Le funzioni di partizioni servono per passare dalle informazioni di livello molecolare a livello macroscopico. Da singola molecola e a un insieme di molecole.

Intuitivamente possono essere viste come in quanti modi diversi una molecola può organizzarsi.

Chiamata termodinamica statistica proprio perché è un approccio statistico, cioè su popolazione elevata, e servono stimatori su campioni grandi.

Le funzioni di partizione servono sia per termodinamica che per cinetica.

Per la termodinamica riusciamo a ricavare entalpie, entropie e , che servono per calcolare l’energia libera di una reazione. Come un indicatore di quanto il sistema preferisce stare in una fase piuttosto che in un’altra. E per calcolare la **costante di equilibrio.**

Per la cinetica invece permettono di trovare le velocità di reazione. Una volta trovata l’energia libera tra reagenti e stato di transizione ho la costante cinetica.

**Sistema isolato: microcanonico**. Energia costante. Non c’è scambio di energia.

Vale .

**Sistema chiuso: macrocanonico.** Temperatura costante. C’è scambio di energia termica. .

Nei il numero di stati energetici è distribuito come una gaussiana. Per questo motivo, anche a temperatura ambiente ho una piccola probabilità che una reazione avvenga (eventualmente avviene infatti: ergodico). Questa gaussiana è la distribuzione di Maxwell Boltzmann.

**Un sistema è caratterizzato dai suoi microstati.**

Ho delle probabilità di essere in un certo stato.

Sistemi ergodici.

Il calcolo della funzione di partizione a livello molecolare è un problema di conteggio. Se sono distinguibili il conteggio è semplice. Solitamente sono indistinguibili. Ma se la popolazione è sparsa (abbiamo più stati che molecole) la separazione tra stati è bassissima: ci sono più livelli energetici che molecole, quindi la popolazione di un singolo livello energetico è 1.

Con **l’approssimazione RRHO gli stati sono indipendenti**, quindi abbiamo vari contributi sulla funzione di partizione: rotazionale, vibrazionale, ecc. ecc.

Le funzioni di partizioni sono ricavate a partire dalla soluzione della TISE, mettendo gli autovalori dentro: . Con autovalore, contente tutti i contributi (traslazionale, vibrazionale ecc.)

### 

cambia poco la con l’aumentare della temperatura. Quindi gli stati vibrazionali di queste due molecole rimangono costanti: potrebbe essere per il fatto che hanno molti più bond rispetto alle altre molecole, e quindi più “fissate”.

### 

Dipende pesantemente dalla massa, quindi molecole pesanti hanno più probabilità di trovarsi in diversi stati traslazionali con probabilità simili.

gaussian assume che il primo stato energetico è molto più grande di . Quindi l’esponente =1.

Gli errori sono causati dai moti vibrazionali interni a basse frequenze nelle rotazioni, che non sono modellati nel RRHO.