**Física Estadística II – 2020**

**Unidad 3**

**3. Gas ideal de moléculas diatómicas.** Independencia de grados de libertad. Aproximación de Born-Oppenheimer. Grados rotacionales de libertad. Grado de libertad vibracional. Funciones termodinámicas. Grados de libertad nucleares y su interrelación con los rotacionales en moléculas diatómicas homonucleares. Caso del orto y para-hidrógeno. Grados electrónicos de libertad.

(Basado en el Capítulo 8 de Hill)

Segunda parte: Funciones termodinámicas. Grados de libertad nucleares y su interrelación con los rotacionales en moléculas diatómicas homonucleares. Caso del orto y para-hidrógeno. Grados electrónicos de libertad.

Algo más sobre ue(r) y los niveles de energía vibracionales:

Los niveles de energía rotacionales los saqué para un potencial ue(r) que era el que correspondía a los eletrones de la molécula (que rodean a los dos núcleos) en el estado fundamental. Fijense que ν es función de f=d2ue/dr2 en re.

Si mi nube electrónica esta en un estado excitado entonces tengo otra ue. En la figura de abajo esta ue(r) (con su base en ε1 que sería el estado fundamenta de los electrones) y el primer estado excitado ε2, donde vemos que ue(r) es diferente.



Entonces mi molécula tendrá otra frecuencia de vibración característica ya que la curvatura de ue(r) en el fondo del pozo es seguramente diferente. Esta diferencia suele ser muy chica, pero más importante aun, muy raramente tengo a los electrones en estado excitado ¡!! Asi que no me preocupo por esto.

**Rotación:**

Si la molécula diatómica tuviera dos núcleos iguales (por ejemplo H2, O2, ...), denominadas homonucleares o simétricas, tendríamos un problema para la rotación porque habría dos posiciones indistinguibles.



Esto nos llevaría a tener que hacer consideraciones de simetría de la función de onda, que veremos más tarde.

Ahora veremos la rotación para moléculas diatómicas que tienen núcleos diferentes, que se las llama también asimétricas.

Comencemos entonces con este grado de libertad.

Necesito primero los niveles de energía de energía del Hamiltoniano de la rotación.

Para eso recurro a los niveles de un rotor cuántico, que algo vieron en Física Moderna:

La degeneración de estos niveles es

I es el momento de inercia respecto del centro de masa.

Para una molécula diatómica I está dado por

Tenemos entonces para zr, y llamando

θr correspondergía a la temperatura caracterísitca de rotación. Como para tener idea de los valores volvemos a ver la Tabla que vimo para θv



La separación entre niveles sucesivos relativos a kT es

Entonces si es decir podemos considerar que los niveles están muy juntos, y entonces podemos pasar de sumatoria a intergral ¡!!!! Y podemos considerar el límite clásico de zr.

De la tabla donde vimos los valores de θr vemos que a T ambiente, y aun a T menores, θr es realmente chico.

I y θr se obtienen de mecánica cuántica, pero en la práctica se obtienen de mediciones de espectros rotacionales.

Volvamos a nuestra función de partición:

Esta sumatoria no tiene una forma sencilla “única”.

A baja T se pueden usar los primeros términos ya que a medida que j aumenta los términos se achican notablemente (→0).

A alta T, podemos pasar de suma a integral ¡! ⇒

Si hago un cambio de variable: x=j(j+1) ⇒ dx = (2x+1) dx

Y esta integral es super fácil:

Entonces:

Cuando T no es tan alta como para que la integral sea casi 100% correcta, entonces se tiene

Podemos ver que da si calculamos zr de manera clásica (recuerden que dijimos que se podría).

⇒

El Hamiltoniano está dado por:

⇒

A la rotación entonces la podemos tratar clásicamente (o completamente excitada”).

Esto es así aun en el caso de moléculas simétricas, pero con una corrección, como el N! del gas de MB. Hay que dividir en 2 para no contar dos veces el mismo microestado. Despues veremos que esto surge naturalmente.



Entonces en el caso de molécula diatómica simetrica quedaría:

con σ=1 para moléculas no-simétricas y σ=1 para moléculas simétricas.

σ se denomina número de simetría.

Veamos ahora la contribución de la rotación a las funciones termodnámicas:

A E y CV lo pordríamos deducir sin Física Estadística.

Como ¿??? Con el principio de equipartición sabiendo que tenemos dos grados de libertad (θ y ϕ) y la energía asociada es cinética (a diferencia de la vibracional que tiene contribuciones cinética y potencial ¡!!).

Para sacar CV a T bajas hay que volver a la sumatoria, quedarnos con unos cuantos términos y ....

En la figura que sigue está la gráfica de CV para la parte rotacional:



Bueno, ya resolvimos el aporte de todos los grados de libertad ¡!!

Algo interesante de la rotación: Cual es el estado rotacional más probable a una dada T?

La probabilidad de ocupación de un nivel da lo mismo que la fracción de ocupación de ese nivel. Supongamos que el nivel de interés tiene j igual a un número J

⇒

Ahora solo tengo caclular el J tal que

Esto da

Habría que verificar esto. Yo no lo calculé ¡!!!

Entonces, a diferencia de los niveles vibracionales, donde el más poblado es el fundamental, para la rotación no ¡!!



|  |  |
| --- | --- |
| **Thank you****Statisical Physics ¡!!!!** | Minion themed Thank You party invitation |

 **Calculemos ahora las funciones termodinámicas de la molécula diatómica en su “totalidad”:**

Resumiendo tenemos:

traslación y rotación con tratamiento clásico

vibración con tratamiento mecánico-cuántico

estados electrónicos en el estado fundamental

Si un grado de libertad se trata clásicamente, cuánticamento y “desexcitado” depende de la magnitud del espaciado entre los niveles consecutivos y kT.

Para casos típicos se tiene:

kT = O(0.03eV) para T ambiente ~300 K

Δε(traslacional) = (10-18 eV) → clásico

Δε(rotacional) = (5×10-4 eV) → clásico

Δε(vibracional) = (0.03 eV) → cuántico

Δε(electrónico) = (5 eV) → desexcitado

Repasemos los criterios:

clásico: Δε << kT ⇒ θ << T

cuántico: Δε = O(kT) ⇒ θ = O(T)

desexcitado: Δε >> kT ⇒ θ >> T

Para pasar a K debo dividir los valores de Δε en k (=8.62×10-5 eV/K) ⇒

Δε(traslacional) = (10-18 eV) corresponde a una θ~1×10-13 K → clásico

Δε(rotacional) = (5×10-4 eV) corresponde a una θ~10 K → clásico

Δε(vibracional) = (0.03 eV) corresponde a una θ~1000 K → cuántico

Δε(electrónico) = (5 eV) corresponde a una θ~105 K (100.000 K) → desexcitado

Bajo estas condiciones tenemos entonces:

(A es F: energía libre de Helmhotz ¡!!!. Hay libros que la llaman A, y usan F para la de Gibbs)



En general ωe1 = 1(salvo algunas excepciones como el O2 y el NO)

Observemos que CV es (5/2) Nk para T << θv y llega a (7/2) Nk para T>>θv

A T muy bajas la rotación ya no se comporta clásicamente entonces aporta menos a CV y cae a (3/2)Nk

Esquema:



Cuando se hace necesario considerar el primer estado excitado electrónico tenemos:



Esto genera un aporte a CV que es máximo a ~74 K.

Cómo se calcula esta T ¿???

Yo calcularía primero E:

.....

**Gas de moléculas diatómicas simétricas:**

Tenemos una molécula diatómica con 2 núcleos idénticos

⇒ has dos intercambios que no se distinguen:



La función de onda tendrá que ser entonces simétrica o antisimétrica dependiendo de los núcleos para un intercambio de núcleos.

Esto también sucede con otros tipos de simetrías: CH4, ...



Consideremos entonces un gas de un solo componente, con N moléculas, a una temperatura T, contenido en un volumen V, as always ¡!!!!

Molécula diatómica homonuclear a T baja, pero no tanto, ya que seguiremos considerando los grados de libertad de traslación como “clásicos”.

Ahora, en z, sólo se incluirán los autovalores de energía con la simetría apropiada.

Por ejemplo, en el caso de una molécula de Hidrógenos, H2, los núcleos son fermiones (tengo un solo protón) entonces deberé considerar los eigenvalores que cumplem con este requerimiento de simetría.

En el caso del H2, como θr = 85.4 K, no necesitamos T tan bajas para que aparezcan los efectos cuánticos.

Antes de seguir antes no habíamos dicho nada de la parte nuclear de la molécula. Si de la vibración de los núcleos y de la rotación, pero no del aporte a la energía interna por parte de los núcleos mismos ¡!!! Sin embargo si vimos el aporte de los electrones.

Por qué fuimos tan discriminadores ¿??? En realidad deberíamos haber tenido:

Recuerdo de la Unidad 8 de FE I:

La separación entre el estado fundamental nuclear y el primer excitado es muy grande:

Δεn = O(1 MeV)

Recuerdo que para los electrones: Δε(electrónico) = (5 eV) → desexcitado

O sea que con más razón para los núcleos ¡!!!!

Si quiero tener idea de que temperatura corresponde a 1 MeV hago lo siguiente

1 MeV = kT y esto me da una T=O(1010 K)

Esto me indica que a T ambiente el núcleo del átomo estará casi con 100% de probabilidad en el estado fundamental

(recuerdo que P(E) depende de e-E/kT)

Esto significa que el segundo término en zn es super chiquito y podría despreciarlo. Entonces, suponiendo que el estado fundemental nuclear tenga degeneración ωn1 y si considero como 0 al nivel fundamental εn1, entonces

Y en general ωn1 = 1 ¡!!!!

Por eso ni se lo pone ¡!!!

Ahora, aunque sea 1, lo pondremos explicitamente en todo:

Analicemos el tema de la simetría.

La función de onda de los electrones, ψe, (consideraremos en estado fundamental) debe ser antisimétrica ante cambios en los electrones.

En general (y en particular para el H2) ψe del estado fundamental es simétrica ante cambios de núcleo.

Esto se determina a partir de los orbitales de la molécula.

ψt no es afectada por un cambio de núcleo, ya que solo le interesa la posicion del centro de masa.

ψv tampoco es afectada porque solo depende de la distancia entre ellos. Quién está de un lado y quién del otro, no le importa ¡!!!

Esto quiere decir que ambas, ψt y ψv, son simétricas.

Cuando no me importa ⇒ son simétricas ¡!!

En conclusión: ψ tendrá la simetría que tenga el producto de ψrψn ¡!!!

Si el núcleo tiene un número impar de nucleones ψ deberá ser antisimétrica y si es par, simétrica.

Ahora, supongamos que sn sea el spin nuclear (en unidades de h/2π).

En el caso del Hidrogeno en particular tenemos:

La degeneración del estado nuclear fundamental de cada núcleo es (igual que la del rotor cuántico ¡!!!)

Supongamos que las eigen-funciones de onda del estado fundamental sean

Si llamamos A a un núcleo y B al otro (aunque en realidad no los puedo distinguir ¡!!!) una función de onda de la forma:

es una posible función de onda anti-simétrica nuclear para esta molécula.

Verifiquemos ¡!! Si escribo la misma función intercambiando B por A:

veo que efectivamente es

Esta función (combinada) existe para cada par de microestado fundamental nuclear: 12, 13, ...., 1ωn1, etc.

Si contamos cuantos son, resulta

y no tengo más posibilidades de armar función anti-simétricas.

Vaemos ahora cuantas simétricas tendríamos.

Una posibilidad es

porque si cambiamos A por B tenemos la misma ¡!!! A ver?

Es la misma ¡!!! Me quedo tranquila ¡!!

Y de estas tenemos:

Otra posibilidad de función de onda simétrica es simplemente

Y de estas tenemos

Entonces en total para las simétricas tenemos:

El número total de estados nucleares para esta molécula es la suma de los anti más lo simétricos ⇒

Pasemos ahora a ψr

Estas funciones de onda son tales que:

No consideraremos la normalización de esta parte de la función porque en realidad es una constante. Entonces, la función es (confíen ¡!!!)

donde las Pjm son las funciones asociadas de Legendre definidas como

donde x = cos θ

Si interambiamos los núcleos la coordenada θ pasa a ser π-θ, y la coordenada ϕ pasa a ser ϕ+π

A ver si logramos visualizar esto:



Entonces, teniendo en cuenta que cos(π-θ) = - cos(θ) tenemos que:

Para la otra parte de la función tenemos

Esto viene de:

Finalmente entonces tenemos

O sea que para j par ψr es simétrica (no cambia de signo ¡!!!) y para j impar es antisimétrica (cambia de signo ¡!!)

Ahora si podemos ver ψnψr ¡!!!!

Si el núcleo de la molécula homonuclear tiene un número impar de nucleones, ψ y por lo tanot ψnψr debe ser antisimétrica ante un intercambio de los núcleos.

Entonces para estados rotacionales con j par, como ψr es simétrica, si o si ψn deberá ser antisimétrica para que el producto de las dos me de antisimétrica.

De igual manera, para j impar, como ψr es antisimétrica, si o si ψn deberá ser simétrica para que el producto de las dos me de antisimétrica.

La otra situación sería si el núcleo de la molécula homonuclear tiene un número par de nucleones. Entonces ψ y por lo tanot ψnψr debe ser simétrica ante un intercambio de los núcleos.

Entonces para estados rotacionales con j par, como ψr es simétrica, si o si ψn deberá ser antisimétrica para que el producto de las dos me de simétrica.

De igual manera, para j impar, como ψr es antisimétrica, si o si ψn deberá ser anti simétrica para que el producto de las dos me de simétrica.

Sigamos ahora con la función de partición, para lo cual teníamos

Ahora ya no tenemos zr independiente de zn ¡!!! Entonces lo correcto es poner:

es decir que las tenemos combindas, donde



Si sn = 0, como por ejemplo en el O216 tenemos para la degeneración del estado fundamental nuclear ωn1 = 2 sn +1 = 1.

Entonces los simétricos son y los antisimétricos

⇒ como ψnψr debe ser simétrica, tendríamos:



es decir

Es decir que no aparecen los estados rotacionales con j impar ¡!!!

Para moléculas heteronucleares XY tendríamos

donde

En el límite de T alta ambas:

En la parte de la rotación sumamos uno de por medio, es decir que me quedan como dos mitades ¡!! ⇒

Y aquí está el 2 que habíamos visto antes, como σ=2 ¡!!

De igual forma tenemos para la molécula heteronuclear

Vemos que cuando estamos en el límite clásico, en realidad la hetero y la homo son separables solo que hay que acordarse de poner el 2 en el denominador en la homo.

Volvamos ahora al Hidrógeno.

El núcleo es antisimétrico (tenemos solo un protón), por lo tanto tenemos sn = 1/2 y ωn1 = 2 (spin up o spin down)

Las moléculas de Hidrógeni en el estado rotacional par, es decir j=0, 2, 4, ..., se denominan para-hidrogeno, p-H2, y las moléculas que tienen estado rotacional impar, es decir j=1, 3, ..., se denominan orto-hidrógeno, o-H2

Las propiedades termodinámicas del H2 se sacan como ya sabemos de Z del gas.

A las temperaturas de interes (entre 10 K y 300 K) la translación es clásica, los grados de libertad de vibración y electrónicos están desexcitados.

La fracción de moléculas otro- a para-hidrógeno en el equilibrio estaría dado por

En el límite de T alta da casi lo mismo que entonces

Esto quiere decir que en a totalidad tengo 3 partes de orto y 1 de para. Es decir 3/4 de orto y 1/4 de para.

En el límite de T baja tenemos que desarrollar la sumatoria ⇒

Es decir que la mezcla en el equilibrio tiende a 100% de para-Hidrógeno (j=0) cuando T→0





La contribución “rotacional-nuclear” a CV se puede estimar a partir del Z.

En la figura se muestra el CV de la muestra completa, y el del para y orto-H2 por separado:



La curva experimental no ajusta con nada ¡!!

Esto se debe a que la conversión de orto a para es muy lenta.

Entonces cuando se enfría el gas desde la T ambiente, la composición no acusa recibo inmediatamente. Entonces es como que sigo con la proporcionalidad de la T ambiente ¡!! (3/4 de o-H2 frente a 1/4 de p-H2)

El tema aquí es que el gas está en un estado meta-estable “congelado” con 3/4 de orto y 1/4 de para, entonces el CV sería:

y ahi si se parece la curva a la experimental ¡!!

Si se usa un catalizador, entonces si se obtiene la curva teórica ¡!!!

|  |  |
| --- | --- |
| 1280x720 Minions Funny 2 720P HD 4k Wallpapers, Images, Backgrounds, Photos  and Pictures | **THE END ¡!!!!!** |