\frac{V}{\Lambda^3}}_{q_{\text{tras}}} \underbrace{\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}}_{q_v} \underbrace{\frac{T}{\sigma\Theta_r}}_{q_r} \underbrace{\omega_{e1}e^{\beta D_e}}_{q_e}$$

donde

- D_e es la energía de disociación molecular sin corrección de punto cero vibracional.

Además, se requiere $\Theta_r \ll T$.

La función de partición del gas es

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Table 6–1. **Molecular constants for several diatomic molecules***

molecule	electronic state	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	Θ_v (°K)	$\bar{B}$ (cm^{-1})	Θ_r (°K)	$k \times 10^{-5}$ (dynes/cm)	D_0 (kcal/mole)
H_2	$^1\Sigma_g^+$	4320	6215	59.3	85.3	5.5	103.2
D_2	$^1\Sigma_g^+$	3054	4394	29.9	42.7	5.5	104.6
Cl_2	$^1\Sigma_g^+$	561	808	0.244	0.351	3.2	57.1
Br_2	$^1\Sigma_g^+$	322	463	0.0809	0.116	2.4	45.4
I_2	$^1\Sigma_g^+$	214	308	0.0373	0.0537	1.7	35.6
O_2	$^3\Sigma_g^-$	1568	2256	1.437	2.07	11.6	118.0
N_2	$^1\Sigma_g^+$	2345	3374	2.001	2.88	22.6	225.1
CO	$^1\Sigma^+$	2157	3103	1.925	2.77	18.7	255.8
NO	$^2\Pi_{1/2}$	1890	2719	1.695	2.45	15.7	150.0
HCl	$^1\Sigma^+$	2938	4227	10.44	15.02	4.9	102.2
HBr	$^1\Sigma^+$	2640	3787	8.36	12.02	3.9	82.4
HI	$^1\Sigma^+$	2270	3266	6.46	9.06	3.0	70.5
Na_2	$^1\Sigma_g^+$	159	229	0.154	0.221	0.17	17.3
K_2	$^1\Sigma_g^+$	92.3	133	0.0561	0.081	0.10	15.8

* These parameters were obtained from a variety of sources and do not necessarily represent the most accurate values since they are obtained under the rigid rotor–harmonic oscillator approximation.

McQuarrie, Statistical Mechanics

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejemplo:

$$E = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln [q^N / N!]}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejemplo:

$$
\begin{aligned}
E &= kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} = kT^2\left(\frac{\partial \ln[q^N/N!]}{\partial T}\right)_{N,V} \\
&= NkT^2\left(\frac{\partial \ln q}{\partial T}\right)_{N,V} = NkT^2\left(\frac{\partial \ln q_{\text{tras}} q_{\text{int}}}{\partial T}\right)_{N,V}
\end{aligned}
$$

Las contribuciones a E se obtiene mediante:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial \ln q_{\text{tras}}}{\partial T} &= \frac{3}{2T} \\
\frac{\partial \ln q_{\text{v}}}{\partial T} &= \frac{\Theta_v}{2T^2}\left[1 + \frac{2}{e^{\Theta_v/T} - 1}\right]
\end{aligned}
$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

$$\frac{\partial \ln q_{\mathrm{r}}}{\partial T} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial \ln q_{\mathrm{e}}}{\partial T} = -\frac{D_e}{kT^2}$$

Por lo tanto:

$$E = NkT^2\left[\frac{5}{2T} + \frac{\Theta_v}{2T^2} + \frac{\Theta_v}{T^2}\frac{1}{e^{\Theta_v/T}-1} - \frac{D_e}{kT^2}\right]$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{5}{2} + \frac{\Theta_v}{2T} + \frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T}-1} - \frac{D_e}{kT}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

$$\frac{\partial \ln q_{\mathrm{r}}}{\partial T} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial \ln q_{\mathrm{e}}}{\partial T} = -\frac{D_e}{kT^2}$$

En ocasiones, este término se ignora

Por lo tanto:

$$E = NkT^2\left[\frac{5}{2T} + \frac{\Theta_v}{2T^2} + \frac{\Theta_v}{T^2}\frac{1}{e^{\Theta_v/T}-1} - \frac{D_e}{kT^2}\right]$$

$$\frac{E}{NkT} = \frac{5}{2} + \frac{\Theta_v}{2T} + \frac{\Theta_v/T}{e^{\Theta_v/T}-1} - \frac{D_e}{kT}$$

Ejercicio:

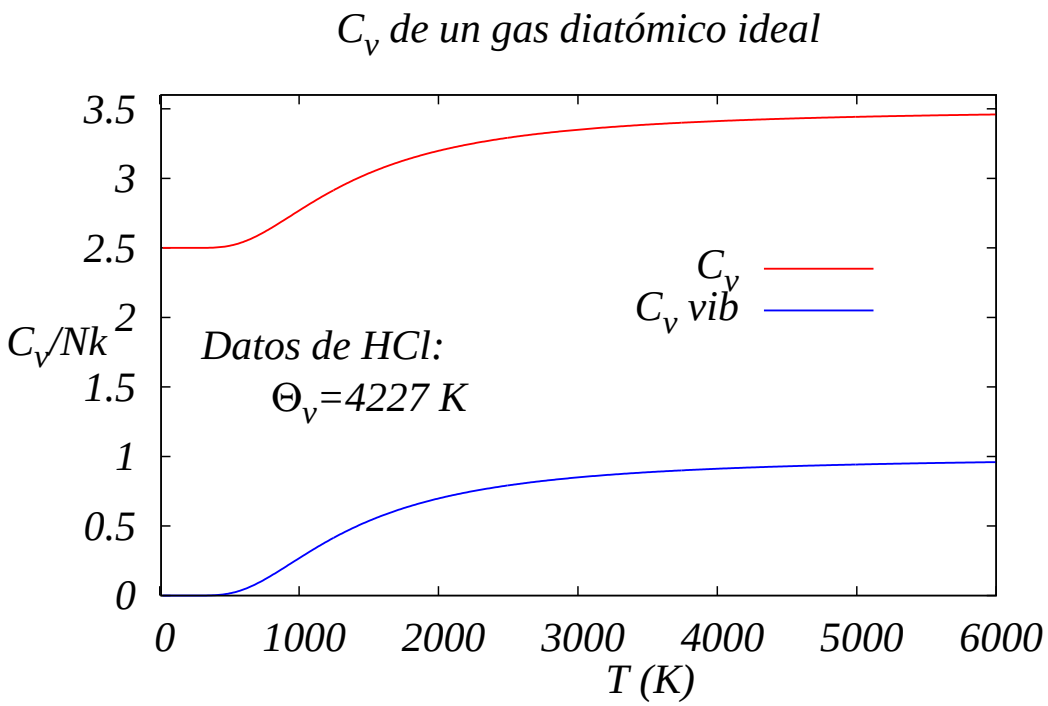
Verifica que para el gas diatómico ideal:

$$p = \frac{NkT}{V}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejercicio: Verifica que

$$C_v = \frac{5}{2}Nk + Nk\left(\frac{\Theta_v}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{\left(e^{\Theta_v/T}-1\right)^2}$$



C_v del gas diatómico ideal depende de la temperatura cuando se toman en cuenta las contribuciones vibracional y electrónicas.

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Energía de Gibbs.

$$\begin{aligned} G &= A + pV = -kT \ln Q + NkT \\ &= -NkT \ln q + kT \ln N! + NkT \\ &= -NkT \ln q + NkT \ln N - \cancel{NkT} + \cancel{NkT} \end{aligned}$$

Por lo tanto:

$$G = -NkT \ln \frac{q}{N}$$

Además, la energía de Gibbs molar es:

$$\begin{aligned} \bar{G} &= -N_A kT \ln \frac{q}{N_A} \\ &= RT \ln \frac{q}{N_A} \end{aligned}$$

Número de Avogadro

donde se usó la constante de los gases:

$$R = N_A k$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Dado que $q(V,T)$ es de la forma $q = f(T)V$:

$$q = f(T)V = f(T)\,\frac{NkT}{p}$$

entonces

$$\frac{q}{N} = \frac{f(T)kT}{p}$$

Por lo tanto:

$$\begin{aligned} G &= -NkT\ln\frac{f(T)kT}{p} \\ &= -NkT\ln[f(T)kT] + NkT\ln p \end{aligned}$$

Al hacer $G^*(T) = -NkT\ln[f(T)kT]$, se obtiene

$$G = G^*(T) + NkT\ln p$$

Es decir, G tiene la forma funcional que se obtuvo en termodinámica clásica.

$$G = -NkT\ln\left(\frac{q}{N}\right)$$

Equilibrio químico

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Se ilustra el procedimiento para la reacción:

$$a_1 A_1 + a_2 A_2 \leftrightarrow b_1 B_1 + b_2 B_2$$

La constante de equilibrio se obtiene mediante

$$\Delta G^{\mathrm{o}} = -RT \ln K_p$$

donde

$$K_p = \frac{p_{B_1}^{b_1} p_{B_2}^{b_2}}{p_{A_1}^{a_1} p_{A_2}^{a_1}}$$

y

$$\Delta G^{\mathrm{o}} = b_1 \bar{G}^{\mathrm{o}}_{B_1} + b_2 \bar{G}^{\mathrm{o}}_{B_2} - a_1 \bar{G}^{\mathrm{o}}_{A_1} - a_2 \bar{G}^{\mathrm{o}}_{A_2}$$

es ΔG en el estado estándar.

Por ejemplo:

$$\bar{G}^{\mathrm{o}}_{A_1} = -RT \ln \left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{A_1}}{N_A} \right)$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Además:

$$K_p = \exp[-\Delta G^{\mathrm{o}}/RT]$$

Ejercicio:

Obtén la expresión de K_p en términos de las funciones de partición moleculares:

$$K_p = \frac{\left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{B_1}}{N_A}\right)^{b_1}\left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{B_2}}{N_A}\right)^{b_2}}{\left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{A_1}}{N_A}\right)^{a_1}\left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{A_2}}{N_A}\right)^{a_2}}$$

Notas:

- Este resultado puede aplicarse para calcular constantes de equilibrio entre gases ideales monoatómicos o poliatómicos.
- La expresión de K_p puede extenderse a la reacción general entre gases ideales:

$$a_1A_1 + a_2A_2 + \ldots + a_mA_m \leftrightarrow b_1B_1 + b_2B_2 + \ldots + b_nB_n$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Ejemplo:

Calcula la constante de equilibrio de la reación:

$$\mathrm{Cl_2(g)} \rightarrow 2\mathrm{Cl}(g)$$

a 298 K.

Datos:

$\mathrm{Cl_2}(g)$:	Θ_v = 808 K	Θ_r = 0.315 K
	$\omega_{e,\mathrm{Cl_2}}$ = 1	D_0 = 57.1 kcal/mol
$\mathrm{Cl}g)$	$^2P_{3/2}$	M = 35.453 g/mol

Para obtener q_e, usar solo la degeneración del estado basal; es decir, no tomar en cuenta los estados excitados.

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

La constante de equilibrio es

$$K_p = \frac{\left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}(g)}}{N_A}\right)^2}{\left(\frac{q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}_2(g)}}{N_A}\right)}$$

El estado estándar es p^{o} = 1 bar.

Para Cl(g):

$$\frac{q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}(g)}}{N_A} = \frac{1}{N_A}\frac{V^{\mathrm{o}}}{\Lambda^3_{\mathrm{Cl}}}\, q_{e,\mathrm{Cl}}$$

donde

$$\Lambda_{\mathrm{Cl}} = \left(\frac{h^2}{2\pi m_{\mathrm{Cl}} kT}\right)^{1/2}$$

Además:

$$V^{\mathrm{o}} = \frac{RT}{p^{\mathrm{o}}}$$

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Además, a partir del término espectroscópico del átomo Cl:

$$q_{e,\mathrm{Cl}} = \omega_{e,\mathrm{Cl}} = 2J + 1 = 4$$

Por lo tanto:

$$\frac{q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}(g)}}{N_A} = \frac{q_{e,\mathrm{Cl}}}{\Lambda^3_{\mathrm{Cl}}} \frac{RT}{N_A p^{\mathrm{o}}} = 3.358 \times 10^7$$

Para $\mathbf{Cl}_2(g)$:

$$\frac{q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}_2(g)}}{N_A} = \frac{1}{\Lambda^3_{\mathrm{Cl}}} \frac{RT}{N_A p^{\mathrm{o}}} \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1 - e^{-\Theta_v/T}} \frac{T}{\sigma \Theta_r} e^{D_e/kT}$$

En este caso, $\sigma = 2$ porque la molécula es homonuclear.

Función de partición molecular
Contribución traslacional
Contribución vibracional
Contribución rotacional
Contribución electrónica
Función de partición del gas diatómico ideal
Equilibrio químico

Además, dado que $D_0 = D_e - \frac{1}{2}h\nu$:

$$\frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}}\,e^{D_e/kT} = \frac{e^{-D_0/kT}}{1-e^{-\Theta_v/T}}$$

Hay que convertir el valor de D_0 de kcal/mol a por J/partícula.

Por lo tanto:

$$\frac{q^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}_2(g)}}{N_A} = 8.318 \times 10^{51}$$

La constante de equilibrio es:

$$K_p = 1.386 \times 10^{-37}$$

Comparar $\Delta G^{\mathrm{o}}_{f,\mathrm{Cl}(g)}$ con el valor experimental de 105.7 kJ/mol:

$$\Delta G^{\mathrm{o}}_{\mathrm{Cl}}(g)/2 = (-RT\,\ln K_p)/2 = 105.14\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$$

¿Por qué hubo que dividir entre dos?