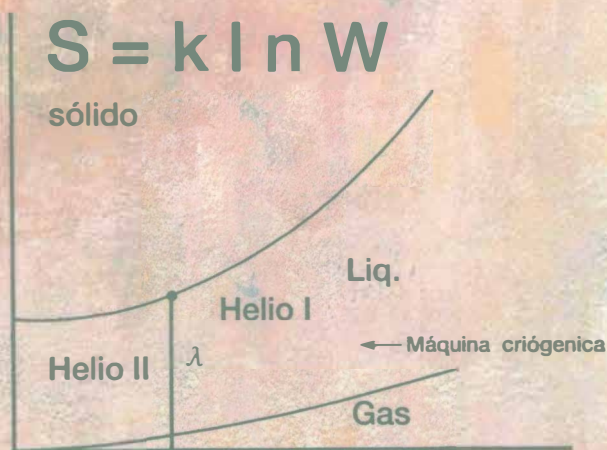


Termodinámica Estadística

Leopoldo García-Colín Scherer

Gibbs

Boltzmann



Maxwell

Clausius



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA



Leopoldo García
Colín-Scherer,
(Profesor Distinguido
del Departamento de
Física de la
Universidad
Autónoma
Metropolitana-

Iztapalapa) es egresado de la Escuela de Ciencias Químicas (1953) y de la Facultad de Ciencias (1954) ambas de la UNAM. En 1960 obtuvo el doctorado en Física Teórica de la Universidad de Maryland (EUA).

Su principal área de investigación es la Física Estadística, en particular aplicada a la fundamentación de los procesos irreversibles. Es autor de más de 150 trabajos originales de investigación y más de 50 de difusión y divulgación de la ciencia. Además, ha escrito 13 libros sobre diversos temas en Termodinámica, Teoría Cinética de la Materia y Mecánica Cuántica.

Ha recibido varios honores, entre los cuales se encuentran el premio de Ciencias de la Academia de la Investigación Científica (1965), Miembro del Colegio Nacional (1977), Premio Nacional de Ciencias y Artes en Ciencias Físico-Matemáticas y Naturales (1988) y Fellow de la Academia de Ciencias del Tercer Mundo (1989). Es también miembro del Sistema Nacional de Investigadores, y poseedor de una Cátedra de Excelencia Nivel I del Conacyt (1992-1994).

Termodinámica Estadística



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Dr. Julio Rubio Oca
Rector General

M. en C. Magdalena Fresán Orozco
Secretaria General

UNIDAD IZTAPALAPA

Dr. José Luis Gázquez Mateos
Rector

Dr. Antonio Aguilar Aguilar
Secretario

Dr. Luis Mier y Terán
Director de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dr. Salvador Antonio Cruz Jiménez
Jefe del Departamento de Física

Miguel Sandoval Arana
Jefe de Producción Editorial

Termodinámica Estadística

Leopoldo García-Colín Scherer



Primera edición: 1995

© UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
Av. Michoacán y La Purísima
Iztapalapa, 09340, México, D.F.

ISBN: 970-620-603-5

Impreso y hecho en México

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Ordenes de Magnitud	2
Capítulo 2. Sistemas Formados por Partículas Distinguibiles	5
2.1 Partículas Clásicas Independientes	5
2.2 El Problema de Boltzmann	8
2.3 Sólido Cristalino	19
2.4 Paramagnetismo	21
Referencias y Problemas.	24
Capítulo 3. El Gas Monatómico Ideal	27
3.1 Modelo para un Gas Ideal	27
3.2 Indistinguibilidad	32
3.3 Función de Partición Cuántica	37
Apéndice I. Multiplicadores de Lagrange	40
Apéndice II. La Aproximación de Stirling	41
Apéndice III. La Energía Cinética de un Cuerpo Rígido	42
Referencias y Problemas.	43
Capítulo 4. La Distribución de Maxwell-Boltzmann	47
4.1 Distribución de Velocidades	47
4.2 Distribución de Celeridades	49
4.3 Distribución Barométrica	53
4.4 Equipartición de la Energía	55
Problemas.	59
Capítulo 5. Las Estadísticas Cuánticas	63
5.1 Elementos de Mecánica Cuántica	63
5.2 Estadísticas Cuánticas	68
a) Bosones	69
b) Fermiones	70
5.3 Propiedades termodinámicas de bosones y fermiones	73
Referencias y Problemas.	82
Capítulo 6. Sistemas que Obedecen la Estadística de Fermi-Dirac	85
6.1 Distribución de Partículas	85
6.2 Funciones Termodinámicas de un Gas de Fermiones	89

6.3 Electrones en Metales	93
6.4 Emisión Fermiónica y Efecto Fotoeléctrico	96
6.5 Magnetismo en Metales	102
Referencias y Problemas.	104
Capítulo 7. Sistemas que obedecen la estadística de Bose-Einstein	107
7.1 Condensación de Bose	107
7.2 La Radiación del Cuerpo Negro. Estadística de Fotones	117
7.3 La Teoría de las Propiedades del He4 (Superfluidez)	124
Referencias y Problemas.	128
Capítulo 8. Sistemas Formados por Partículas Independientes con Estructura Interna	131
8.1 Generalidades	131
8.2 Gases Diatómicos	134
8.3 Contribución Vibracional	147
8.4 Contribución Electrónica	149
8.5 Gases Poliatómicos	152
Referencias y Problemas.	155
Capítulo 9. Sistemas Formados por Partículas Interactuantes.	
Las Ideas de J. W. Gibbs.	159
9.1 Generalidades	159
9.2 Relación con la Termodinámica Clásica	167
Referencias y Problemas.	174
Capítulo 10. Sólidos Cristalinos	177
10.1 Introducción	177
10.2 Tratamiento Clásico. Vibraciones Armónicas	178
10.3 Modelos de Debye y Einstein	182
10.4 Modelo de Born y van Karman. espectro de Frecuencias	189
Referencias y Problemas.	193
Capítulo 11. Gases Imperfectos y Región Crítica	197
Referencias y Problemas.	206
Capítulo 12. Propiedades Eléctricas y Magnéticas de la Materia	211
12.1 Polarización Eléctrica	211
12.2 Paramagnetismo	216
12.3 Ferromagnetismo	220
Apéndice: La Función de Brillouin	229
Referencias y Problemas.	230
Capítulo 13. Equilibrio Químico y Tercera Ley de la Termodinámica	233
13.1 Introducción	233
13.2 Reacciones Químicas. Ley de Acción de Masas	234
13.3 Constantes Químicas	240

13.4 Equilibrio Cristal-Vapor	245
13.5 Entropía y Tercera Ley de la Termodinámica	251
Referencias y Problemas.	263
Capítulo 14. Teoría de Líquidos Simples.	267
14.1 Introducción	267
14.2 Propiedades Termodinámicas en el Conjunto Gran Canónico	268
14.3 Funciones de Distribución Reducidas	269
14.4 Propiedades Termodinámicas	271
14.5 Cálculo de Funciones de Distribución	276
14.6 Ecuaciones de Percus-Yevick y Cadena Hipertejida	283
14.7 Análisis Diagramático	285
14.8 Factor de Estructura y Ecuación de Ornstein-Zernicke	293
14.9 Principios de Teorías Perturbativas	295
Referencias y Problemas.	299
Capítulo 15. Teoría de Fluctuaciones	303
15.1 Introducción	303
15.2 Probabilidades de las Fluctuaciones Termodinámicas	304
15.3 Algunos casos especiales	310
15.4 Movimiento Browniano y Radiación Electromagnética	314
Referencias y Problemas.	316

Prólogo

Este libro es el resultado de haber impartido la materia de Física Estadística bajo diferentes nombres, en diferentes instituciones de la República y en diferentes ocasiones, por ya más de treinta años. De toda esta enseñanza han surgido varias opciones para clasificar los diferentes temas cubiertos y el nivel a que se han presentado. La opción más simple y también la más práctica fue la de separar el material que, a juicio del autor, cubre las necesidades de un curso semestral a nivel de licenciatura, de aquel que es más adecuado para un curso a nivel de Maestría en Física. El contenido de este libro está dedicado a suplir las necesidades de los varios cursos a nivel de licenciatura que se imparten en diferentes departamentos de varias Universidades del país. Es fácilmente adaptable para satisfacer las demandas que exigen departamentos de química, ingeniería química, ciencias de materiales, física, ingeniería mecánica y bioquímica. La selección del material y su complementación adecuada en cada caso es prerrogativa del profesor del curso. Solo como un ejemplo, en la licenciatura en física de la UAM-Iztapalapa, la materia de Física Estadística se cubre en dos trimestres cada uno (22 semanas) con 41/2 horas de clase por semana. El autor del libro utiliza integralmente su contenido, además de una introducción extensa a la teoría cinética de los gases. Esto demanda naturalmente, que los alumnos tengan bases sólidas en física teórica a nivel intermedio y en algunos métodos matemáticos de la física. Pero el texto mismo no requiere de estas bases en cuyo caso el material a cubrir puede reducirse para suplir estas deficiencias. El contenido mismo del libro requiere de algunos comentarios. Primero el enfoque. Se eligió el seguido pro Boltzmann hace ya casi ciento veintitrés años por ser el más accesible al lector no especialista. Tender un puente entre el complejo cosmos microscópico formado por las 10²³ átomos o moléculas que integran 1 mol de una substancia, cualquiera que el lector elija, y las propiedades observables de dicha substancia, no es un problema trivial. Ni tampoco es cuestión de pretender usar ni métodos matemáticos ni computadoras muy sofisticadas. Ayudan ambos sí, pero no resuelven el problema. Este es uno de características totalmente inductivas basadas en una lógica Bayesiana; como podemos usar la información disponible de un sistema sobre el cual el total de la

información no nos es accesible, para predecir otra información de necesidad incompleta, pero irrefutablemente comprobable pro el experimento. Naturalmente en el caso de sistemas físicos, químicos y hasta biológicos este programa debe ser totalmente consistente con las leyes que gobiernan a los átomos y moléculas de que están formados. El gran mérito de J.C. Maxwell primero, pero realmente de L. Boltzmann fué precisamente ese: Nos enseñó como el programa inductivo de Bayes funciona de maravilla cuando se hace inteligentemente. Apenas hoy estamos empezando a comprender lo profundo de las ideas de Boltzmann. El lo hizo para sistemas "ideales", esto es, suponiendo que entre los constituyentes microscópicos del sistema en cuestión, no hay interacción alguna. La estructura Boltzmanniana está plasmada en los primeros ocho capítulos del libro para que el lector pueda apreciar su grandeza. Además, sus alcances son independientes de que los sistemas sean "clásicos" o "cuánticos" como se explica en el texto. El siguiente gran paso, el final y decisivo de este programa fué dado por el brillante físico norteamericano J.W. Gibbs en 1901. El visualizó con toda claridad las ideas detrás del método de Boltzmann y no hizo más que substituir en su formalismo la palabra molécula por la de sistema y surgieron todos los ahora llamados conjuntos representativos de Gibbs que son aplicables a cualquier sistema, esto es, aquellos en los cuales existan o no interacciones entre sus componentes microscópicos. La mecánica estadística de Gibbs constituye, a juicio del autor, toda la base de la descripción microscópica de estado en sistemas que están en y fuera de equilibrio. En este texto sólo nos restringimos a sistemas en equilibrio termodinámico. Este esquema Gibbsiano constituye el contenido del capítulo 9, el capítulo medular del texto. Es una sugerencia inevitable aconsejar no omitir este tema, por ningún motivo, en los cursos ordinarios. El resto del material lo constituyen aplicaciones de toda la metodología de Gibbs-Boltzmann a sistemas tradicionales, gases, líquidos y sólidos para terminar con fluctuaciones. Segundo, temas de mayor interés actual como vidrios o sólidos desordenados, polímeros, magnetismo, sistemas neuronales, etc. se omitieron por constituir más problemas abiertos y por lo tanto, apropiados para un curso más avanzado. Tercero, cada capítulo contiene una lista razonable de problemas diseñados más para complementar el texto que como aplicaciones simples del material cubierto.

La dinámica seguida para la formación del texto fue tortuosa e irrelevante. En una pila enorme de papeles había que, primero, poner orden y segundo, redactar apropiadamente cada capítulo. Para ello aproveché la ocasión que se presentó entre Junio de 1990 y Mayo de 1991, período durante el cual estuve de año sabático en el Departamento de Física de la Universidad Iberoamericana A.C. (UIA). Entre mis obligaciones impartí algunos cursos semestrales, uno de los cuales fue Termodinámica Estadística y decidí realizar la tarea descrita. A finales del año de 1991 había ya una versión muy preliminar, manuscrita del texto. El siguiente problema fue el manuscrito. Aunque para mis lectores sea una sorpresa, hoy casi a finales del siglo XX y en medio de la era de la computación todavía me mantengo "virgen" frente al embate de las computadoras. Todavía no les he puesto una mano encima o viceversa. La generosa ayuda del Departamento de Física de la UAM-Iztapalapa a través de su entonces Director y mi buen amigo personal Dr. Luis Mier y Terán me rescataron de lo que ante los ojos de la mayoría, es una tragedia y proporcionaron la ayuda para convertir todo un cúmulo de papel en un pequeño disco de aproximadamente 8 cm de diámetro donde se encuentra la versión final del manuscrito.

En la transición manuscrito-disquette, como hoy lo llaman, intervinieron muchas personas, entre otras amigos y colegas muy queridos para mí, a quienes debo un muy profundo y sincero agradecimiento: Rosa María Velasco y José Luis del Río me proporcionaron no solo su ayuda generosa e incondicional a revisar con todo detalle y más de una vez, capítulo por capítulo, sino corregir errores, sugerir muchas mejoras en la presentación, revisar cada uno de los problemas incluidos en el texto y siendo expertos en el manejo de computadoras elaboraron muchas de las figuras incluidas. También Gustavo Soto de la Vega, Jefe del Departamento de Física de la UIA y todos sus integrantes no solo mostraron una calurosa hospitalidad durante mi período sabático sino que me alentaron en la no fácil tarea de poner orden y redactar. Mis alumnos de ese curso sufrieron un poco con ésta tarea. Los detalles técnicos de la transcripción al disquette estuvieron en las muy eficientes y desinteresadas colaboraciones de Martha Beatriz Arce Vargas, Martha Patricia Sánchez S. y Constancio Hernández García, así como de la concienzuda y experta labor de Jorge Lodigiani quien elaboró algunas fotografías incluidas en el texto Finalmente quiero expresar mi gratitud a mis amigos, colegas y también autoridades de la UAM-I, con diferentes y transitorias jerarquías: Luis Mier y Terán, Antonio Aguilar, José Luis Gázquez y Julio Rubio Oca que de una manera u otra impulsaron y hasta vigilaron que la obra no se abandonara a destiempo.

Iztapalapa, D.F. a 20 de Junio de 1994

Capítulo 1

Introducción

La Física Estadística trata con sistemas formados por muchas partículas, v.gr. gases, líquidos, sólidos, radiación electromagnética, etc. Su propósito es el de interpretar y predecir las propiedades macroscópicas de estos sistemas en términos de las propiedades de las partículas que los componen. Estas partículas (átomos, moléculas, iones, fotones, etc.) y su dinámica individual obedecen a las leyes de la mecánica cuántica, luego se podría audazmente afirmar que las propiedades de dichos sistemas se conocen “en principio”. Esto es falso y además carece de sentido. En efecto, aún y cuando para un sistema dado, nosotros podamos escribir las ecuaciones de movimiento de todas y cada una de las partículas que lo forman su solución es prácticamente irrealizable. Pero aún y cuando esto fuera posible, la información que obtendríamos sería de una complejidad tal que no sabríamos como interpretarla para poder describir unos cuantos atributos macroscópicos del sistema. Por ejemplo, ¿cómo explicar en términos de las soluciones de 10^{23} ecuaciones diferenciales expresadas por las posiciones y velocidades en el caso clásico (¡¡¡¡o sus valores de expectación!!!) de las partículas, el hecho de que un gas puede condensar para formar un líquido y este cristalizar para producir un sólido, las tres fases de agregación teniendo propiedades tan diferentes?

El problema de entender pues a este tipo de sistemas esta muy distante de ser trivial a pesar de conocer con bastante precisión las leyes de fuerza interatómicas o intermoleculares. Tampoco es un problema de tener computadoras cada vez más y más grandes. En vez de esto, se trata de aplicar las leyes básicas de la física para poder extraer las características esenciales de estos sistemas y poder así inferir las relaciones importantes entre sus propiedades macroscópicas y microscópicas y así predecir observables de ellos que sean corroborables experimentalmente.

1.1 *Ordenes de Magnitud:*

Sistemas microscópicos son aquellos cuyas dimensiones son del orden de 10 \AA . Sistemas macroscópicos son aquellos que son visibles en el sentido usual de la palabra v.gr. sus dimensiones son de 1 micrón o más.

En el caso de sistemas macroscópicos uno no se interesa en estudiar el comportamiento detallado de cada una de las partículas que los forman sino, todo lo contrario se busca describir los estados de equilibrio del sistema mediante unos cuantos atributos que son susceptibles de medición directa tales como p , V , T , (presión, volumen, temperatura), etc. Esta es la actitud adoptada por la termodinámica clásica o mejor dicho, termostática, que es pues una ciencia puramente fenomenológica. Desde el punto de vista microscópico, v.gr., el análisis de las propiedades de sistemas macroscópicos en términos de sus constituyentes tuvo su origen a fines del siglo pasado con los trabajos de Maxwell, Boltzmann y Gibbs y culminó en las tercera década de este siglo con el desarrollo de la mecánica cuántica. Esto ha dado lugar a lo que actualmente se conoce como el “problema de muchos cuerpos” y la física estadística. Resumamos las características esenciales de todas estas disciplinas cuyas fronteras no son muy precisas.

- a. Para sistemas en equilibrio v.gr. aquellos cuyas variables macroscópicas no varían con el tiempo, la termodinámica clásica estudia relaciones generales entre estas variables a partir de unos cuantos postulados; las leyes de la termostática.
- b. Para los mismos sistemas se puede intentar establecer las mismas relaciones que en (a) basándose en las propiedades microscópicas de las partículas que forman el sistema y las leyes dinámicas que gobiernan su movimiento. Esta es la llamada Mecánica Estadística. Reproduce todos los resultados de la termostática y establece métodos para calcular las variables macroscópicas del sistema a partir de datos microscópicos. Introduce además el concepto fluctuaciones, ajeno a la termostática.
- c. Los métodos de (a) y (b) se pueden aplicar a sistemas que no se encuentran en estado de equilibrio. Esto da lugar a la termodinámica y mecánica estadística de procesos irreversibles. Sin embargo, las limitaciones son mayores que para sistemas en equilibrio.
- d. Uno puede intentar estudiar en detalle las interacciones de todas las partículas en el sistema y así calcular los parámetros de interés macroscópico. Este método recibe el nombre de teoría cinética y en general, es aplicable en equilibrio y no equilibrio y por lo tanto es más poderoso que el de la mecánica estadística. Sin embargo, por sus pretensiones es el método mas difícil de aplicar y los resultados de él obtenidos son muy limitados.

¿Cómo vamos a poder estudiar con éxito problemas tan complicados como los expuestos por métodos más o menos simples? La respuesta, como el caso de un agente de seguros que trata de características (estadística) de poblaciones, es que precisamente la complejidad del problema nos garantizará la clave del método de ataque i.e. la utilización de la teoría de las probabilidades. Los argumentos de esta teoría son tanto mas satisfactorios cuanto mayor sea el número de “individuos” al cual se le aplique. ¡¡¡ 10^{23} partículas seguramente satisfarán este requisito!!! Esto no quiere decir que con ello desaparezcan todos los problemas pero si veremos que se pueden simplificar por el uso de argumentos estadísticos.



Capítulo 2

Sistemas formados por partículas distinguibles

2.1 Partículas clásicas independientes

Con objeto de introducir el problema general de la mecánica estadística para sistemas que se encuentran en estado de equilibrio, comenzaremos por estudiar el caso de un sistema formado por N moléculas que conceptualizaremos como masas puntuales de masa m . N es un número del orden de N_0 , el número de Avogadro cuyo valor es del orden de 6.06×10^{23} molec/mol. Estas moléculas se encuentran encerradas en un recipiente de paredes rígidas e impermeables fabricadas de un material aislante. Según la termostática esto implica especificar el volumen V y la energía total del sistema denotada por U . Con respecto a un sistema de referencia arbitrario 0 (ver fig 1) cada molécula requiere de 6 coordenadas para poder especificar su estado dinámico, tres coordenadas de posición (x_i, y_i, z_i) y tres que especifiquen su ímpetu $m(v_{x_i}, v_{y_i}, v_{z_i}) \equiv (p_{x_i}, p_{y_i}, p_{z_i})$. Estos números definen un espacio cartesiano de seis dimensiones al que llamaremos espacio μ (de molécula) y que no podemos dibujar pero si concebirlo como un espacio bidimensional donde cada eje representa la proyección unidimensional de cada uno de los espacios tridimensionales, el de posiciones y el de ímpetu (ver Fig. 2).

En este espacio cada punto corresponde a un posible estado dinámico de una molécula del sistema o, de otra manera, a cada molécula en un instante dado le corresponde un punto en el espacio. Así pues, las N partículas del gas estarán representadas por una nube de N puntos en el espacio. Estos puntos no están fijos sino que describen, cada uno, trayectorias determinadas por las leyes de la mecánica clásica, esto es, para cada molécula, su trayectoria está unívocamente

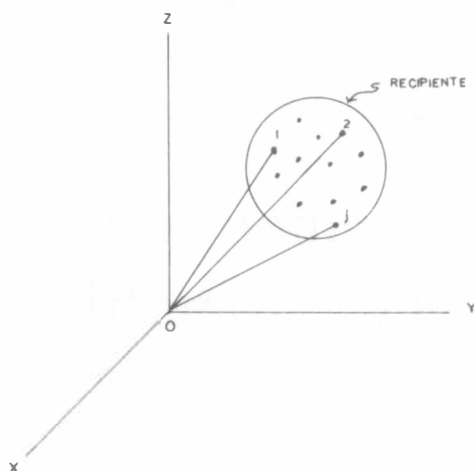


Figura 1

determinada por la 2ª ley de Newton,

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^{(T)} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{r}_i \equiv (x_i, y_i, z_i)$ y $\mathbf{F}_i^{(T)} = \mathbf{F}_i^{(e)} + \mathbf{F}_i^{(J)}$ es la fuerza total actuando sobre la i -ésima partícula, que puede provenir de una fuerza externa $\mathbf{F}_i^{(e)}$ y la fuerza que resulta de la acción de las $N - 1$ moléculas restantes sobre la molécula en cuestión. La unicidad de la solución de la ecuación (2.1) requiere especificar la posición \mathbf{r}_i^0 y el ímpetu \mathbf{p}_i^0 de cada molécula a un tiempo inicial $t = 0$. Así pues, la compleja dinámica molecular del sistema real puede representarse por el conjunto de las N trayectorias que describen los puntos representativos en el espacio μ .

Vamos a suponer que en nuestro caso $\mathbf{F}_i^{(J)} = 0$ para toda i (no hay interacciones intermoleculares) y $\mathbf{F}_i^{(e)} = \text{const.}$ de manera que las moléculas *sólo* tienen energía cinética. En este caso decimos que las partículas son independientes y además, al disponer de todo el volumen V del recipiente para moverse, son no localizables en el espacio. En este sistema, la energía mecánica total es la suma de las energías (¡cinéticas!) de todas las moléculas y por tanto,

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} = \text{cte} \quad (2.2)$$

la última igualdad siendo una consecuencia del "aislamiento" del sistema. Nótese entonces que la ecuación (2.2) impone una condición drástica sobre el subespacio \mathbf{p} , esto es, los valores de los ímpetus no son arbitrarios, están "acotados" por el

valor fijo de E . ($p_{\text{máx}} \sim \sqrt{2E}$). Como las coordenadas de posición están también acotadas por V :

$$\mathbf{r}_i = \begin{cases} \text{valor dado} & \text{si } i \in V \\ 0 & \text{si } i \notin V \end{cases} \quad i = 1, \dots, N$$

el espacio μ es un espacio acotado en el cual la compleja dinámica molecular está representada por las trayectorias de los N puntos representativos, cuya forma está dictada por (2.1) dadas $(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0)$ para las N moléculas.

La pregunta que surge ahora es, ¿cómo relacionar esta intrincada aunque precisa descripción del sistema con sus propiedades medibles según la termostática como pueden ser la presión, la temperatura, el calor específico C_e , el coeficiente de dilatación $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, etc.? El problema en su concepción mas purista es muy complejo. En efecto, aún si pudiéramos determinar en un instante dado las condiciones iniciales de *todas y cada* una de las moléculas contenidas en el recipiente y pudiésemos resolver el sistema de N ecuaciones diferenciales simultáneas de segundo orden indicadas en (2.1), la información resultante de nada serviría. Obtendríamos a un tiempo posterior t las coordenadas e ímpetus de las N moléculas expresadas en términos de t , \mathbf{r}_i^0 y \mathbf{p}_i^0 :

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t) &= f(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0; t) \\ \mathbf{p}_i(t) &= g(\mathbf{r}_i^0, \mathbf{p}_i^0; t) \end{aligned} \quad i = 1, \dots, N \quad (2.3)$$

De esta información no podríamos extraer un calor específico o un coeficiente de dilatación ¡Esta no es la solución al problema! Fueron precisamente Maxwell y Boltzmann, en el siglo pasado, los primeros en comprender esta dificultad y razonar que la única forma de calcular propiedades macroscópicas de un sistema dado era *ignorando* todos aquellos aspectos de la intrincada dinámica molecular

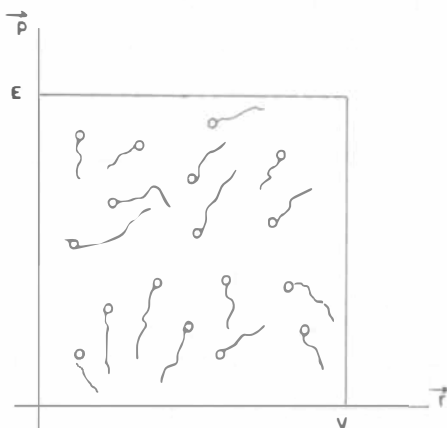


Figura 2 Espacio fase (μ) para un sistema de N partículas clásicas.

que sean irrelevantes para determinar dicha propiedad y *solo* conservar los aspectos importantes. En manos de J. W. Gibbs en 1899 esta idea fue llevada a su forma más general. Pero veamos primero en que consistió el ingenioso método que propuso Boltzmann.

2.2 *El problema de Boltzmann*

La idea fundamental del método es abandonar por completo la dinámica individual de cada molécula y concentrarse solo en la dinámica de cúmulos o grupos de moléculas. Para ello fijemos nuestra atención en la dinámica instantánea del sistema a un tiempo arbitrario, y como en el cine, congelemos en ese momento a las moléculas en el punto que ocupan en el espacio. Ahora imaginemos este espacio subdividido en pequeñas celdas (ver. fig. 3) a las cuales les asignaremos arbitrariamente una energía ϵ_i . Ahora, bajo la hipótesis de que las moléculas son distinguibles entre sí, las numeramos arbitrariamente desde 1 hasta N .

El resultado de esta operación es que a dicho tiempo t en cada celda habrá una cierta población de moléculas, digamos n_i cuya identidad es conocida (a través de sus números). Esta descripción del sistema, que es la más detallada a que podemos aspirar, le llamaremos un **microestado**. Insistimos, en el microestado no solo conocemos cuantas moléculas (o puntos) están en la celda ϵ_i sino además *cuales* de ellas están en dicha celda. Claramente, cuales moléculas determinan la población de las diferentes celdas en un instante dado depende unicamente de las condiciones iniciales que son las que determinan la unicidad de las trayectorias. En otras palabras, si solo conocemos los tres atributos macroscópicos E , V y N habrá una infinidad de microestados al tiempo t que sean consistentes con esta información. De hecho, este número lo podemos calcular de una manera muy simple. Vamos a suponer que en un instante dado, existen:

$$\begin{aligned} n_1 \text{ moléculas (o puntos) en la celda } \epsilon_1 \\ n_2 \text{ moléculas (o puntos) en la celda } \epsilon_2 \\ \vdots \\ n_j \text{ moléculas (o puntos) en la celda } \epsilon_j \\ \vdots \\ \text{etc.} \end{aligned}$$

El número total de microestados que corresponden a esta distribución $(n_1, n_2, \dots, n_j, \dots)$, que denotaremos por $W_{\{n_j\}}$ y que llamaremos un **macroestado**, está dada por:

$$W_{\{n_j\}} = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \quad (2.4)$$

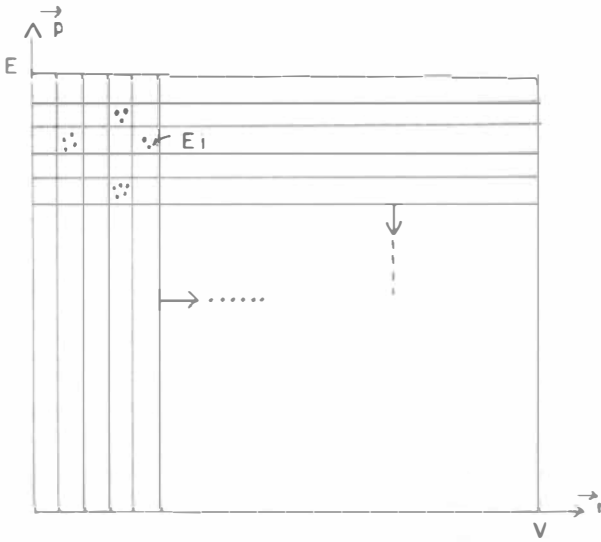


Figura 3 Espacio μ subdividido en celdas de tamaño arbitrario en energía ϵ_i .

$W_{\{n_j\}}$ es pues el número total de microestados que podemos obtener de la distribución (n_1, \dots, n_j, \dots) . Pero hay muchísimas distribuciones concebibles, tantas como condiciones iniciales factibles. Su número total, que denotaremos por $\Omega(N, E, V)$, se obtiene sumando $W_{\{n_j\}}$ para todas esas distribuciones. El gran mérito de Boltzmann fue reconocer que de todas esas distribuciones de puntos en celdas, las *únicas relevantes* son aquellas consistentes con la información disponible al observador. En otras palabras, sólo son relevantes aquellas distribuciones que obedecen la condición que N y E estén fijas. Entonces,

$$\begin{aligned} n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots &= \sum_i n_i = N \\ \epsilon_1 n_1 + \epsilon_2 n_2 + \dots + \epsilon_j n_j + \dots &= \sum_i n_i \epsilon_i = E \end{aligned} \tag{2.5}$$

Por consiguiente, $\Omega(N, E, V)$ que representa el número total de macroestados consistentes con la información que especifica al sistema macroscópico, única controlable por el observador se obtiene de la condición,

$$\Omega(N, E, V) = \sum'_{\{n_i\}} W_{\{n_i\}} = \sum'_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_j n_j!} \tag{2.6}$$

donde \sum' es la suma sobre todas aquellas distribuciones consistentes con la ecuación (2.5). Nótese que es a través de ellas que aparece la dependencia de Ω con E y N . La dependencia con V que es una restricción geométrica aparece a través de los valores de ϵ_i como veremos mas adelante.

Nótese además que la ecuación (2.6) conlleva una hipótesis muy profunda. En efecto, al calcular $W\{n_i\}$ estamos suponiendo que todos los microestados que aparecen en dicha ecuación son igualmente probables. De lo contrario, habría que multiplicar el factor numérico asociado a cada uno de ellos por una probabilidad $P\{n_i\}$. La pregunta sería entonces, ¿Qué valor le asignamos a $P\{n_i\}$? Es justo en este punto donde introducimos los elementos de la estadística matemática: en ausencia de información adicional que permitiese discernir entre la frecuencia relativa de estos microestados, vamos a suponer que todos ellos son igualmente probables. Esta es la *hipótesis fundamental* de la Mecánica Estadística.

En resumen para cada instante t posterior al instante inicial de observación $t = 0$ habrá un valor de Ω que se determina a través de la ecuación (2.6). Sin embargo, como suponemos que el sistema se encuentra en equilibrio, esto es, sus propiedades macroscópicas no varían con el tiempo, alguna propiedad adicional deberán tener las cantidades $W\{n_j\}$. Y en efecto, puesto que estas son una medida de la frecuencia con que aparecen diferentes poblaciones, podemos suponer que en el equilibrio va a existir una población o distribución (n_1, \dots, n_j, \dots) que tendrá una frecuencia abrumadoramente mayor que cualquier otra posible y que por lo tanto dicha distribución es la única que va a contribuir efectivamente al valor de Ω . Matemáticamente esto equivale a preguntarse si para valores de N muy grandes existe un término máximo que sea el dominante en la ecuación (2.6). Llamemos entonces $t(n)$ al término general de (2.6), esto es,

$$t(n) = \frac{N!}{\prod_j n_j!}.$$

El problema es entonces calcular que valores de n_i hacen a $t(n)$ un máximo. Para pequeñas variaciones δn_i de los números n_i parecería que

$$\delta t(n) = \sum_i \left(\frac{\partial t}{\partial n_i} \right)_{i \neq j} \delta n_i = 0 \quad (2.7)$$

conduce a la solución $\left(\frac{\partial t}{\partial n_i} \right)_{i \neq j} = 0$; pero este no es el caso pues hay dos condiciones restrictivas especificadas por la ecuación (2.5). En efecto la ecuación (2.7) está sujeta a que

$$\sum \delta n_i = \delta N = 0 \quad (2.8a)$$

y

$$\sum \epsilon_i \delta n_i = \delta E = 0 \quad (2.8b)$$

esto es, no todas las variables n_i son independientes.

Para resolver el problema, multipliquemos (2.8a) por α y (2.8b) por β y sumemos a (2.7) para obtener que

$$\begin{aligned} \delta t(n) = & \left(\frac{\partial t}{\partial n_1} + \alpha + \beta \epsilon_1 \right) \delta n_1 + \left(\frac{\partial t}{\partial n_2} + \alpha + \beta \epsilon_2 \right) \delta n_2 + \dots \\ & + \left(\frac{\partial t}{\partial n_j} + \alpha + \beta \epsilon_j \right) \delta n_j + \dots \end{aligned} \quad (2.9)$$

y como $\delta t(n) = 0$ el miembro derecho debe anularse para δn_i arbitraria. Sin embargo, (2.8a) y (2.8b) pueden considerarse como dos ecuaciones que nos dan δn_1 y δn_2 en términos de $\delta n_3, \delta n_4, \dots$, etc. Así que si escogemos α y β tales que

$$\begin{aligned} \frac{\partial t}{\partial n_1} + \alpha + \beta \epsilon_1 &= 0 \\ \frac{\partial t}{\partial n_2} + \alpha + \beta \epsilon_2 &= 0 \end{aligned}$$

entonces $\delta t = 0$ en la ecuación (2.9) sólo contiene del tercer término en adelante y $\delta n_3, \delta n_4, \dots$, etc. son variaciones independientes luego *todos* los coeficientes de $\delta n_3, \delta n_4, \dots$, etc. pueden hacerse cero, esto es

$$\frac{\partial t}{\partial n_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad i = 3, \dots$$

que junto con las dos ecuaciones anteriores nos permite concluir que

$$\frac{\partial t}{\partial n_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad i = 1, \dots \quad (2.10)$$

que constituye la solución del problema. El método general seguido aquí para llegar a la ecuación (2.10) es un caso particular del método de los parámetros indeterminados de Lagrange (Ver Apéndice I). En este caso dichos parámetros, α y β , son constantes desconocidas que se determinan al requerir que los números n_i que satisfagan a la ecuación (2.10) obedezcan a las dos condiciones de restricción especificadas por la ecuación (2.5).

Vamos ahora a aplicar este resultado a la expresión explícita para $t(n)$ o mejor, por facilidad, a su logaritmo. Entonces,

$$\ln t(n) = \ln N! - \sum_j \ln n_j!$$

De acuerdo con la aproximación de Stirling (ver apéndice II) y si suponemos que las n_i son grandes (> 10) entonces,

$$\begin{aligned} \ln t(n) &= N \ln N - N - \sum_j (n_j \ln n_j - n_j) \\ &= N \ln N - \sum_j n_j \ln n_j \end{aligned}$$

donde hemos usado la ecuación (2.5a). Entonces

$$\frac{\partial \ln t(n)}{\partial n_i} = -\ln n_i - 1$$

y si absorbemos la constante (-1) en α , substituyendo en la ecuación (2.10) obtenemos que

$$\ln n_i^* = \alpha + \beta \epsilon_i \quad i = 1, 2, \dots$$

donde n_i^* representa el número buscado, esto es, $\{n_i^*\}$ es la distribución que hace a $t(n)$ un extremal. Llamando $A = e^\alpha$ obtenemos que

$$n_i^* = A e^{\beta \epsilon_i} \quad (2.11)$$

que es la llamada distribución de Maxwell-Boltzmann. Claramente los valores n_i^* están sujetos a obedecer dos restricciones,

$$\sum_i n_i^* = N \quad (2.5a)$$

y

$$\sum_i n_i^* \epsilon_i = E \quad (2.5b)$$

Vamos a meditar un poco sobre el significado físico de este resultado. En primer lugar, hemos visto que intentar describir al sistema a través de sus microestados, *cuales* y *cuantas* moléculas pueden tener una energía determinada, es inútil. Más aún, al no poder distinguir entre un microestado y otro, hemos introducido lo que Bernoulli llamó (desafortunadamente) el **principio de la razón insuficiente**. Este principio es el postulado fundamental de la mecánica estadística:

Postulado 1 *Todos los microestados distinguibles de un sistema caracterizado por su energía E , volumen V y número de partículas N son igualmente probables.*

En seguida nos hicimos la pregunta acerca del número de microestados que corresponden a una cierta distribución de moléculas en celdas sin importar cuales, pues *todas* son igualmente probables. Esto genera un macroestado que designaremos por $W_{\{n_i\}}$ y que contiene tantos microestados como lo indica la ecuación (2.4). Como para cada posible distribución hay un macroestado calculamos finalmente el número total de macroestados, cuyo número ya *no* es arbitrario. En efecto, aquí se imponen las condiciones (2.5a, b). Este es un paso general: de todas las posibles constantes de movimiento Boltzmann intuye que las únicas relevantes para poder hacer predicciones macroscópicas sobre propiedades del sistema son la conservación de la masa ($mN = \text{const}$) y la energía E . El resto de la información microscópica resulta totalmente innecesaria para tales fines. Así pues el número total de microestados accesibles al sistema está dado

por $\Omega(E, V, N)$. Si finalmente, asociamos al concepto de equilibrio, donde las observables del sistema no varían con el tiempo, la existencia de una entre todas las posibles distribuciones o macroestados que es abrumadoramente mayor que el resto, la cual esta dada por el término que hace un extremal a $t(n)$ de acuerdo con la ecuación (2.6), obtenemos que

$$\Omega(E, V, N) = t(n)_{\text{máx}} = \frac{N!}{\prod_i n_i^*!} \quad (2.12)$$

donde n_i^* esta dada por las ecuaciones (2.11) y (2.5a,b).

La cuestión que surge ahora es como relacionar a la ecuación (2.12) con las propiedades observables del sistema. Para ello introducimos el segundo postulado de la mecánica estadística cuyas bases emanan de la segunda ley de la termodinámica y los postulados básicos de la teoría de las probabilidades. En efecto, por una parte sabemos que para todo sistema aislado la entropía de la termostática $S = S(U, V, N)$ es una función de la energía interna, el volumen y cualquier otra variable extensiva asociada con una restricción que caracteriza al sistema.* Más aún, se sabe que para todo proceso que ocurra en el sistema aislado y cerrado ($N = \text{cte.}$) la entropía nunca disminuye y por consiguiente el estado de equilibrio es aquel para el cual S tiene un máximo consistente con dichas restricciones. Por otra parte, hemos visto que en el equilibrio $\Omega(E, V, N)$ contiene el mayor número de microestados del sistema compatibles con las mismas restricciones. Si identificamos U con E , lo cual es inmediato en este caso pues la única forma de energía interna en un sistema aislado es su energía mecánica, vemos que Ω y S son ambos un máximo en el equilibrio y por lo tanto se antoja pensar que están relacionados entre sí.

De aquí surge el:

Postulado 2 *Para un sistema aislado y cerrado que se encuentre en un estado de equilibrio termodinámico,*

$$S = f(\Omega) \quad (2.13)$$

La forma de f no es difícil de adivinar. Si tenemos dos sistemas aislados e independientes cuyas entropías son S_1 y S_2 y sus correspondientes macroestados mas probables son Ω_1 y Ω_2 y los unimos para formar un solo sistema aislado, es evidente que

$$S = S_1 + S_2$$

$$\Omega = \Omega_1 \Omega_2$$

la segunda ecuación siendo consecuencia de la naturaleza multiplicativa de la probabilidad. Entonces de acuerdo con la ecuación (2.13) y estas dos condiciones f debe satisfacer la propiedad:

$$f(\Omega_1 \Omega_2) = f(\Omega_1) + f(\Omega_2) \quad (2.14)$$

*El lector no familiarizado con los conceptos puede recurrir a la ref. (1) del final del capítulo

Derivando respecto a Ω_1 :

$$\Omega_2 \frac{df}{d\Omega} = \frac{df}{d\Omega_1}$$

multiplicando por Ω_1 ambos miembros,

$$\frac{df}{d \ln \Omega} = \frac{df}{d \ln \Omega_1}$$

y si ahora derivamos respecto a Ω_2 obtenemos que

$$\frac{d}{d\Omega_2} \left(\frac{df}{d \ln \Omega} \right) = 0$$

o bien que

$$\frac{df}{d \ln \Omega} = \text{const.}$$

que al integrarse nuevamente da:

$$f = k \ln \Omega + \Omega_0$$

donde k y Ω_0 son constantes de integración. La condición (2.14) implica de inmediato que $\Omega_0 = 0$ y por lo tanto que

$$S = k \ln \Omega \tag{2.15}$$

donde k es una constante aún indeterminada. Esta ecuación constituye el resultado más grandioso de la mecánica estadística para sistemas en equilibrio. La entropía de un sistema aislado y cerrado en equilibrio es proporcional al logaritmo del número total de microestados del sistema que corresponden a una distribución o macroestado que prevalece abrumadoramente sobre cualquier otra posible. Fué deducida por Boltzmann en 1872 y está grabada en su tumba en el panteón municipal de su ciudad natal, Viena. Hablaremos más de ella en el transcurso de esta obra. Por el momento veamos a que resultados inmediatos conduce. Para ello hacemos uso de las ecs. (2.12) y (2.15) para obtener que:

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k \ln t(n)_{\text{máx}} = k \ln \frac{N!}{\prod_i n_i^*!} \\ &= k(N \ln N - N) - k \left(\sum_i n_i^* \ln n_i^* - n_i^* \right) \\ &= k \left(N \ln N - \sum_i n_i^* \ln n_i^* \right) \end{aligned}$$

donde hemos hecho uso de la aproximación de Stirling y la ecuación (2.5a). Substituyendo la ecuación (2.11) en esta expresión obtenemos que

$$S(E, V, N) = k \left(N \ln N - \sum_i n_i^* (\alpha + \beta \epsilon_i) \right) \quad (2.16)$$

El parámetro α lo podemos obtener fácilmente de la ecuación (2.5a). En efecto,

$$\sum_i n_i^* = \sum_i e^\alpha e^{\beta \epsilon_i} = N$$

luego

$$e^\alpha = N \left(\sum_i e^{\beta \epsilon_i} \right)^{-1}$$

y por consiguiente,

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= k \left(N \ln N - \sum_i n_i^* \left(\ln N - \ln \sum_j e^{\beta \epsilon_j} + \beta \epsilon_i \right) \right) \\ &= Nk \ln \sum_j e^{\beta \epsilon_j} - k\beta E \end{aligned}$$

donde hemos usado repetidamente las ecs. (2.5a y b). Puesto que hemos identificado E con U , la energía interna tenemos finalmente que

$$S(U, V, N) + k\beta U = Nk \ln \sum_j e^{\beta \epsilon_j} \quad (2.17)$$

Si ahora derivamos esta ecuación respecto a U , obtenemos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = -k\beta - kU \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N} + kN \frac{\sum_j \epsilon_j e^{\beta \epsilon_j}}{\sum_j e^{\beta \epsilon_j}} \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_{V, N}$$

Si ahora introducimos el valor de n_i^* dado en la ecuación (2.12) en la ecuación (2.5b) y hacemos uso del valor para $A = e^\alpha$ obtenido arriba, obtenemos que la energía está dada por,

$$E \equiv N \frac{\sum_j \epsilon_j e^{\beta \epsilon_j}}{\sum_j e^{\beta \epsilon_j}} \quad (2.18)$$

Claramente la ecuación (2.18) es el promedio aritmético de ϵ_j luego $\langle E \rangle = E = U$ (¡no hay otra energía y ésta es constante!). Así, las dos últimos términos se cancelan y por lo tanto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = -k\beta = \frac{1}{T} \quad (2.19)$$

la última igualdad siendo una consecuencia directa de las leyes de la termostática. De aquí obtenemos que,

$$\beta = -\frac{1}{kT} \quad (2.20)$$

que substituída en (2.17) conduce al resultado que,

$$TS - U = NkT \ln \sum_j e^{-\epsilon_j/kT}$$

Recordando que la energía de Helmholtz F se define como $F = U - TS$ llegamos finalmente a la ecuación

$$F = -NkT \ln \sum_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (2.21)$$

La ecuación (2.21), conjuntamente con la ecuación (2.17), que expresa a S como función de U , V y N , constituyen el resultado deseado, esto es, el puente mediante el cual podemos establecer una relación entre la naturaleza microscópica y la macroscópica de un sistema termodinámico. La esencia en este puente lo constituye la expresión

$$\mathfrak{z}(T, V) \equiv \sum_j e^{-\epsilon_j/kT} \quad (2.22)$$

que se conoce como la función de partición molecular y que depende del volumen a través de los valores de ϵ_j . Una forma intuitiva de ver esta dependencia es imaginando que variamos el volumen del sistema manteniendo la energía y el número de partículas constantes. En este caso, el espacio de configuración accesible a las moléculas cambiaría (ver eje horizontal fig. 3) lo cual se traduciría en una variación en los valores, aún arbitrarios, asignados a las celdas en el espacio μ . Lo que es completamente cierto es que para calcular $\mathfrak{z}(T, V)$ necesitamos especificar los valores de las energías asignadas a cada celda. Si somos congruentes en el cálculo que hemos hecho basándonos en las leyes de la mecánica clásica, cada celda podría conceptualizarse como una región infinitesimal en el espacio de volumen $dr dp$ a la cual le asignaremos una energía que corresponde a la de una molécula con energía cinética mas energía potencial ubicada "en el centro" de la región, esto es,

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \epsilon_p(\mathbf{r})$$

donde $\epsilon_p(\mathbf{r})$ es la energía potencial producida por un campo externo en el punto \mathbf{r} . Esta asignación es estrictamente rigurosa en el límite cuando el volumen de la celda tiende a cero, en cuyo caso,

$$\mathfrak{z}(T, V) = \text{const.} \iint_{(\mu)} d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\frac{1}{kT}(p^2/2m + \epsilon_p(\mathbf{r}))} \quad (2.23)$$

donde $\iint_{(\mu)}$ indica una integración sobre todo el espacio μ y la constante tiene un valor que discutiremos después. La ecuación (2.23) es la “forma clásica” de la función de partición por partícula.

Sin embargo la ecuación (2.22) es la forma natural a la que hubieramos llegado si desde un principio usamos las ideas de la mecánica cuántica. Para un sistema de N partículas independientes en estado de equilibrio, las energías asociadas a cada partícula provienen de la solución de la ecuación de Schroedinger para estados estacionarios. Sin entrar en detalles de como se obtienen estas soluciones y que, como veremos más adelante, en algunos casos pueden obtenerse los valores de las energías de manera más simple, lo que surge del cálculo es que las energías disponibles a las partículas son discretas a diferencia del continuo de valores clásicos, y se pueden ordenar en un conjunto de valores $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_n, \dots$. El *estado* microscópico de una partícula se caracteriza por una función llamada función de ondas estacionaria (no depende del tiempo) y usualmente, a cada función o estado le corresponde un valor de ϵ_i . Así pues los microestados del sistema se obtienen identificando cuales moléculas se encuentran en diferentes “estados” v.gr. en diferentes niveles de energía. Así pues el concepto de “celda” de Boltzmann se traduce en el concepto de “nivel de energía” en el caso cuántico y todo el proceso matemático descrito con anterioridad es exactamente el mismo. La diferencia es que en la ec. (2.22) la energía ϵ_i no es arbitraria, es la energía del i -ésimo nivel de energía accesible al observador a través de la solución de la ecuación de Schroedinger.

Antes de discutir un par de ejemplos que ilustren la naturaleza de la ecuación (2.22) y los resultados a que conduce, conviene mencionar algunos puentes un tanto sutiles asociados a todo el tratamiento aquí presentado. El primero y el más importante de todos es la filosofía inherente al método de Boltzmann. Es común encontrar en la literatura sobre el tema, afirmaciones que ubican a la mecánica estadística como una rama de la física teórica, uno de cuyos propósitos es *deducir* las leyes de la termodinámica clásica a partir de los modelos microscópicos de sistemas macroscópicos. Esto es completamente incorrecto. Los postulados I y II nos permiten establecer un método para predecir el comportamiento de sistemas macroscópicos a partir de modelos microscópicos extrayendo de la intrincada dinámica molecular solo aquellos aspectos que son relevantes para efectuar dicha descripción. La mecánica estadística persigue entonces establecer un método de inferencia óptimo para predecir el comportamiento de un sistema macroscópico que es consistente con las leyes de la termodinámica. Esta idea, en manos de Gibbs, permitió dar una solución general a esta metodología y a ella nos dedicaremos mas adelante.

El segundo punto, de caracter más técnico está relacionado con la práctica seguida para evaluar la suma sobre macroestados en la ecuación (2.11) sustituyendo a la suma por su término máximo. Puesto que $t(n)$ es una función continua de $\{n_1, \dots, n_i, \dots\}$, ¿no habrá otros valores de $t(n)$ alrededor de $t(n^*)$ que den una contribución, al sumarlos todos, tan importante como t máximo?

La respuesta es que la objeción es válida pero en el fondo no importa. Supongamos que hay m términos en la suma que contribuyen igual que el máximo y todos los restantes sean despreciables. Entonces,

$$\Omega = mt_{\text{máx}}$$

$$S = k \ln \Omega = k \ln t_{\text{máx}} + k \ln m$$

Pero por la ecuación (2.17)

$$\ln \Omega_{\text{máx}} = -\beta U + N \ln \mathfrak{z}$$

$$S = k \ln m + Nk \ln \mathfrak{z} - \frac{U}{T}$$

Si $m \sim N^p$ con $p \ll N$ positivo,

$$S = kp \ln N + Nk \ln \mathfrak{z} - \frac{U}{T}$$

$$= kN \left(\ln \mathfrak{z} + \frac{p}{N} \ln N \right) - \frac{U}{T}$$

y si $p \sim 10^{10}$ y $N \sim 10^{23}$, $p/N \sim 10^{-13}$ que es despreciable frente al primer término luego la aproximación es válida. En efecto, puede demostrarse de una manera más rigurosa que en esta forma de abordar el problema hay dos “imprecisiones” que se cancelan entre sí, el uso del término máximo para evaluar Ω y la suposición de que n_i siempre es grande y puede usarse la aproximación de Stirling para el logaritmo de su factorial.

Por último, es necesario tener en cuenta un hecho inherente a la naturaleza cuántica de los átomos y desde luego las moléculas, que consiste en la existencia de muchos posibles estados (estacionarios) asociados con un solo valor de la energía. Cuando esto ocurre se dice que el nivel es degenerado y su degeneración se denota por ω_i (o g_i). En este caso el número total de microestados asociados a una distribución debe modificarse pues cada una de las n_i moléculas asociadas a una energía ϵ_i puede estar en alguno de los ω_i estados diferentes en cuyo caso la expresión para $W_{\{n_i\}}$ toma ahora la forma

$$W_{\{n_i\}} = \frac{N!}{\prod_j n_j!} \prod_j \omega_j^{n_j} \quad (2.24)$$

Si aplicamos nuevamente el razonamiento matemático expuesto antes, podemos mostrar que ningún resultado se modifica con excepción de la función de partición que ahora toma la forma,

$$\mathfrak{z} = \sum_i \omega_i e^{-\epsilon_i/kT} \quad (2.25)$$

La demostración de las afirmaciones involucradas en las ecs.(2.24) y (2.25) se dejan como un ejercicio para el lector. (Ver problemas)

2.3 Sólido Cristalino

Para ilustrar la utilidad de los resultados contenidos en los párrafos anteriores vamos a discutir dos ejemplos de sistemas formados por partículas independientes y que supondremos distinguibles. El primero es el de un sólido atómico cristalino (por ejemplo sodio Na, plata Ag, etc.) formado por un arreglo tridimensional de átomos idénticos en una estructura regular. Suponemos que los átomos de este cristal ocupan posiciones fijas en dicha estructura, la red cristalina, alrededor de las cuales pueden oscilar como los resortes de un tambor de cama. El modelo más simple que se puede asociar a este cristal, introducido por A. Einstein en 1907, consiste en suponer que cada átomo oscila en forma independiente en tres direcciones mutuamente perpendiculares entre sí (los ejes de la red) y con la misma frecuencia que llamaremos ν . Esto es, el cristal se concibe como un conjunto de $3N$ osciladores armónicos independientes todos oscilando con una frecuencia ν . Las energías permisibles a cada uno de estos osciladores $\epsilon_1, \dots, \epsilon_n$, están dadas por

$$\epsilon_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad n = 0, 1, \dots, \infty \quad (2.26)$$

donde h es la constante de Planck, y cada nivel es no degenerado. Si nos limitamos a estudiar las propiedades térmicas del cristal, es claro que su energía interna U está dada por $3N$ veces la energía promedio de cada oscilador E/N . Usando la ec. (2.18) para esta energía,

$$U = 3N \frac{\sum_{n=0}^{\infty} h\nu(n + \frac{1}{2})e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/kT}}$$

Si observamos que

$$\frac{\partial}{\partial T} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/kT} = \frac{1}{kT^2} \sum_{n=0}^{\infty} h\nu(n + \frac{1}{2})e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{h\nu}{kT}}$$

vemos que U puede reescribirse como

$$U = 3NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu/kT}$$

y sacando el factor $e^{-\frac{h\nu}{2kT}}$ de la suma,

$$U = \frac{3}{2}N h\nu + 3NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.27)$$

El segundo término de la ec. (2.27) es fácil de calcular. La sumatoria de la exponencial e^{-nx} es una simple progresión geométrica cuyo valor es trivial de obtener (ver apéndice II) y ello conduce a la expresión

$$U = \frac{3}{2}N h\nu - \frac{3}{2}NkT^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln (1 - e^{-h\nu/kT})$$

que después de efectuar las operaciones conduce al resultado de final

$$U = \frac{3}{2}Nh\nu + 3N \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (2.28)$$

Este cálculo exhibe que la energía interna del modelo para éste sólido cristalino tiene una parte constante, $\frac{3}{2}Nh\nu$ conocida como la energía del punto cero y otra que depende de la temperatura y que es la que contribuye a las propiedades térmicas en especial C_V . Diferenciando (2.28) con respecto a T recordando que ν solo depende del volumen,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (2.29)$$

Esta es una expresión complicada como función de T que está en total contradicción con lo que los físicos experimentales de mediados del siglo pasado sospechaban era la forma correcta. En efecto es para todos conocido que en 1819 dos físicos Dulong y Petit encontraron experimentalmente que muchos sólidos monoatómicos cristalinos obedecen la ecuación

$$C_V \cong 3R \cong 6 \text{ cal/K-mol}$$

donde R es la constante universal de los gases. Si examinamos la ec. (2.29) vemos que hay dos límites que podemos estudiar, el de altas frecuencias de manera que $h\nu \gg kT$ y el de bajas frecuencias en el que $h\nu \ll kT$. Si llamamos $x \equiv h\nu/kT$ vemos que en el primer caso, $e^{h\nu/kT} \gg 1$ y por lo tanto

$$C_V = 3Nk \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 e^{-h\nu/kT} \quad (2.30)$$

esto es, C_V tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$ consistentemente con el principio de Nernst. Este resultado era ajeno a los físicos clásicos del siglo pasado y jugó un papel determinante en la aceptación de la mecánica cuántica como una necesidad inevitable para describir el aspecto dinámico del microcosmos. En el caso opuesto $e^{h\nu/kT}$ corresponde a e^x con $x < 1$ y es posible desarrollar la exponencial en series de potencias de x para obtener,

$$\begin{aligned} C_V &= 3Nk \frac{\left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 (1 + x + \frac{x^2}{2} - \dots)}{(x + \frac{x^2}{2} + \dots)^2} \\ &= 3Nk(1 + x + \dots)(1 - x - \dots) \cong 3Nk(1 + \dots) \end{aligned}$$

Si comparamos con la ecuación de Dulong y Petit, vemos que para una mol ambos resultados son iguales si $N_o k = R$ i.e. $k = \frac{R}{N_o}$ que es la llamada constante de Boltzmann. Aunque la ec. (2.30) no predice de manera correcta la curva experimental para C_V a bajas temperaturas, tiene el mérito de corresponder a un

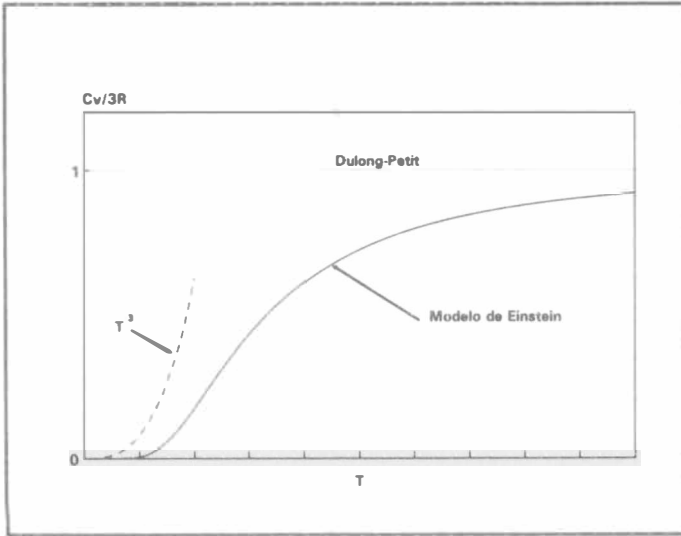


Figura 4 El modelo de Einstein (curva sólida) comparado con la curva experimental para un metal atómico cristalino (curva punteada). La caída a cero de los resultados experimentales va como T^3 y no exponencialmente. Solo a frecuencias pequeñas, temperaturas altas se obedece la ecuación de Dulong-Petit.

modelo cuántico que cualitativamente concuerda con el experimento y muestra además que a frecuencias altas la ecuación de Dulong y Petit es completamente incorrecta. Volveremos a este tema en un capítulo posterior en donde analizaremos con más detalle las propiedades termodinámicas de sólidos cristalinos. Una comparación esquemática entre la ec. (2.29), la ecuación de Dulong-Petit y los resultados experimentales, se muestra en la figura 4.

2.4 Paramagnetismo

Como segundo ejemplo ilustrativo consideremos el caso del fenómeno conocido como paramagnetismo. Tomemos un sistema formado N átomos independientes en una sustancia que se encuentra a una temperatura T cada átomo teniendo un momento magnético μ . Si a este sistema le aplicamos un campo magnético H la energía magnética de cada átomo está dada por

$$\epsilon_m = -\mu \cdot H$$

De acuerdo con los principios de la mecánica cuántica, μ es proporcional al momento angular del átomo y suele escribirse como

$$\mu = g\mu_o J$$

donde $\mu_o = \frac{e\hbar}{2\pi mc}$ es el magnetón de Bohr con m , la masa del electrón, c la velocidad de la luz, e la carga electrónica y $\hbar \equiv h/2\pi$. g es un número llamado el factor de Landé cuyo valor y origen no nos concierne en este momento. La energía magnética de cada átomo es entonces

$$\epsilon_m = -g\mu_o H J_z$$

Si tomamos al campo \mathbf{H} en la dirección z ; $\mathbf{H} \cdot \mathbf{J} = H J_z$. J_z de acuerdo con la mecánica cuántica solo puede tomar $2J+1$ valores, esto es, está cuantizado por el llamado número cuántico magnético m que toma valores enteros o semienteros desde $-J$ hasta J correspondiendo a las posibles proyecciones de $v\mathbf{J}$ sobre el eje z . Así pues,

$$\epsilon_m = -g\mu_o H m \quad (2.31)$$

Para calcular las propiedades macroscópicas del sistema utilizaremos la definición de \mathfrak{z} sustituyendo para ϵ_j la energía magnética, esto es, construimos la función de partición magnética \mathfrak{z}_m como

$$\mathfrak{z}_m = \sum_{m=-J}^{+J} e^{g\mu_o H m/kT} \quad (2.32)$$

y por analogía con la ec. (2.18) definimos el valor promedio de la componente z del momento magnético por átomo como

$$\langle \mu_z \rangle \equiv \frac{\sum_{m=-J}^{+J} (g\mu_o m) e^{\frac{g\mu_o m H}{kT}}}{\sum_{m=-J}^{+J} e^{g\mu_o m} \frac{H}{kT}}$$

que, siguiendo pasos análogos a los usados antes puede reescribirse como

$$\langle \mu_z \rangle = kT \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}_m}{\partial H} \right)_T \quad (2.33)$$

de donde la magnetización total \mathcal{M} se obtiene simplemente de la relación

$$\mathcal{M} = N \langle \mu_z \rangle \quad (2.34)$$

El cálculo de \mathfrak{z}_m es ahora sólo un problema de álgebra. Llamamos

$$\eta = \frac{g\mu_o H}{kT}$$

a la relación entre las energías magnética y térmica (kT) para obtener

$$\mathfrak{z}_m = \sum_{-J}^{+J} e^{m\eta} = \frac{e^{\eta J} - e^{-\eta(J+1)}}{1 - e^{-\eta}} \quad (2.35)$$

ya que es una progresión geométrica de razón $e^{-\eta}$. Multiplicando numerador y denominador de la ec. (2.35) por $e^{\eta/2}$ y usando la definición del seno hiperbólico, e.g.

$$\sinh x \equiv \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

vemos que puede reescribirse como

$$\lambda_m = \frac{\sinh(J + \frac{1}{2})\eta}{\sinh \frac{1}{2}\eta} \quad (2.36)$$

y notando que $\frac{\partial}{\partial H} = \frac{g\mu_o}{kT} \frac{\partial}{\partial \eta}$, sustituyendo la ec. (2.36) en (2.33) y llevando a cabo la diferenciación, obtenemos que

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_o J B_J(\eta) \quad (2.37)$$

donde $B_J(\eta)$ es la llamada función de Brillouin y está definida como

$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left[\left(J + \frac{1}{2} \right) \coth \left(J + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right] \quad (2.38)$$

Las ecuaciones (2.34), (2.37) y (2.38) permiten ahora calcular todas las propiedades magnéticas del sistema y comparar con el experimento. Por analogía con el caso anterior, debido a la complejidad de la ec. (2.38) conviene estudiar dos límites, cuando $\eta \gg 1$ en que la energía magnética predomina sobre la térmica (campos fuertes, temperaturas bajas) y el opuesto, $\eta \ll 1$ que es el caso de campos débiles y temperaturas altas.

En el primer caso, $\coth(J + \frac{1}{2})\eta \rightarrow 1$, $\coth \eta \rightarrow 1$ y por lo tanto $B_J(\eta) \rightarrow 1$ luego la magnetización $\mathcal{M} \rightarrow Ng\mu_o$ que suele denotarse por \mathcal{M}_∞ y llamarse magnetización de saturación. En esta configuración todos los átomos, en promedio, están alineados en dirección del campo externo. En el caso opuesto, hacemos uso de la expresión

$$\coth x \approx \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x + \dots \quad x < 1$$

para obtener que

$$B_J(\eta) \approx \frac{(J+1)}{3}\eta$$

y por lo tanto,

$$\mathcal{M} = N\langle \mu_z \rangle = \mathcal{M}_\infty \frac{J(J+1)}{3}\eta$$

o bien que

$$\mathcal{M} = \frac{N(g\mu_o)^2 J(J+1)}{3kT} H \quad (2.39)$$

Si recordamos que la susceptibilidad magnética χ se define como

$$\chi = \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} \right)_{H=0, T}$$

vemos que

$$\chi = N_o \frac{(g\mu_0)^2 J(J+1)}{3kT} \quad (2.40)$$

esto es, $\chi \sim T^{-1}$ un resultado bien conocido de la termodinámica clásica para los llamados sistemas magnéticos ideales. La expresión (2.39) se conoce como ecuación de estado de Curie.

Si por otra parte uno examina el comportamiento general de $\langle \mu_z \rangle / \mu_0$ de la ecuación (2.37) y se compara con los resultados experimentales para substancias como el alumbre de cromo y potasio, el sulfato de gadolinio octa hidratado, el alumbre de hierro y aluminio y otras substancias similares, los resultados que se obtienen son mas que satisfactorios. Para mayores detalles el lector interesado puede consultar las referencias (3) y (4).

Referencias

1. Introducción a la Termodinámica Clásica por L. García-Colín S., (Editorial Trillas, México, D. F. 4a ed. 1990).
2. La Naturaleza Estadística de la Teoría de los Cuantos por L. García-Colín (UAM-Iztapalapa, Colección CBI Vol. I, 1987)
3. Fundamentos de la Física Térmica y Estadística por F. Reif. (McGraw-Hill Publ. Co. Nueva York 1965)
4. A first Course in Statistical Thermodynamics por J. Kestin y J. R. Dorfman (Academic Press Inc. Nueva York 1971)
5. Statistical Thermodynamics por D. A. Mac Quarrie (Harper and Row, San Francisco 1975).
6. Thermodynamics, The Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics F.W. Sears y G.L. Sallinger (Addison Wesley Reading, Mass. 3a. Ed. 1975).

Problemas

1. Deducir las ecuaciones (2.24) y (2.25) y probar que todas las afirmaciones que surgen del caso de partículas con estados no degenerados siguen siendo válidas.

2. Probar directamente de la ecuación (2.14) que la constante de integración Ω_0 tiene que ser igual a cero.
3. Muestre explícitamente de la ecuación (2.21) como pueden relacionarse $\ln z$ con las propiedades de la termodinámicas de un sistema p , C_v , C_p , H , etc.
4. Muestre que los resultados del modelo de Einstein para el cristal atómico cristalino pueden obtenerse también suponiendo que cada átomo es un oscilador armónico tridimensional que oscila con frecuencia ν cuyas energías permisibles son

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{3}{2}\right)h\nu \quad (n = 0, 1, 2, 3 \dots \infty)$$

y las degeneraciones $\omega_n = \frac{1}{2}(n+1)(n+2)$ para los mismos valores de n .

5. Los niveles de energía permitidos para un oscilador armónico bidimensional están dadas por $\epsilon_n = (n+1)h\nu$, $n = 0, 1, \dots$ y tienen degeneraciones $\omega = n+1$. Mostrar que la función de partición para tales osciladores es igual al cuadrado de la función de partición para un oscilador de 1 dimensión.
6. Obtener la ecuación (2.29).
7. Dar todos los pasos conducentes a la ecuación (2.33).
8. Repita el cálculo para obtener $\langle \mu_z \rangle$ partiendo desde un inicio de la base que sólo hay dos posibles valores de J_z correspondientes a $J = \frac{1}{2}$. Comprobar los resultados que se obtengan a partir de las ecs. (2.37), (2.38) y (2.39).
9. Un sistema está formado por N partículas independientes cada una pudiendo ocupar uno de los niveles de energía ϵ_1 y ϵ_2 con $\epsilon_1 < \epsilon_2$?
 - a. Calcular la energía promedio $\langle E \rangle$ del sistema y discutir los límites de altas y bajas temperaturas ¿Qué valor de T determina uno u otro comportamiento.
 - b. Suponiendo que $\epsilon_i = \epsilon_i(V)$ donde V es el volumen del sistema, calcular la entropía, la función de Helmholtz y C_v como funciones de la temperatura. Analizar el resultado para C_v a la luz del inciso (a).
10. Demostrar que un sólido que obedece el modelo de Einstein,

$$S = -3Nk \frac{\partial}{\partial T} \left\{ T \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) \right\}$$

y discutir *físicamente* los dos límites, bajas frecuencias $h\nu < kT$ y altas frecuencias $h\nu > kT$. ¿que papel juega aquí la energía de punto cero?

11. El O_2 es un gas paramagnético cuya susceptibilidad magnética a 293 K y presión atmosférica es de 1.8×10^{-6}

- a. Calcular la constante de Curie.
- b. Usar este dato para encontrar el momento magnético μ de una molécula de O_2 . Comparar el resultado con el magnetón de Bohr $\mu_B = 0.93 \times 10^{-23}$ amp.-m².
12. Calcular el calor específico a campo magnético constante para el sistema paramagnético discutido en el texto. Obtener la dependencia explícita de $C_{\mathcal{H}}$ con el campo \mathcal{H} y la temperatura. Discutir los límites de bajas temperaturas $g\mu_0 H \gg kT$ y altas temperaturas $g\mu_0 H \ll kT$.
13. a. Para un gas paramagnético obedeciendo la ecuación de Brillouin, mostrar que

$$C_{\mathcal{H}} - C_{\mathcal{M}} = -\mathcal{H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$$

- b. Evaluar explícitamente el miembro derecho y mostrar que si $T \rightarrow O(K)$, $C_{\mathcal{H}} \rightarrow C_{\mathcal{M}}$ ¿Qué significa este resultado?
14. Para el gas paramagnético demuestre que $C_{\mathcal{M}} = A/T^2$ y por lo tanto

$$S = \frac{1}{2} \frac{A}{T^3} - \frac{M^2}{2C_C} - D$$

Determine explícitamente las constants A , D y la constante de Curie C_C .

Capítulo 3

El Gas Monatómico Ideal

3.1 *Modelo para un gas ideal*

En el capítulo anterior nos hemos concentrado en el aspecto fundamental de la mecánica estadística usando las ideas de L. Boltzmann para establecer un puente entre la intrincada dinámica molecular inherente a cualquier sistema y sus propiedades como las entiende la termostática convencional. Para ello supusimos que las moléculas o átomos que forman dicho sistema se pueden distinguir entre sí; de ahí que para calcular un macroestado dado nos fue posible “numerar” a las partículas y es precisamente esta operación la que conduce al término $N!$ que aparece en el numerador de la ecuación (2.4). En los dos ejemplos tratados al final del capítulo, esta numeración está perfectamente justificada pues independientemente del concepto de distinguibilidad, los átomos que forman el cristal en ambos casos están fijos y solo se mueven alrededor de su posición de equilibrio. Esta posición es un punto *fijo* de la red cristalina que per se, es distinguible y numerable. De ahí que los átomos que ocupan dichos sitios los hayamos llamado “localizables”.

En este capítulo vamos a regresar al estudio del modelo clásico para un gas ya descrito en el capítulo anterior. En este sistema los átomos, concebidos como masas puntuales, no son localizables, esto es no los podemos distinguir entre sí por la posición que ocupan en el espacio. Aquí el concepto de distinguibilidad está intrínsecamente asociado al hecho de que hemos supuesto que la dinámica atómica está gobernada por las leyes de la mecánica clásica y por lo tanto como en el caso de objetos macroscópicos (planetas, proyectiles, satélites, etc), uno puede en principio distinguir un cuerpo de otro por la unicidad de su trayectoria en un problema (condiciones iniciales) bien especificado. Si adoptamos esta postura y pensamos entonces que es posible numerar las partículas del gas, todos los

resultados obtenidos son aplicables y podemos proceder a calcular la función de partición para el sistema. Consecuentemente, no podemos utilizar la ecuación (2.17) que estrictamente requiere del conocimiento de las energías discretas ϵ_i justificables en un tratamiento cuántico sino que debemos usar el límite clásico de z dada por la ecuación (2.23). Si suponemos que el campo gravitacional es despreciable y no hay otro campo externo $\epsilon_p(\mathbf{r}) = 0$, entonces

$$\mathfrak{z}(T, V) = \text{const.} \iint_{(\mu)} e^{-p^2/2mkT} dp dr \quad (3.1)$$

¿Cómo determinar el valor de la constante que aparece en la ecuación (3.1)? Si observamos la ecuación (2.21) y la definición de \mathfrak{z} , v. gr. ecuación (2.22) vemos que debe ser una cantidad adimensional, $F \sim \ln \mathfrak{z}$. Pero en la ecuación (3.1) el integrando tiene dimensiones de impetu por longitud al cubo, esto es de acción que en unidades cgs son de ergios-seg. Para hacer (3.1) adimensional tenemos pues que dividir arbitrariamente por una constante con dimensiones de acción a la que llamaremos h . Entonces,

$$\mathfrak{z}(T, V) = \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{r} \iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mkT} dp_x dp_y dp_z$$

Nótese que hasta este punto h es una constante indeterminada que después identificaremos con la constante de Planck. La integral sobre el espacio de configuración esta delimitada por V , el volumen del recipiente y el ímpetu de cada partícula como vector puede variar de $-\infty$ a $+\infty$. Sin embargo, en coordenadas esféricas $dp = 4\pi p^2 dp$ y por lo tanto,

$$\mathfrak{z}(T, V) = \frac{4\pi V}{h^3} \int_0^{\infty} p^2 e^{-p^2/2mkT} dp$$

La integral es trivial de llevar a cabo si recordamos que $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$ y por lo tanto

$$\mathfrak{z}(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (3.2)$$

que es el resultado deseado. Substituyendo la ec. (3.2) en la ecuación (2.21) y desarrollando el logaritmo separando la dependencia es T y V obtenemos que

$$F = -NkT \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right\} \quad (3.3)$$

para la energía libre del sistema formado por N masas puntuales independientes y distinguibles. Si ahora recordamos que la presión del gas se obtiene de la ecuación termodinámica

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

usando la ec. (3.3) tenemos que

$$pV = NkT \quad (3.4)$$

Si pensamos en una mol de nuestro sistema $N = N_0$, el número de Avogadro y, por otra parte, la ecuación (3.4) es idéntica a la ecuación termostática para un gas ideal $pV = RT$. De aquí entonces podemos concluir que nuestro modelo reproduce las propiedades termodinámicas de un gas ideal si identificamos $k = \frac{R}{N_0}$. En unidades cgs, si sustituimos R por su valor y N_0 por el suyo resulta que $k = (1.38047 \pm 0.00026) \times 10^{-16}$ erg-K⁻¹ es la llamada constante de Boltzmann.

Si ahora usamos la ecuación (2.18) que nos da $\langle E \rangle = E \leftrightarrow U$, la energía interna del gas y observamos que,

$$\langle E \rangle = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}}{\partial T} \right)_{\nu, N} \quad (3.5)$$

usando la forma para $\ln \mathfrak{z}$ escrita en el paréntesis de la ecuación (3.3) tenemos que

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad (3.6)$$

lo cual de inmediato conduce a los siguientes resultados,

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\nu, N} = \frac{3}{2} Nk$$

o bien, si ν es el número de moles

$$C_V^* \equiv \frac{C_V}{\nu} = \frac{3}{2} R$$

y como

$$C_p^* = \frac{5}{2} R$$

Por lo tanto,

$$\gamma = \frac{C_p^*}{C_V^*} = \frac{5}{3} \simeq 1.67 \quad (3.7)$$

Como es bien sabido de la termostática (ver tabla I) el valor de γ concuerda con los resultados experimentales obtenidos para los gases nobles.

Tabla I

Gas	γ
Ne	1.64
A	1.66
Kr	1.69
Xe	1.67

Estos resultados muestran que nuestro modelo predice también correctamente las propiedades térmicas de un gas ideal.

Sin embargo, todavía tenemos que corroborar de manera directa si la ecuación (2.15) que se obtuvo como consecuencia de los postulados fundamentales es o no correcta. No hay que olvidar que uno de los grandes méritos de la calorimetría es que permite medir con una increíble precisión la capacidad calorífica de sistemas macroscópicos. En particular, si conocemos $C_p(T, p)$ la entropía se puede obtener por integración directa de la fórmula

$$S(T, p) = S_0 + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT$$

donde S_0 es el valor de la entropía para una temperatura de referencia arbitraria y una presión que usualmente se toma como 1 atmósfera. Como ya calculamos F y U directamente de la definición, de la primera tenemos que

$$S = \frac{U - F}{T} = \frac{3}{2} Nk + Nk \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \ln \left\{ \frac{2\pi mk}{h^2} \right\}^{3/2} \right\}$$

que por mol podemos escribir como:

$$\frac{S}{R} = \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \left(\frac{3}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right) \quad (3.8)$$

La ecuación (3.8) merece una atención muy especial: por una parte vemos con beneplácito que la constante indeterminada que la termostática inevitablemente genera en el cálculo de funciones termodinámicas toma un valor bien definido que depende solamente de las masas moleculares y las constantes k y h . Si eliminamos T usando la ecuación (3.6) tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{S}{R} &= \ln V + \frac{3}{2} \ln \left(\frac{2}{3} \frac{U}{Nk} \right) + S_0 \\ &= \ln V + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{N} + S_0 + \frac{3}{2} \ln \frac{2}{3k} \end{aligned} \quad (3.9)$$

donde S_0 es el término constante en la ecuación (3.8). Aparentemente estos resultados permiten calcular todas las propiedades del sistema, sin embargo, para nuestra sorpresa la ecuación 3.9 *no* es correcta. En efecto, es bien sabido en termostática que si $S = S(U, V, N)$, esto es, en la representación "natural" de S en términos de las variables extensivas que definen a un sistema aislado, S es una función homogénea de primer grado:

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$$

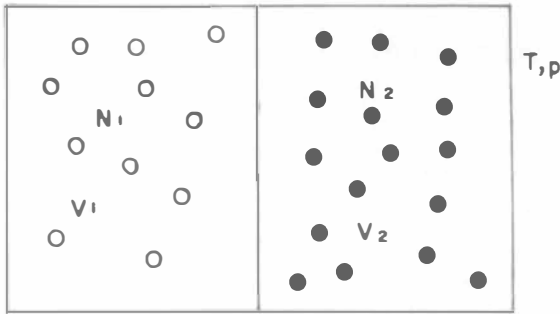


Figura 3.1

para cualquier $\lambda > 0$. Si llevamos a cabo esta operación en (3.9) vemos que la propiedad se viola pues $\ln \lambda V \neq \lambda \ln V$. Así pues, a pesar del éxito aparente del modelo, algo fundamental es incorrecto pues la ecuación (2.15) no conduce a un resultado consistente con la termostática. Este punto fue apreciado en toda su agudeza por Gibbs y está conectado con la paradoja que lleva su nombre. Para entender el problema en toda su extensión examinaremos cuidadosamente el razonamiento que condujo a Gibbs a postular cómo clásicamente se puede remediar esta engorrosa situación.

Consideremos dos gases ideales que arbitrariamente llamaremos 1 y 2 ocupando sendas particiones de un recipiente que se encuentra a la misma temperatura T y presión p . Sean N_1 y N_2 número de moléculas en cada gas, V_1 y V_2 sus respectivos volúmenes. (Ver Fig. 3.1)

La pared que separa a ambos recipientes la suponemos impermeable para ambos gases. La entropía de cada uno de estos gases está dada por la ecuación (3.8) de manera que la entropía total del sistema formado por ambos es:

$$\frac{S_T}{k} = \frac{S_1 + S_2}{k} = N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 + N_1 f(T) + N_2 f(T)$$

donde

$$f_i(T) = \frac{3}{2} \ln T + \frac{3}{2} + \ln \left(\frac{2\pi m_i k}{h^2} \right)^{3/2} \quad i = 1, 2$$

y m_i es la masa de las moléculas de la i -ésima especie. Si ahora pensamos en perforar un pequeño agujero por la partición que separa los gases, de manera que estos se mezclen reversible, isobárica e isotérmicamente, al final del proceso la condición del gas es la misma que la de una mezcla binaria homogénea que ocupa *todo* el volumen V a la temperatura T . Para este gas de acuerdo con (3.8) la entropía final será.

$$\frac{S_F}{k} = (N_1 + N_2) \ln V + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T)$$

y por lo tanto el cambio de entropía en este proceso es igual a

$$\frac{\Delta S}{k} = \frac{S_F}{k} - \frac{S_T}{k} = N_1 \ln \frac{V}{V_1} + N_2 \ln \frac{V}{V_2} \quad (3.10)$$

que es la llamada “entropía de mezclado”. Si, por ejemplo, $N_1 = N_2 = \frac{N_0}{2}$ y $V_1 = V_2 = \frac{V}{2}$

$$\frac{\Delta S}{R} = 2 \ln 2 \quad (3.11)$$

la entropía de mezcla por mol ¡es una constante! Este resultado es un tanto extraño pues, como notará el lector, tiene dos características preocupantes. La primera, el razonamiento no depende de la identidad de las moléculas de ambos gases; la segunda, si en lugar de dos particiones tenemos n particiones y las vamos removiendo sucesivamente la entropía de mezclado sería

$$\frac{\Delta S}{R} = n \ln n \quad (3.12)$$

y si $n \rightarrow \infty$, ¡ $\Delta S \rightarrow \infty$! ¿qué sentido tiene esto? Más aún, en el primer caso si los dos gases son idénticos no existe tal mezclado, el remover la partición no nos permite identificar un proceso de revoltura porque los átomos o moléculas que componen a cada gas son *idénticas entre sí*. En ese caso $\Delta S = 0$ que contradice (3.11). Estos dos resultados se conocen como la **paradoja de Gibbs**. Y, en particular, este último aspecto está íntimamente relacionado con la característica de *distinguibilidad dentro del contexto de la leyes de la física clásica*.

3.2 Indistinguibilidad

Procedamos, primero, pragmáticamente como lo hizo Gibbs. Para resolver la contradicción a que conduce la ec. (3.11) se argumentó que las partículas en un gas, al ser *no* localizables son también indistinguibles: supongamos que un átomo A ocupa un punto en el espacio μ al que le corresponde una cierta posición \mathbf{r}_1 e ímpetu \mathbf{p}_1 en tanto que B ocupa otro punto con coordenadas \mathbf{r}_2 y \mathbf{p}_2 . En el transcurso de su continuo movimiento podría ocurrir que en un tiempo posterior A ocupase el punto \mathbf{r}_2 y \mathbf{p}_2 en tanto que B ocupase \mathbf{r}_1 y \mathbf{p}_1 , pero en ambos casos no podríamos distinguir entre ambos estados porque A y B son átomos de la misma especie. En otras palabras, no los podemos enumerar y por lo tanto, en la contabilidad de los macroestados es necesario dividir entre $N!$. Si ahora recorremos el camino seguido en el capítulo 2 para obtener las propiedades macroscópicas del sistema vemos que en el cómputo de S que conduce a la ec.(2.16) omitir $N!$ implica que

$$S(E, V, N) = -k \left(\sum_i n_i^* \ln n_i^* - n_i^* \right)$$

y después de substituir el valor de n_i^* y eliminar α obtenemos que

$$\begin{aligned} S(E, V, N) &= Nk \ln \sum_j e^{\beta \epsilon_j} - k\beta E - k(N \ln N - N) \\ &= N(k \ln \mathfrak{z}) - k\beta E - k \ln N! \\ &= k \ln \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} - k\beta E \end{aligned} \quad (3.13)$$

En otras palabras, los resultados son idénticos. Si en lugar de usar la función de partición \mathfrak{z}^N usamos $\mathfrak{z}^N/N!$. Esto implica que para sistemas formados por partículas independientes y no localizables,

$$F = -kT \ln \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} \quad (3.14)$$

Veamos que efecto tiene este factor en nuestros resultados. La ecuación (3.2) se reescribe ahora como:

$$\mathfrak{z}(T, V) = \frac{V}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (3.2')$$

y por lo tanto

$$F = -NkT \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right\} + kT \ln N! \quad (3.14)$$

Como p y $\langle E \rangle$ no se ven afectadas por este factor, las propiedades térmicas y mecánicas del gas que se obtienen por diferenciación de F no se ven afectadas pero al calcular la entropía hay que restar un $\ln N! \simeq N \ln N - N$ que de inmediato conduce al resultado,

$$S = R \left\{ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right] - \ln N_0 \right\}$$

para 1 mol y por lo tanto

$$S = R \left\{ \ln \frac{V}{N_0} + \frac{3}{2} \ln T + \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \right] \right\} \quad (3.9')$$

que como el lector puede fácilmente verificar, satisface la propiedad de homogeneidad. Más aún, los valores de la entropía calculados con (3.9') y comparados con los obtenidos por métodos calorimétricos concuerdan muy bien para el caso de todos los gases monoatómicos. La ecuación (3.9') fue deducida en 1912 por O.

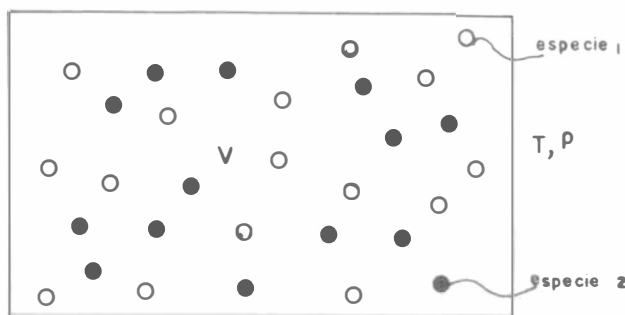


Figura 3.2

Sackur y H. Tetrode y lleva el nombre de sus autores. Volveremos a este punto mas adelante.

Veamos en seguida como el argumento de Gibbs corrige completamente la paradoja de la entropía de mezclado. Mientras los gases están separados, cada uno tiene una entropía que ahora está dada por la ecuación (3.9')

$$\frac{S_i}{k} = N_i \left\{ \ln \frac{V_i}{N_i} + f_i(T) \right\} \quad (3.15)$$

donde $f_i(T)$ es

$$\frac{3}{2} \ln T + \left(\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi m_i k}{h^2} \right)^{3/2} \right)$$

para $i = 1, 2$. Así pues, en la situación de la figura 3.1 la entropía inicial es

$$\frac{S_T}{k} = \frac{S_1 + S_2}{k} = N_1 \ln \frac{V_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{V_2}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T) \quad (3.16)$$

Pero, ¿qué ocurre después del mezclado reversible e isotérmico- isobárico cuando la mezcla binaria se encuentra a la temperatura T ocupando un volumen V ? (Fig. 3.2)

Para responder a la pregunta vamos a examinar el problema desde su base: las moléculas de la especie 1 tienen sus niveles de energía $\epsilon_i^{(1)}$ y los de la especie 2 sus propios niveles $\epsilon_j^{(2)}$ de modo que para construir un macroestado tenemos que calcular el número de maneras en que $n_1^{(1)}, n_2^{(1)}, \dots$ moléculas de la especie 1 pueden distribuirse en los niveles $\{\epsilon_i^{(1)}\}$ y simultáneamente el número de maneras en que $n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, \dots$ moléculas de la especie 2 pueden distribuirse en los niveles $\{\epsilon_j^{(2)}\}$. Si procedemos tal y cual hicimos en el caso anterior, recordando que

la probabilidad es una propiedad multiplicativa tenemos que para la situación mostrada en la figura 3.2,

$$W_{\{n^{(1)}\}\{n^{(2)}\}} = W_{\{n^{(1)}\}} W_{\{n^{(2)}\}} = \frac{N_1!}{\prod_i n_i^{(1)}!} \cdot \frac{N_2!}{\prod_j n_j^{(2)}!} \cdot \frac{1}{N_1! N_2!} \quad (3.17)$$

donde la división entre $N_1!$ y $N_2!$ obedece a la suposición de que cada una de las especies no son distinguibles entre sí. En este caso,

$$\Omega = \sum'_{\{n^{(1)}\}\{n^{(2)}\}} W_{\{n^{(1)}\}\{n^{(2)}\}} = \sum' \frac{1}{\prod_i n_i^{(1)}! \prod_j n_j^{(2)}!} \quad (3.18)$$

donde \sum' es la suma sobre todas las distribuciones sujetas a tres condiciones:

$$\sum_i n_i^{(1)} = N_1 \quad \sum_j n_j^{(2)} = N_2 \quad (3.19)$$

$$\sum_i n_i^{(1)} \epsilon_i^{(1)} + \sum_j n_j^{(2)} \epsilon_j^{(2)} = E \quad (3.20)$$

Denotando por $t(n^{(1)}, n^{(2)})$ al término general en (3.18) y aplicando el método de los parámetros indeterminados de Lagrange * es fácil mostrar que

$$\begin{aligned} n_i^{(1)*} &= \frac{N_1}{z_1} e^{-\beta \epsilon_i^{(1)}} \\ n_j^{(2)*} &= \frac{N_2}{z_2} e^{-\beta \epsilon_j^{(2)}} \end{aligned} \quad (3.21)$$

donde

$$\delta_i = \sum_j e^{-\beta \epsilon_j^{(i)}} \quad i = 1, 2 \quad (3.22)$$

y de aquí, por un cálculo elemental mostrar que se satisfacen las ecuaciones (3.9') y (3.21), ya que

$$S = \frac{U}{T} + k \ln \frac{\delta_1^{N_1}}{N_1!} + k \ln \frac{\delta_2^{N_2}}{N_2!} \quad (3.23a)$$

y

$$F = F_1 + F_2 = -kT \ln \frac{\delta_1^{N_1} \delta_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad (3.23b)$$

Cuando mezclamos los gases, en el caso en que estén formados por especies diferentes, la única diferencia entre la ec. (3.9') y la de la mezcla es que el volumen V es accesible a cada especie y por lo tanto,

$$\frac{S_f}{k} = N_1 \ln \frac{V}{N_1} + N_2 \ln \frac{V}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T) \quad (3.24)$$

*Ver apéndice I

de manera que $\frac{\Delta S}{k} = \frac{S_F - S_I}{k}$ está dada por la ec. (3.10) y recuperamos todos los resultados ya vistos.

Pero en el caso en que las especies sean idénticas $N_1 + N_2$, las partículas se distribuyen en sus *propios* niveles de energía y todas las ecuaciones que aparecen en el cálculo de $t\{N\}$ del capítulo 2 son aplicables *solo* haciendo $N = N_1 + N_2$. En este caso entonces, (3.23a) y (3.23b) se reducen a

$$S = \frac{U}{T} + k \ln \frac{3^{N_1+N_2}}{(N_1 + N_2)!} \quad (3.25a)$$

y

$$F = -kT \ln \frac{3^{N_1+N_2}}{(N_1 + N_2)!} \quad (3.25b)$$

luego en el caso de gases ideales, la entropía del sistema para la situación indicada en la figura 3.2 esta dada por

$$\frac{S_F}{k} = (N_1 + N_2) \ln \frac{V_1 + V_2}{N_1 + N_2} + (N_1 + N_2) f(T) \quad (3.26)$$

pues $f_1(T) = f_2(T)$. Si restamos ahora (3.26) de (3.16) vemos que

$$\frac{\Delta S}{k} = N_1 \left(\ln \frac{V}{N} + \ln \frac{V_1}{N_1} \right) + N_2 \left(\ln \frac{V}{N} + \ln \frac{V_2}{N_2} \right) \quad (3.27)$$

Como los gases son ideales y están en equilibrio, el caso de la figura 3.1, tenemos que

$$p_1 = \frac{N_1 kT}{V_1} = p_2 = \frac{N_2 kT}{V_2} = p$$

por estar en equilibrio $\Delta p = 0$ (hipótesis), en el caso de la figura 3.2, que representa el estado final

$$p = \frac{N_1 + N_2}{V_1 + V_2} kT$$

luego

$$\frac{N_1}{V_1} = \frac{N_2}{V_2}$$

y por otra parte

$$\frac{N_1}{V_1} \left(\frac{1 + N_2/V_1}{1 + V_2/V_1} \right) = \frac{N_1}{V_1} \quad \text{por lo tanto} \quad \frac{N_i}{V_i} = \frac{N}{V} \quad i = 1, 2$$

y por lo tanto $\Delta S = 0$ de la ec. (3.27) como era de esperarse. Así pues, estos cálculos un tanto largos pero ilustrativos muestran que el argumento de Gibbs corrige totalmente el aspecto mas profundo de la paradoja: si "mezclamos" gases de la misma especie, en realidad no aparece tal mezcla y esto se refleja en que el cambio de entropía es cero. *Pero esto* requiere de suponer que las partículas

clásicas son inherentemente indistinguibles, aunque aquí la indistinguibilidad está íntimamente relacionada el problema de la no-localizabilidad en el sentido explicado en la página (32). Como veremos más adelante una explicación satisfactoria de la aparición del factor $N!$ solo puede emanar de las leyes de la mecánica cuántica.

Vale la pena hacer dos observaciones más: La primera es que debido a toda esta discusión, la única manera de obtener clásicamente el valor correcto para la entropía es haciendo la constante que aparece en la ec. (3.1) igual a $(h^3 N!)^{-1}$. Recordemos que h es una constante indeterminada con dimensiones de acción y que, desde el punto de vista clásico *no* tenemos manera de identificarla con la constante de Planck. De hecho, solo a posteriori, de la ecuación de Sackur-Tetrode, v.gr., ecuación (3.9') podemos decir que $S = k \ln \Omega$ para un gas ideal concuerda con la entropía calorimétrica siempre y cuando h se identifique con la constante de Planck. Clásicamente *no* puede determinarse su valor. La segunda observación concierne a la ec. (3.12), la otra faceta de la paradoja de Gibbs. Si los gases son idénticos $\Delta S \equiv 0$ no importa cuan grande sea n , así que en este caso no hay problema. En el caso de especies diferentes el problema es un tanto formal: si en efecto, pudiésemos formar un infinito de particiones con diferentes mezclas ΔS crecería sin límite pero esto es operativamente impracticable. El lector interesado en estos puntos puede recurrir a las referencias (1) y (2) citadas al final del capítulo para mayores detalles.

3.3 Función de partición cuántica

Para terminar con esta discusión, nos podemos hacer todavía la pregunta acerca de como se modifican todos los resultados aquí obtenidos si en lugar de utilizar la función de partición clásica para el gas monatómico ideal, usamos la expresión en términos de los niveles de energía y que provisionalmente llamaremos "cuántica". Para ello tenemos que saber el valor de ϵ_i para partículas independientes encerradas en un recipiente de volumen V . Para evitar detalles laboriosos simplifiquemos el problema. Imaginemos primero que tenemos una sola partícula confinada a moverse entre dos paredes infinitas separadas una distancia " a ". (ver Fig. 3.3).

De acuerdo a la mecánica cuántica los estados estacionarios de esta partícula se pueden representar por ondas (como en el caso de una cuerda vibrando entre dos puntos fijos) con nodos en las paredes. Esto inmediatamente nos dice que para que eso ocurra a tiene que ser un múltiplo semientero de una longitud de onda:

$$a = n \frac{\lambda}{2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.28)$$

La siguiente cuestión es ¿cómo asociar la longitud de onda con la energía de la partícula? Para eso recurrimos a la hipótesis de L. de Broglie que establece que a toda partícula con un ímpetu $p(= mv)$ se le asocia una longitud de onda

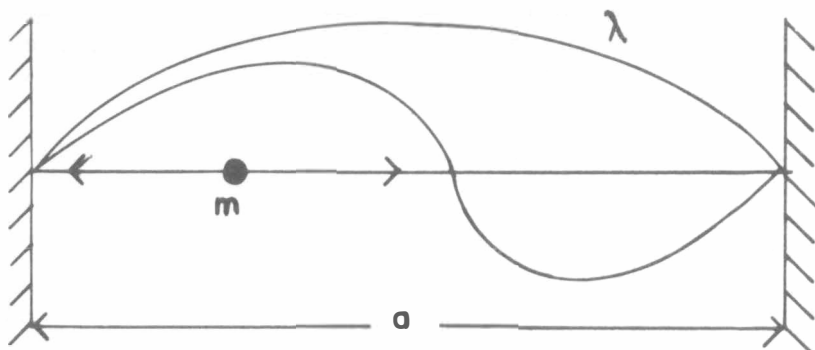


Figura 3.3

λ dada por $\lambda = \frac{h}{p}$ donde h es la constante de Planck. Como en este caso $p = \sqrt{2m\epsilon} = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2a}$, la última igualdad proveniente de la ec. (3.28), obtenemos que

$$\epsilon_n = \frac{n^2 h^2}{8ma^2} \quad n = 1, 2, \dots \quad (3.29)$$

esto es, la energía solo puede tomar valores discretos; esta “cuantizada” por el número n .

Si imaginamos ahora que la partícula esta encerrada en un paralelepípedo de lados a , b y c podemos extender este argumento a las tres direcciones posibles del movimiento de la partícula y escribir entonces que su energía estará dada por

$$\epsilon_{n,r,s} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{r^2}{b^2} + \frac{s^2}{c^2} \right) \quad (3.30)$$

con n , r y s iguales a 1, 2, ... Entonces,

$$\mathcal{Z} = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{r=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} e^{-\frac{h^2}{8mkT} \left(\frac{n^2}{a^2} + \frac{r^2}{b^2} + \frac{s^2}{c^2} \right)} \quad (3.31)$$

es la función de partición que deseamos evaluar. De la ecuación (3.31) vemos que \mathcal{Z} es el producto de tres sumatorias independientes de la forma

$$\sigma = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2}{a^2} \frac{h^2}{8mkT}} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 n^2}$$

donde $\alpha^2 = \frac{h^2}{8ma^2 kT}$. Nótese que α^2 mide el “tamaño” del intervalo entre dos términos sucesivos de la suma. Si fuese muy pequeño podríamos aproximar σ por una integral. Como a está relacionado con el volumen (¡macroscópico!) del sistema los parámetros determinantes son a y T . Tomemos el caso del gas

más ligero, el hidrógeno, cuyo átomo tiene una masa de $1.67 \times 10^{-24}g$. Para un volumen de 1 cm^3 , $a = 1 \text{ cm}$ y supongamos que el gas esta a temperatura ambiente $T = 300^\circ K$. Entonces,

$$\alpha^2 = \frac{(6.67 \times 10^{-27})^2}{8.1167 \times 10^{-27} 1.38 \times 10^{-16} \times 3 \times 10^2} \simeq 10^{-16}!!$$

α^2 es extraordinariamente pequeño lo cual justifica reemplazar σ por una integral:

$$\sigma = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\alpha^2 n^2} \simeq \int_0^{\infty} e^{-\alpha^2 n^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha}$$

Como \mathfrak{z} es igual a σ^3 obtenemos de inmediato que,

$$\mathfrak{z} = \frac{\pi^{3/2}}{8\alpha^3} = abc \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

Pero $abc = V$ el volumen del paralelepípedo, luego el resultado obtenido es idéntico al que obtuvimos clásicamente, expresado en la ecuación (3.2). La única diferencia notable de este método es que la constante h , indeterminada en la ec. (3.1) podemos identificarla con la constante de Planck. Su presencia es debida a la hipótesis de de Broglie cuya naturaleza, es intrínsecamente cuántica. Así pues, llegamos a un bello resultado: las propiedades termodinámicas de un gas monatómico ideal son independientes de la evaluación de \mathfrak{z} siempre y cuando en la forma clásica postulemos “ad hoc” que h es la constante de Planck. En el próximo capítulo veremos que un tratamiento riguroso del problema, usando los principios de la mecánica cuántica, elimina totalmente estas ambigüedades.

Como un comentario final, es pertinente subrayar la forma en que los valores de ϵ_i en \mathfrak{z} dependen del volumen. En la ecuación (3.30) vemos con toda claridad que ϵ es una función de a , b y c la longitud de las aristas del paralelepipedo. Si modificamos su valor, cambia el valor de ϵ , esto es, $\epsilon_i = \epsilon_i(V)$. Esto conduce a un resultado muy interesante. De la ecuación (3.13) y la definición de $S(= k \ln \Omega)$ tenemos que

$$\ln \Omega = N \ln \sum_i e^{\beta \epsilon_i} - \beta U - \ln N!$$

y por consiguiente,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{\beta, N} &= N \frac{\partial}{\partial V} \ln \sum_i e^{\beta \epsilon_i} \\ &= N \frac{\sum_i \beta e^{\beta \epsilon_i} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V}}{\sum_i e^{\beta \epsilon_i}} \end{aligned}$$

Por otra parte,

$$F = -NkT \ln \sum_i e^{\beta \epsilon_i} + k \ln N!$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\beta, N} = -NkT \frac{\sum_i \beta e^{\beta \epsilon_i} \frac{\partial \epsilon_i}{\partial V}}{\sum_i e^{\beta \epsilon_i}}$$

y comparando ambos resultados, obtenemos que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{\beta, N} = -\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (3.32)$$

y por lo tanto,

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V} \right)_{\beta, N}$$

que es una forma directa para calcular la presión de un sistema formado por partículas independientes.

Apéndice I Multiplicadores de Lagrange

Un problema relativamente frecuente en física matemática consiste en obtener el extremal de una función $f(x_1, \dots, x_n)$ donde no todas las variables son independientes debido a un conjunto de restricciones que prescriben una determinada relación entre ellas. Vamos a denotar estas restricciones por las ecuaciones $g_1(x_1, \dots, x_n) = 0, \dots, g_k(x_1, \dots, x_n) = 0$ con $k < n$. Para proceder con el cálculo del valor extremal utilizamos el método siguiente:

Sean $\delta x_1, \dots, \delta x_n$ cambios pequeños en las variables x_1, \dots, x_n de manera que

$$\begin{aligned} \delta f &= \frac{\partial f}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \delta x_n \\ \delta g_1 &= \frac{\partial g_1}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial g_1}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial g_1}{\partial x_n} \delta x_n \\ &\vdots \\ \delta g_k &= \frac{\partial g_k}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial g_k}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial g_k}{\partial x_n} \delta x_n. \end{aligned}$$

Sistema que podemos reescribir como

$$\delta f + \alpha_1 \delta g_1 + \dots + \alpha_k \delta g_k = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \alpha_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \right) \delta x_i \quad (1)$$

para valores arbitrarios de $\alpha_1, \dots, \alpha_k$. Ahora bien, suponemos que en el punto $x_i + \delta x_i$ para $i = 1, \dots, k$, $g_i = 0$, entonces $\delta g_1 = \delta g_2 = \dots = \delta g_k = 0$. En este caso (1) se reduce a

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \alpha_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \right) \delta x_i \quad (2)$$

Por otra parte, las k ecuaciones $\delta g_1 = \delta g_2 = \dots = \delta g_k = 0$ pueden pensarse como k ecuaciones que nos permiten expresar $\delta x_1, \dots, \delta x_k$ en términos de $\delta x_{k+1}, \dots, \delta x_n$. Si escogemos $\alpha_1, \dots, \alpha_k$ de manera que satisfagan las condiciones

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \alpha_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} = 0 \quad \alpha = 1, \dots, k, \quad (3)$$

la ecuación (2) se reduce a

$$\delta f = \sum_{i=k+1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \alpha_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} \right) \delta x_i, \quad (4)$$

donde $\delta x_{k+1}, \dots, \delta x_n$ son ahora independientes. Como f tiene un valor extremal en este punto, $\delta f = 0$ y esta condición se satisface si y solo si en la ecuación (4)

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \alpha_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} = 0 \quad (5)$$

que combinada con la ecuación (3) da

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} + \sum_{j=1}^k \alpha_j \frac{\partial g_j}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Los parámetros indeterminados $\alpha_1, \dots, \alpha_k$ quedan determinados por las k ecuaciones $g_1(x_1, \dots, x_n) = \dots = g_k(x_1, \dots, x_n) = 0$. Con estas y las ecuaciones (6) se pueden determinar los valores x_1, \dots, x_n para las cuales $\delta f = 0$.

Apéndice II La aproximación de Stirling

En mecánica estadística es frecuente tener que calcular el $\ln N!$ donde N es un número muy grande ($N \sim 10^{23}$). Una estimación de su valor se puede hacer de una manera muy simple. Claramente,

$$\ln N! = \ln N + \ln(N-1) + \dots + \ln j + \dots + \ln 2 + \ln 1$$

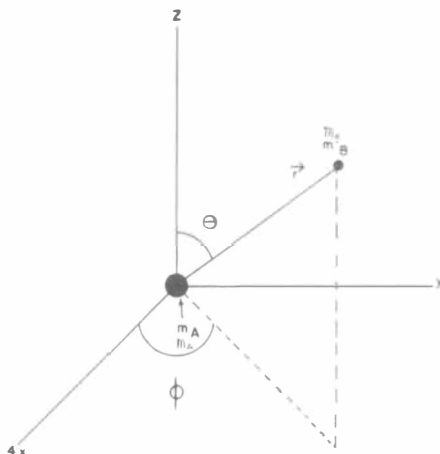


Figura 3.4

y el miembro derecho puede visualizarse como el resultado de evaluar la integral

$$\int_1^N \ln x \, dx = (x \ln x - x) \Big|_1^N = N \ln N - N + 1 \simeq N \ln N - N.$$

Así pues

$$\ln N! = \sum_{j=1}^N \ln j \simeq N \ln N - N. \quad (1)$$

Una evaluación más precisa de la sumatoria que aparece en (1) da como resultado

$$\ln N! \cong \frac{1}{2} \ln(2\pi) + (N + \frac{1}{2}) \ln N - N.$$

Como el lector puede fácilmente verificar, para $N = 1000$ la diferencia entre ambos resultados, que llamaremos $\Delta(\ln N!)$, es

$$\Delta(\ln N!) = \frac{1}{2} \ln 2\pi N = 4.185$$

que es un error de 0.06% aproximadamente. Aquellos interesados en esta aproximación pueden hacer un pequeño programa de calculadora de bolsillo para verificar estas aseveraciones.

Apéndice III

La energía cinética de un cuerpo rígido, como se ilustra en la figura 3.4, siempre se puede escribir, por un teorema bien conocido de la mecánica clásica, como la suma de la energía cinética del centro de masa más la energía cinética relativa, de manera que

$$\epsilon_C = \epsilon_C^{\text{CM}} + \epsilon_C^{\text{rel}} = \frac{1}{2} \mu \dot{\mathbf{r}}^2 + \frac{1}{2} M \dot{R}^2,$$

donde $\mathbf{R} = \frac{m_1 \mathbf{r}_1 + m_2 \mathbf{r}_2}{m_1 + m_2}$ es la posición del centro de masa, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, y $M = m_1 + m_2$ y $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$. En general, la partícula 1 está a una distancia r_1 del origen, no como aparece en la figura 3.4. La contribución del centro de masa es estrictamente traslacional así que podemos ignorarla y fijar nuestra atención en ϵ_C^{rel} que en coordenadas esféricas toma la forma:

$$\epsilon_C^{\text{rel}} = \frac{1}{2} \mu (\dot{\mathbf{r}}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\phi}^2).$$

El primer término es la contribución traslacional de la energía cinética relativa y por lo tanto la contribución rotacional será

$$\epsilon_C^{\text{rot}} = \frac{1}{2} \mu r^2 (\dot{\theta}^2 + \sin^2 \theta \dot{\phi}^2). \tag{1}$$

Usando el hecho que $I = \mu r^2$, $p_\theta \equiv I \dot{\theta}$ y $p_\phi = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$, la ecuación (1) se convierte en la expresión utilizada en el texto.

Referencias

Mismas que para el capítulo anterior.

Para una discusión específica de la paradoja de Gibbs, ver

1. The Gibbs Paradox, N. G. van Kampen en *Essays in Theoretical Physics* (in Honour of D. ter Haar) (Pergamon Press, Oxford 1984) p. 303.
2. The Principles of Identity in the formation in quantum Theory; P. D. Pesić. I. The Gibbs Paradox, *Am. J. Phys.* **59**, 971 (1991), II. The role of identity in quantum theory, *ibid* **59**, 975 (1991).

Problemas Capítulo 3

1. Deducir la ecuación (3.5) en el texto.
2. Obtener la ecuación (3.8) directamente de la definición de entropía.
3. Usar las ecuaciones (3.17)-(3.20) para obtener (3.21) y (3.22).
4. Usar los resultados del problema anterior para deducir las ecuaciones (3.23a) y (3.23b).
5. La energía total de un oscilador armónico unidimensional está dada por

$$\epsilon(x, p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} K x^2$$

donde K es la constante de la ley de Hooke y m la masa del oscilador. Calcular la función de partición clásica, y calcular las propiedades térmicas

de un sistema de $3N$ osciladores lineales. Comparar los resultados con los del capítulo anterior y discutirlo físicamente.

6. Utilizar las ecuaciones deducidas en el texto para mostrar que para una mezcla de un número arbitrario de gases ideales se cumple la ley de Dalton.
7. ¿Cómo se modificarían los resultados para las funciones de partición y termodinámicas en una mezcla gaseosa de dos componentes independientes si suponemos que los niveles de energía $\epsilon_i^{(j)}$ tienen una degeneración $\omega_i^{(j)}$ ($j = 1, 2$)?
8. Por analogía con el resultado dado por la ec. (3.32), mostrar que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{V, N} = -\beta$$

y que

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial N} \right)_{U, V} = -\alpha.$$

9. Un gas ideal está constreñido a moverse en una región plana (2 dimensiones) cuya extensión tiene un área A . Calcular la función de partición y todas las propiedades termodinámicas. Comparar el resultado para la entropía S con la ecuación de Sackur-Tetrode.
10. Utilizar la ecuación de Sackur-Tetrode para un gas monatómico ideal dada por la ecuación (3.9') para calcular la entropía del He, Ar y Kr a 25°C y a 1 atm de presión ¿Qué se le ocurre a Ud. para verificar los resultados obtenidos?
11. Calcular la función de partición para un gas perfecto de una partícula clásica para las cuales la energía $\mathcal{E} = c|\mathbf{p}|$ donde $|\mathbf{p}|$ es la magnitud del ímpetu y c una constante. Obtener fórmulas explícitas para la ecuación de estado y la entropía molar.
12. Mostrar que para un gas ideal (masas puntuales) el cambio de entropía entre dos temperaturas arbitrarias cuando la presión p es constante es $5/3$ veces el correspondiente cambio de entropía si se mantiene el volumen constante.
13. Calcular la entropía de mezclado para dos gases ideales diferentes A y B si la presión final es de 1 atm y $T = \text{const}$, si: a. presión final antes de mezclarse $V_A - V_B$ y b. si antes del mezclado $V_A = 2V_B$.
14. Para una partícula puntual encerrada en un cubo de lados cuya longitud es L la ecuación (29) puede escribirse como $\epsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2} \gamma$ donde $\gamma_i = n^2 + r^2 + s^2$. Usar este resultado para probar que $\sum_i N_i d\epsilon_i$ es el trabajo externo necesario para aumentar el volumen V de dV y que $\sum_i \epsilon_i dN_i = dQ$ el calor intercambiado con los alrededores. Dar la interpretación física de los resultados.

15. Un gas clásico ideal (masas puntuales) está formado por partículas cuyas energías ϵ están dadas por $\epsilon = \sqrt{p^2 + m_0^2 c^2}$ donde p es el ímpetu y m_0 la masa en reposo. Calcular las funciones termodinámicas de este gas y comparar con los resultados no relativistas.

Capítulo 4

La distribución de Maxwell-Boltzmann

4.1 Distribución de velocidades

En el capítulo 2 exhibimos un resultado cuyos alcances conviene analizar y explotar de manera mucho más amplia de lo que hemos hecho hasta ahora. En efecto, el problema resuelto en una forma tan elegante por Boltzmann muestra lo siguiente: dada una subdivisión del espacio μ en celdas de energía, cuyo valor en este momento es irrelevante, aquella que prevalece sobre todas las demás, sujeta solo a las condiciones externas impuestas por el observador, a saber, que la masa y la energía se conserven, ($E = \text{cte}$, $N = \text{cte}$) está dada por la ecuación

$$n_i^* = A e^{-\beta \epsilon_i} \quad (4.1)$$

donde A y β son dos parámetros cuyo valor se determina, como ya vimos a través de las ya citadas restricciones. Nótese, contrario a lo que se afirma en muchos textos, que (4.1) *no* determina una probabilidad de ocupación. n_i^* es un número, ($\{n_i^*\}$ una distribución) que refleja solo el hecho de haber asignado probabilidades a priori iguales a los diferentes microestados posibles de un sistema y subsecuentemente de resolver un problema variacional sujeto al uso de dos condiciones que en el fondo reflejan las únicas propiedades moleculares relevantes para hacer predicciones acerca del comportamiento macroscópico del sistema, la constancia de la energía y de la masa. En el caso estrictamente clásico para el cual las dimensiones de la celda son $dr dp$ la ecuación (4.1) debe substituirse por

$$n^*(\mathbf{p}, \mathbf{r}) dr dp = A e^{-\beta(\frac{1}{2m} p^2 + \phi(r))} dr dp \quad (4.2)$$

donde $\phi(r)$ es la energía potencial que a lo sumo dependerá de la coordenada de posición de las moléculas contenidas en la celda de volumen $(\mathbf{r}, \mathbf{r} + d\mathbf{r})$. Nótese que $n^*(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{p}$ es el número de moléculas comprendido en una celda de dimensiones $d\mathbf{r} d\mathbf{p}$. Así pues, si integramos sobre todo el espacio μ obtenemos que

$$\iint_{(\mu)} n^*(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = N \quad (4.3)$$

que es la versión clásica de la ecuación (2.5). Si sustituímos (4.2) en (4.3) obtenemos de inmediato que

$$n^*(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{N e^{-\beta(p^2/2m + \phi(r))} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\iint_{(\mu)} e^{-\beta(p^2/2m + \phi(r))} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}$$

después de calcular A y substituir el resultado de nuevo en la ecuación (4.2). Si ahora usamos la notación convencional y denotamos por $f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ al número $n^*(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ obtenemos que

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} = \frac{N e^{-\beta(p^2/2m + \phi(r))} d\mathbf{r} d\mathbf{p}}{\int_{(V)} d\mathbf{r} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta(p^2/2m + \phi(r))} d\mathbf{p}} \quad (4.4)$$

que es la famosa distribución de Maxwell-Boltzmann. En el espacio fase, un concepto estrictamente clásico, la solución del problema variacional planteado en el capítulo 2 sujeto solo al conocimiento de dos constantes del movimiento implica que, independientemente de la intrincada dinámica molecular, las moléculas se distribuyen en el espacio fase de acuerdo con la ecuación (4.4).

Supongamos ahora que deseamos conocer como están distribuídas las partículas en el espacio momental independientemente de sus posiciones. Claramente esta función la obtenemos integrando sobre todo los valores de \mathbf{r} , v.gr.,

$$f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \left(\int_{(V)} d\mathbf{r} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \right) d\mathbf{p} \quad (4.5)$$

donde $\int_{(V)}$ indica una integral tridimensional sobre todo el volumen ocupado por el sistema. De las ecuaciones (4.4) y (4.5) vemos de inmediato que,

$$f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{N e^{-\beta p^2/2m} d\mathbf{p}}{I}$$

donde ahora,

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_x^2/2mkT} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_y^2/2mkT} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p_z^2/2mkT} dp_z = (2\pi mkT)^{3/2}$$

usando la bien conocida integral $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$. Así pues

$$f(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{N}{(2\pi mkT)^{3/2}} e^{-\beta p^2/2m} d\mathbf{p} \quad (4.6a)$$

esto es, la distribución de velocidades (o ímpetus) es el producto de tres distribuciones Gaussianas independientes para las tres componentes p_x, p_y, p_z . De hecho en su forma habitual, substituyendo $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$

$$f(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\beta \frac{m}{2} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} d\mathbf{v} \quad (4.6b)$$

con $d\mathbf{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$ obviamente. A la ecuación (4.6b) se le conoce tradicionalmente como la ley de distribución de velocidades de Maxwell. Fue deducida en 1866 por J. C. Maxwell utilizando la hipótesis de que el espacio de velocidades para un gas en ausencia de interacciones y de campos externos es un espacio isotrópico, esto es, no existen direcciones privilegiadas para las velocidades moleculares. (Ver problema 1).

4.2 Distribución de celeridades

Si ahora nos preguntamos por la distribución de las celeridades moleculares, esto es, la magnitud de la velocidad sin importar la dirección, de la ecuación (4.6b) tenemos que

$$f(v) dv = \left(\int_0^{2\pi} \int_0^\pi \sin \theta d\theta d\phi f(v, \theta, \phi) \right) v^2 dv$$

donde usamos coordenadas esféricas para $d\mathbf{v}$. Como $f(\mathbf{v})$ no contiene ninguna dependencia angular, la integral sobre θ y ϕ simplemente da 4π y de ahí,

$$f(v) dv = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} v^2 dv \quad (4.7)$$

ecuación que es también debida a Maxwell. $f(v)$ es el número de moléculas cuya celeridad se encuentra entre v y $v + dv$ independientemente de su posición y de su dirección. Nótese que la distribución ya no es Gaussiana dado que la exponencial está multiplicada por el factor geométrico $4\pi v^2$ cuyo valor en el origen es cero. Si graficamos la ecuación (4.7) para una temperatura dada obtenemos una curva "de campana" como se muestra en la figura 4.1. Un área bajo la curva de altura $\frac{f(v)}{N}$ y espesor dv nos da directamente la fracción de moléculas cuya celeridad esta comprendida entre v y $v + dv$.

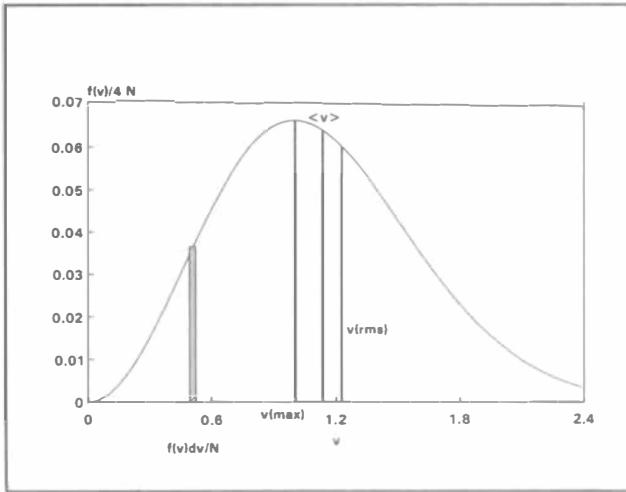


Figura 4.1 Distribución de celeridades para un gas monoatómico ideal como función de la temperatura

Una noción que es de fundamental importancia en el estudio de las propiedades de un gas se da a través del concepto de función de distribución, y el de los “momentos” de la distribución. Se define el “enésimo” momento de $f(v)$ por la integral:

$$\langle v^n \rangle \equiv \frac{1}{N} \int_0^\infty f(v)v^n dv \quad (4.8)$$

donde n es un número entero positivo o cero. Nótese que $\langle v^0 \rangle = 1$ de acuerdo con la ecuación (4.3) y la definición de $f(v)$ ($\int_0^\infty f(v) dv = N$). El primer momento de $f(v)$ es simplemente la media aritmética de la celeridad v y está dada por

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int_0^\infty f(v)v dv \quad (4.9)$$

Substituyendo la ecuación (4.7) en (4.9) vemos que

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (4.10)$$

Si hacemos el cambio de variable $x = mv^2/2kT$ obtenemos que

$$\langle v \rangle = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2}{m^2} (kT)^2 \int_0^\infty x e^{-x} dx$$

y como la integral vale uno,

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (4.11)$$

la celeridad promedio es proporcional a la raíz cuadrada de T e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa molecular. Este resultado puede contrastarse con la velocidad para la cual la función de distribución alcanza su valor máximo. De la ecuación (4.7) vemos que esta velocidad es la solución de:

$$\left(\frac{df}{dv}\right)_{\text{máx}} = 0$$

y llevando a cabo la diferenciación, obtenemos que

$$\left\{2 - \frac{mv^2}{kT}\right\} v = 0$$

que tiene dos soluciones, una $v = 0$ que no tiene sentido físico y la otra,

$$v_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (4.12)$$

de modo que

$$\langle v \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi}} v_{\text{máx}}$$

(ver fig. 4.1), esto es, la velocidad promedio de las moléculas es mayor que el valor de la celeridad donde se encuentra el máximo de la distribución. También es de notarse que en el caso de la función de distribución de las *velocidades* $\langle \mathbf{v} \rangle = 0$ y el lector podrá explicarse porqué (ver problema 8).

Veamos ahora el significado del segundo momento de la distribución de $f(v)$ esto es,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} f(v)v^2 dv \quad (4.12)$$

Antes de hacer cálculo alguno, la forma misma de la ecuación (4.12) ya es muy sugestiva. En efecto, si multiplicamos por $\frac{m}{2}$ ambos miembros y recordamos que la energía cinética es la única energía molecular en este sistema, obtenemos que

$$\langle \epsilon_{\text{cin}} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \frac{m}{2} v^2 f(v) dv \quad (4.13)$$

es la energía cinética *promedio* por molécula. Ahora, substituyendo la ecuación (4.7) en (4.12)

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^4 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$$

que haciendo uso de la fórmula $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{4a}}$, al derivar dos veces respecto al parámetro a nos lleva de inmediato al resultado que

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} \quad (4.14)$$

después de algunas reducciones. Si definimos ahora la raíz cuadrada del cuadrado del valor medio como

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (4.15)$$

o sea que

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3}{2}} v_{\text{máx}} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle$$

las tres velocidades características del gas están en la relación $v_{\text{máx}} : \langle v \rangle : v_{\text{rms}} = 1 : 1.128 : 1.224$.

Pero el resultado más importante de esta discusión es la ecuación (4.14). Si combinamos esta ecuación con (4.13) vemos que

$$\langle \epsilon_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (4.16)$$

esto es, la energía cinética promedio por molécula es proporcional a T . Dicho de otra manera, la temperatura en este *modelo y sólo en éste modelo*, es una medida de la “agitación” molecular, entendida ésta como la energía cinética promedio por molécula. Como hay N moléculas en el gas su energía total será

$$\bar{E} = N \langle \epsilon_{\text{cin}} \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

recuperando así el valor de la energía interna para un gas monatómico como vimos en el capítulo anterior. Debemos aquí poner énfasis en que la ecuación (4.16) no es, como suele afirmarse con frecuencia, la definición cinética de temperatura. La temperatura es una variable macroscópica cuyo significado trasciende el uso de modelos moleculares particulares de la materia. En el caso de un gas concebido como un sistema de N masas puntuales, la ecuación (4.16) proporciona una interpretación cinética para la temperatura pero ésta, deja de ser válida si por ejemplo incluimos fuerzas intermoleculares. Una discusión de este punto está fuera del alcance de esta obra.

Por otra parte, la ecuación (4.16) puede escribirse también como

$$\frac{1}{2} m \{ \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \} = \frac{3}{2} kT$$

y como por isotropía del espacio de velocidades

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle$$

vemos que

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m} \quad (4.17)$$

el valor promedio de cada grado de libertad cuadrático que aparece en la energía de cada molécula, en este caso $\frac{1}{2} m (\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle)$ contribuye en promedio por $\frac{kT}{2}$ a su energía promedio. Este es un caso muy particular de un principio llamado de la **equipartición de la energía** y que probaremos más adelante.

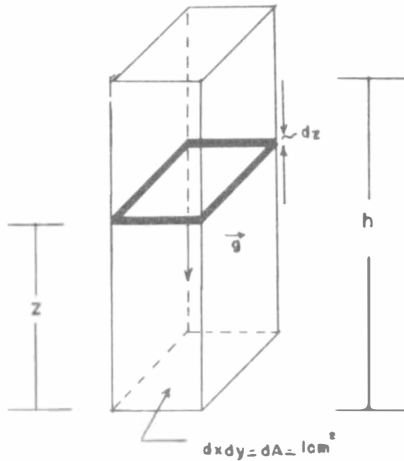


Figura 4.2

4.3 Distribución barométrica

Veamos ahora otro aspecto de la ecuación (4.4). Supongamos que nos preguntamos por la distribución de las moléculas en el gas en el volumen que las encierra, independientemente de sus velocidades (o ímpetus). En este caso, si $f(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ denota el número de partículas en un elemento de volumen $d\mathbf{r}$ obviamente tenemos que

$$f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \left(\int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{p} \right) d\mathbf{r}$$

y por lo tanto, usando la ecuación (4.4) obtenemos que

$$f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} d\mathbf{r}}{\int_{(V)} e^{-\beta\phi(\mathbf{r})} d\mathbf{r}} \tag{4.18}$$

Claramente si $\phi(\mathbf{r}) = 0$, $\int_{(V)} d\mathbf{r} = V$

$$f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{N}{V} d\mathbf{r} \tag{4.19}$$

implicando que la distribución es constante e igual al número de partículas por unidad de volumen.

Para ilustrar el contenido de la ecuación (4.18) imaginemos una columna de gas encerrado en tubo de sección transversal unitaria ($\iint dx dy = 1 \text{ cm}^2$) y sujeto a la acción del campo gravitacional de la tierra que tomamos a lo largo del eje z de coordenadas (ver Fig. 4.2). Como $d\mathbf{r} = dx dy dz$

$$f(z) dz = \frac{N e^{-\beta\phi(z)} dz}{\int_0^h e^{-\beta\phi(z)} dz}$$

Como $\phi(z) = mgz$ para una partícula de masa m si hacemos h , la altura de la columna, infinita,

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \frac{kT}{mg}$$

y

$$f(z) dz = \frac{Nmg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.20)$$

La ecuación (4.20) nos da el número de partículas que se encuentran a una altura z sobre el punto de referencia ($\phi(z=0) = 0$) entre z y $z + dz$. Si el gas es ideal, el número de partículas por unidad de volumen que se encuentra a esta altura es $n(z) = \frac{p(z)}{kT}$ donde $p(z)$ es la presión a la altura z , así que la ecuación (4.20) puede reescribirse como

$$p(z) dz = Nmg e^{-\frac{mgz}{kT}} dz$$

y como para $z = 0$, $p(0) \equiv p_0 = Nmg$ para un área unitaria,

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.21)$$

que es la famosa ecuación de las atmósferas de Perrin. Esta ecuación tiene una componente histórica un tanto interesante que permitió corroborar por una parte, la distribución de Boltzmann y por otra, el número de Avogadro. En efecto, de la ecuación (4.20) podemos escribir que las concentraciones relativas de moléculas a dos alturas arbitrarias de una columna están dadas por

$$\frac{n(z_1)}{n(z_2)} = e^{-mg(z_1 - z_2)/kT}$$

con $k = \frac{R}{N_0}$. Si pudiésemos realizar un experimento, difícil con un gas, pero practicable con una suspensión sólida en un líquido (agua) a temperatura constante podríamos medir, por ejemplo, con métodos ópticos las concentraciones a dos alturas ($z_2 - z_1 = h$) y conocidas m , la masa de las partículas sólidas en suspensión (¡muy homogénea!) y que ahora estaría también corregida por la fuerza de arrastre viscoso de las esferas de la suspensión en el fluido, determinar la constante de Boltzmann y de ahí N_0 usando el valor de la constante universal de los gases. Este experimento fue realizado por J. Perrin en 1908 y el valor que encontró para N_0 fue notablemente preciso. Con esta medición pudo dar una verificación experimental de la distribución de Boltzmann.

Otra comprobación experimental de estos resultados se obtuvo a través de experimentos realizados por Stern en Alemania para determinar directamente $f(v) dv$, la distribución de celeridades de Maxwell. El método de Stern fue perfeccionado en 1955 por Kusch y colaboradores en los EUA dando curvas experimentales que concuerdan completamente con las predicciones de Maxwell y Boltzmann. Exhortamos a los lectores a consultar la literatura sobre los detalles de estos trabajos que por razones de espacio no incluimos aquí.

4.4 Equipartición de la energía

Por último, vamos a demostrar el llamado principio de equipartición de la energía el cual, como apreciaremos en su momento, es un resultado estrictamente válido para las leyes de la mecánica clásica. Si un grado de libertad molecular contribuye cuadráticamente a la energía de la molécula, su contribución a la energía promedio de la misma es $\frac{kT}{2}$. Supongamos que para la i -ésima molécula del sistema, $\epsilon_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_f, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_f)$ que dependerá de $2f$ variables según el número de sus grados de libertad podemos escribir que,

$$\epsilon(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_f, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_f) = \epsilon_j(\mathbf{p}_j) + \epsilon'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_f, \mathbf{p}_1, \dots)$$

donde ϵ' ya no depende de \mathbf{p}_j ; además, por hipótesis

$$\epsilon_j(\mathbf{p}_j) = bp_j^2$$

donde b es una constante (igual a $\frac{m^{-1}}{2}$ si es la energía cinética). Entonces, por definición de la energía promedio de la molécula asociada a p_j tenemos que:

$$\langle \epsilon_j \rangle = \frac{1}{N} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} \epsilon_j f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$$

y por la ecuación (4.2)

$$= \frac{\iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} \epsilon_j e^{-\beta\{\epsilon_j(\mathbf{p}_j) + \epsilon'\}}}{\iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta\{\epsilon_j(\mathbf{p}_j) + \epsilon'\}}}$$

Como todas las integrales que no contienen a p_j se cancelan entre sí, esta expresión se reduce de inmediato a:

$$\bar{\epsilon}_j = \frac{\int dp_j e^{-\beta bp_j^2} bp_j^2 dp_j}{\int e^{-\beta bp_j^2} dp_j} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_j^2} dp_j$$

Llamando $y = \sqrt{\beta} p_j$

$$\langle \epsilon_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} I$$

donde $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$ es un número que *no* depende de β luego

$$\langle \epsilon_j \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2} \quad (4.22)$$

que es la afirmación del teorema. De este resultado vemos que la energía cinética de una molécula *siempre* contribuye, a la energía cinética promedio $\frac{3}{2}kT$, estrictamente desde el punto de vista de la mecánica clásica.

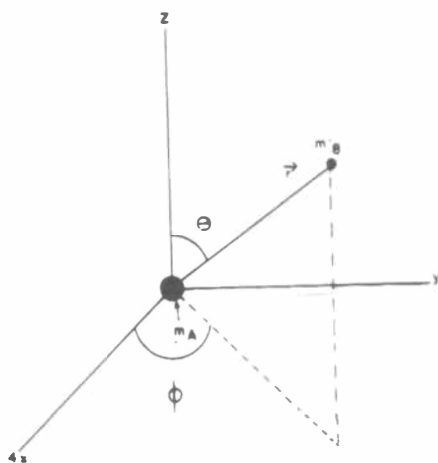


Figura 4.3 Prototipo de molécula diatómica concebida como un rotor rígido θ y ϕ son los ángulos que determinan su orientación en el espacio

Podemos ahora aplicar este resultado, obtenido suponiendo válida la distribución de Boltzmann, a otros sistemas. Por ejemplo, si tenemos un conjunto de $3N$ osciladores armónicos clásicos oscilando con frecuencia ν la energía de cada oscilador es

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

donde $\nu = \sqrt{k/m}$ y por lo tanto la energía promedio de cada oscilador está dada por kT luego para todo el sistema, la energía interna será

$$U = \langle E \rangle = 3NkT$$

Si $N = N_0$ vemos de inmediato que

$$C_V^* = 3R$$

esto es, la fórmula de Dulong-Petit (ver Ec. 2.29) es un resultado estrictamente clásico.

Si imaginamos un gas diatómico como el N_2 , O_2 , NO , etc.. como un conjunto de rotores rígidos, esto es, dos masas m_1 y m_2 unidas por una barra rígida de masa despreciable, (ver Fig. 4.3) la energía total de la molécula es igual a la energía cinética de traslación del centro de masa más la energía cinética de la rotación.

Si llamamos I el momento de inercia de la molécula

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2$$

se puede demostrar (ver Apéndice III del capítulo 3) que

$$\epsilon^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} p_\phi^2 \right)$$

donde $p_\theta = I\dot{\theta}$ y $p_\phi = I \text{sen}^2 \theta \cdot \dot{\phi}$, son los llamados ímpetus angulares asociados a las coordenadas θ y ϕ . En este caso entonces,

$$\epsilon_T = \frac{1}{2\mu} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\text{sen}^2 \theta} p_\phi^2 \right) \quad (4.23)$$

y por consiguiente

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{5}{2} kT$$

luego la energía interna de una mol de un gas diatómico ideal estará dada por

$$U = \frac{5}{2} RT$$

y por lo tanto

$$C_V^* = \frac{5}{2} R$$

resultados que coinciden con los obtenidos experimentalmente para los gases diatómicos pero solo en un cierto intervalo de temperaturas. En efecto de la ecuación $C_p^* - C_V^* = R$ tenemos que $C_p^* = \frac{7}{2} R$ y $\gamma = 1.4$. Aquí C_p^* y C_V^* representan los calores específicos por el mol de la sustancia.

Si la molécula no se considera rígida, las masas m_1 y m_2 pueden vibrar como si fueran un oscilador armónico en cuyo caso a la ecuación 4.23 habría que agregarle la energía de un oscilador armónico, dos grados de libertad adicionales que también contribuyen cuadráticamente por lo que

$$C_V^* = \frac{7}{2} R \quad C_p^* = \frac{9}{2} R$$

$$\gamma = \frac{9}{7} \approx 1.29$$

En la tabla II se muestran los valores de las propiedades térmicas de algunos gases diatómicos donde C_p^* y γ se obtuvieron experimentalmente a $T \approx 300$ K, C_V^* se calcula de γ y se toma la diferencia $\frac{C_p^* - C_V^*}{R}$ que teóricamente debería ser igual a uno

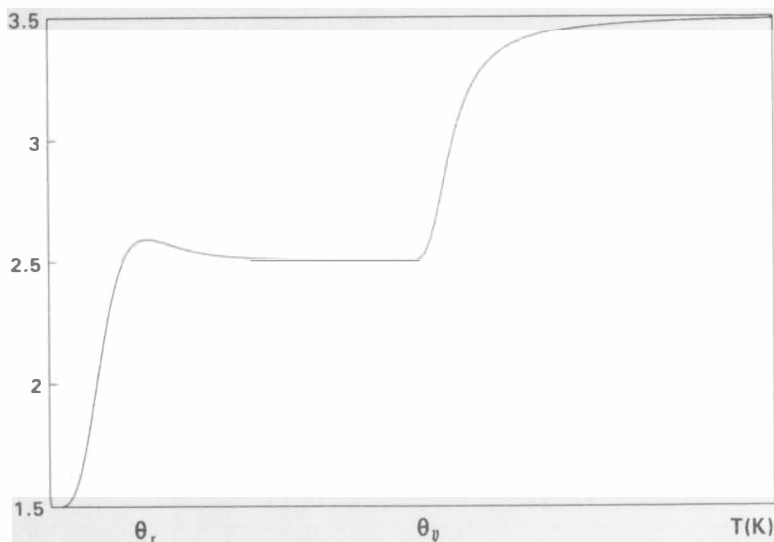


Figura 4.4 Dependencia del calor específico molar para un gas diatómico. La caída del valor de 2.5 a 1.5 *solo* se observa en el H₂, HD y D₂. La temperatura característica Θ_r para el H₂ es de ≈ 80 K. De este valor hasta aproximadamente 10^3 K es constante. La temperatura a la cual el valor de 2.5 empieza a variar tendiendo a 3.5 es usualmente cercano a la temperatura de ionización del gas. Para el H₂, $\Theta_v = 6125$ K, para el Cl₂ es 310 K.

Tabla II

Gas	γ	$\frac{C_p^*}{R}$	$\frac{C_v^*}{R}$	$\frac{C_p^* - C_v^*}{R}$
H ₂	1.41	3.42	2.438	0.9995
O ₂	1.401	3.52	2.504	1.015
N ₂	1.404	3.50	2.485	1.015
CO	1.404	3.50	2.485	1.015
NO	1.400	3.52	2.512	1.008
Cl ₂	1.36	4.12	3.02	1.1

Aunque los resultados son aceptables para los cinco primeros gases, el cloro, y de hecho los otros halógenos ya no concuerdan con el experimento. Mas aún, se observa que para un gas como el hidrógeno el calor específico depende de la temperatura y exhibe un comportamiento un tanto singular como el que se muestra en la figura 4.4

Los resultados de la figura 4.4 muestran claramente que en gases complejos la energía molecular promedio no se reparte “equitativamente” en cada grado de libertad. Esto pone de manifiesto una vez mas, que las leyes de la física clásica no son las adecuadas para describir a la dinámica de las partículas microscópicas. Ello nos sugiere que para continuar el estudio de las propiedades colectivas de un sistema formado por átomos o moléculas debemos recurrir a las leyes de la mecánica cuántica. Esto lo haremos en el capítulo siguiente y dejaremos para un capítulo posterior la explicación correcta de las propiedades termodinámicas de los gases di y poliatómicos.

Problemas

1. Considere un gas monatómico ideal distribuido uniformemente en un recipiente de volumen V , es decir $N/V = n = \text{const.}$, sea $f(v_x)dv_x$ la probabilidad de encontrar a una molécula con una componente de velocidad v_x entre v_x y $v_x + dv_x$. Si suponemos que el espacio de velocidades es isotrópico la probabilidad de que la molécula tenga una velocidad entre \mathbf{v} y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ será

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) dv_x dv_y dv_z$$

- a. Usar esta ecuación y el hecho de que debido a la isotropía molecular todas las direcciones de velocidad son igualmente probables para mostrar que cada f es una distribución gaussiana esto es

$$f(v_x) = \alpha e^{-\beta v_x^2} dv_x$$

donde α y β son constantes.

- b. Discuta Ud. un método por medio del cual pudiese determinarse α y β basándose en el significado físico de los momentos de una distribución.
2. Ir a la literatura y describir en detalle un método posible para corroborar la forma analítica de la distribución de Maxwell.
3. Si $n_{v_{x_0}}$ denota el número de moléculas que tienen una componente x de velocidad entre 0 y v_{x_0} mostrar que

$$n_{v_{x_0}} = \frac{N}{2} \text{erf}(x_0)$$

donde $x = \frac{v_{x_0}}{v_m}$ y $\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-x^2} dx$ es la función de error.

4. Mostrar que el número de moléculas con celeridades entre 0 y v es igual a $N \left[\text{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} x e^{-x^2} \right]$ donde $x = \frac{v}{v_m}$.
5. La energía traslacional de una molécula es $\epsilon = \frac{1}{2} m v^2$. Escribir la función de distribución de Maxwell en términos de ϵ :

$$f(\epsilon) d\epsilon = 2\pi N (\pi kT)^{-\frac{3}{2}} \sqrt{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} d\epsilon$$

La energía que hace máxima esta distribución es $\epsilon_m = \frac{kT}{2}$. Explique Ud. porque esta energía no es igual a la energía obtenida de la celeridad más probable.

6. Considere un gas formado por masas puntuales encerrado en un volumen V y a una temperatura T . Muestre que el número de moléculas que chocan contra la superficie de este volumen por unidad de área y unidad de tiempo es igual $\frac{1}{4} v f(v)$. ¿Depende este resultado de la forma explícita de $f(v)$?

7. Un “haz molecular” puede producirse permitiendo escapar a las moléculas de un gas a regiones de muy baja presión. por una abertura muy pequeña de manera que no se altere el estado de equilibrio del gas. Usar el resultado del problema anterior para mostrar que la raíz cuadrada de la velocidad media de las moléculas que escapan es $\sqrt{\frac{4kT}{m}}$. Nótese que esta velocidad es mayor que v_{rms} dentro del recipiente ¿por qué?
8. Para un gas en equilibrio, calcule Ud. $\langle v \rangle$, $\langle v_x^2 \rangle$, $\langle v_x^3 \rangle$ y $\langle (v_x + bv_y)^2 \rangle$ donde $b = \text{const.}$ El ejercicio puede hacerse sin realizar integrales. ¿Tiene algún sentido físico $\langle v^3 \rangle$; el tercer momento de la distribución? ¿y los momentos de orden superior?
9. Un gas encerrado en un cilindro se hace girar alrededor de su eje vertical con una velocidad angular constante ω . Encontrar la distribución de partículas del gas como función de la distancia r de un punto en el recipiente al eje de rotación.
10. Usar la ecuación (4.23) para la energía cinética total de un gas diatómico clásico para calcular su función de partición clásica incluyendo el factor $\frac{1}{h^3 N!}$. Dar la forma de la función de Helmholtz y mostrar que

$$F = F^{(\text{trans})} + F^{(\text{rot.})}$$

11. De los resultados del problema anterior.
- Calcule la ecuación de estado y las propiedades térmicas del gas
 - Para moléculas heteronucleares ($m_1 \neq m_2$) mostrar que la entropía rotacional $S^{(\text{rot})}$ es

$$S^{(\text{rot})} = Nk \left[\ln \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} + 1 \right]$$

donde $\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik}$, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$. Calcular $S^{(\text{rot})}$ para los siguientes gases:

Gas	Θ_{rot}
H ₂	85.4
HCl	15.2
N ₂	2.86

e intente comparar con datos experimentales

12. Hallar la energía potencial promedio $\langle E_p \rangle$ de un sistema de N partículas sujetas a la acción del campo producido por la fuerza gravitacional. Repetir el cálculo para el sistema del problema 9.
13. Demostrar que la distribución de velocidades de un gas que se encuentra a temperatura constante es igual a la de dicho gas en ausencia de un campo gravitacional (Intente la solución *sin* hacer cálculos).

14. La velocidad del sonido en un fluido homogéneo e isotrópico C_S está dada por

$$C_S = \left(\sqrt{\rho K_S} \right)^{-1}$$

donde ρ es la densidad y $K_S \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$, es la compresibilidad adiabática.

- Use sus conocimientos de termodinámica para calcular K_S como función de p y $\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v}$
 - Expresa C_S como función de la temperatura y el peso molecular suponiendo que el fluido es un gas ideal.
 - Calcule C_S para el N_2 y el O_2 ($\gamma = 1.4$) a 300 K y para el He y el Ne ($\gamma \approx 1.671$) a la misma temperatura.
15. Calcule $\langle v \rangle$ y v_{rms} para el N_2 , O_2 , He y Ne a 300 K, compare sus resultados con los del inciso (c) del problema anterior y *discútalos físicamente*. ¿Qué fracción de moléculas en el caso del He tiene una velocidad $< C_S$?

16. Considere un gas ideal de N átomos en un recipiente de volumen V a una temperatura T . Supóngase que cada átomo emite luz que en la dirección x pasa por una ventana y puede observarse como una línea espectral en un espectroscopio. Si el átomo estuviese en reposo la frecuencia de la luz sería constante e igual a ν_0 . Sin embargo, debido al efecto Doppler, por el movimiento del átomo, la frecuencia es

$$\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v_x}{c} \right)$$

donde c es la velocidad de la luz. Así pues la luz que llega al espectroscopio no tiene una frecuencia ν sino que está caracterizada por una cierta distribución $I(\nu) d\nu$. Calcular

- la frecuencia promedio $\langle \nu \rangle$ de la luz observada en el espectroscopio
 - el corrimiento $(\Delta\nu)$ definido como $(\langle (\nu - \bar{\nu})^2 \rangle)^{1/2}$ y discuta su significado
 - la intensidad relativa de la distribución de la luz observada en el espectroscopio.
17. Un recipiente de volumen V conteniendo un gas ideal a una temperatura T tiene un pequeño agujero de área A por el cual se escapa el gas. La presión exterior es casi el vacío para impedir que el gas vuelva a penetrar al recipiente. Encontrar el tiempo requerido para que la presión en el recipiente disminuya $\frac{1}{e}$ veces su valor original ($\ln e = 1$). Expresar la respuesta en términos de A , V y $\langle v \rangle$ la velocidad promedio.
18. ¿Cómo se modificaría la ley de las atmósferas de Perrin si la columna de aire tiene una altura finita $z = h$? Calcular la fracción relativa de partículas a una altura $z < h$, esto es, $\frac{n(z)}{n(0)}$.
19. Un sistema de N partículas independientes, cada una con un momento magnético μ , se sujeta a la acción de un campo magnético externo \mathcal{H} . La

energía potencial de cada dipolo magnético está dada por $-\mu\mathcal{H} \cos \theta$ donde θ denota la inclinación del dipolo respecto al campo. Calcular la magnetización \mathcal{M} y compare los resultados con los obtenidos en el capítulo II.

20. Repetir el problema anterior para un sistema de N dipolos eléctricos en presencia de un campo eléctrico externo \mathbf{E} . Calcule la polarización $p = \frac{N}{V} \mu_e$ donde μ_e es el momento eléctrico promedio. Tomando en cuenta que el campo externo puede *inducir* un momento dipolar adicional $\mu_i \alpha E$ donde α es la polarizabilidad mostrar que

$$\frac{1}{3} \frac{\mu_e^2}{kT} + \alpha = \frac{N}{V} \frac{K - 1}{4\pi} \quad \text{en unidades cgs}$$

donde K es la constante dieléctrica ($K = 4\pi\kappa + 1$) κ siendo la susceptibilidad eléctrica.

Capítulo 5

Las estadísticas cuánticas

5.1 Elementos de mecánica cuántica

En los capítulos anteriores hemos visto como las ideas de Boltzmann, rigurosamente válidas dentro del contexto de la física clásica, pueden aprovecharse para lograr resultados un tanto convincentes acerca de cómo predecir el comportamiento de un sistema macroscópico a partir de su naturaleza microscópica. Sin embargo, el perspicaz lector habrá notado cuando menos dos puntos débiles de esta argumentación. El primero es que si nos apegamos rigurosamente el carácter “clásico” del método mismo, solo podemos obtener resultados que concuerdan con el experimento por lo menos para las propiedades calorimétricas de un gas ideal. En particular, su entropía, concuerda con el experimento solo si se multiplica la función de partición clásica por un factor $(h^3 N!)^{-1}$ y posteriormente h se identifica con la constante de Planck de origen estrictamente cuántico. Más aún el factor $(N!)^{-1}$ que es justificable en algunos casos, no lo es del todo en otras y su presencia por lo menos conceptualmente no es muy convincente. El segundo punto débil es que la estadística de Boltzmann predice el principio de equipartición de la energía que como ya vimos en dos sistemas, cristales y gases diatómicos, *no* concuerda con el experimento. Más aún, identificar a las energías de las celdas en el espacio μ según vimos en el capítulo 2 con los niveles de energía cuánticos, aunque conduce a resultados correctos, es totalmente heterodoxo. Los niveles de energía solo tienen cabida natural en esta argumentación si apelamos a la naturaleza cuántica del mundo microscópico. Es pues tiempo de, una vez reconocido el poder del razonamiento estadístico, también reconocer que solo si usamos la descripción de la dinámica molecular (o atómica) a través de las leyes de la mecánica cuántica podremos llegar a resultados conceptualmente satisfactorios.

El problema que se presenta en una obra de esta naturaleza consiste en cómo llevar a cabo este programa sin exigir del lector un conocimiento razonablemente amplio de la mecánica cuántica. Esta rama de la física, desarrollada en las tres primeras décadas de este siglo no surgió, como suele a veces pensarse, como la consecuencia de una actividad intelectual abstracta de los físicos teóricos. Para el año de 1905 después de los trabajos de Planck y Einstein había quedado bien establecido que las leyes de la física clásica eran totalmente insuficientes para explicar el comportamiento de la radiación de un cuerpo negro, así como de los calores específicos y otras propiedades de la materia condensada a bajas temperaturas*. En las dos primeras décadas del siglo también se puso en evidencia que las líneas espectrales emitidas por elementos de la tabla periódica tampoco eran explicable por dichas leyes. La mecánica cuántica surgió y así se concibió en sus albores, como una necesidad de extender los alcances de la física clásica para contender con estos problemas. De este esfuerzo surgió toda una nueva forma de pensar que alcanzó todo su esplendor en la tercera década del siglo gracias a las ideas de L. de Broglie, N. Bohr, W. Heisenberg, P. Jordan, M. Born, E. Schroedinger, P.A.M. Dirac y W. Pauli. En la aproximación no relativista de la mecánica cuántica el trabajo de éstos y muchos otros eminentes físicos condujo a un resultado cuyo significado está en total contraposición de sus análogos clásicos. A manera de resumen sin pretender seguir un orden cronológico y que aquí adoptaremos como hipótesis de trabajo, las más significativas son las siguientes:

- a. A toda partícula material de masa m y que se mueve con celeridad $v(\equiv |\mathbf{v}|)$ se le puede asociar una onda cuya longitud λ está dada por

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (5.1)$$

donde $h = 6.67 \times 10^{-27}$ erg.-seg. es la constante de Planck y $p = mv$. Esta es la celebrada hipótesis de L. de Broglie y surge de los trabajos pioneros de Planck y Einstein 1905-1907.

- b. En el contexto de la física clásica si $f(\mathbf{r}, t)$ es una función que describe la propagación de una onda en el espacio y en el tiempo, sabemos que debe satisfacer la ecuación de "ondas" dada por

$$\nabla^2 f = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 f}{\partial t^2} \quad (5.2)$$

donde $\nabla^2 \equiv \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ es el operador Laplaciano en coordenadas rectangulares y c es la velocidad de propagación de la onda en el medio en cuestión. (Para el caso de la luz en el vacío, $c = 2.99997 \times 10^6 m/seg.$). La pregunta es si una partícula microscópica satisface una ecuación similar y en dicho caso, que significado físico tiene la función f . La respuesta ya no es tan simple.

*Para mayores detalles ver Ref. (2) del Cap. 2.

Regresemos un poco a los conceptos tradicionales de la mecánica clásica y recordemos que la solución de la ecuación de movimiento genera una órbita representativa del móvil en el espacio de configuración. Para cada punto sobre dicha órbita es posible determinar simultánea y precisamente cantidades como posición y velocidad, energía y tiempo y otras que no mencionaremos aquí. Esta posibilidad observacional es una componente del determinismo inherente a las leyes de la física clásica. En el mundo microscópico esta posibilidad se excluye por el famoso principio de incertidumbre de Heisenberg: Si nosotros queremos observar simultáneamente dos variables clásicas de las llamadas canónicas conjugadas, como las parejas citadas arriba, nos vemos imposibilitados a realizarlo. El acto de medición sobre una de ellas provoca una interacción entre observador y sistema que impide la medición simultánea de la otra. Así, si llamamos Δx la “incertidumbre” asociada con la medición de la coordenada de posición x de una partícula y Δp_x la correspondiente incertidumbre en la componente x de su ímpetu,

$$\Delta x \Delta p_x > \frac{\hbar}{2} \quad (5.3a)$$

y para la energía y el tiempo ocurre algo idéntico,

$$\Delta E \Delta t > \hbar/2 \quad (5.3b)$$

Estas relaciones, conocidas como el principio de incertidumbre de Heisenberg indican que solo es posible “localizar” una partícula en el espacio a costa de perder absolutamente cualquier información sobre su ímpetu ($m\mathbf{v}$) y recíprocamente. Lo mismo ocurre con la energía de la partícula cuyo conocimiento preciso requiere de un intervalo de tiempo de observación infinito.

Este indeterminismo cuántico se refleja de inmediato en la naturaleza misma del concepto de “estado” dinámico de una partícula. La consecuencia inevitable de ello es lo que solo podemos hablar ahora de la posición o el ímpetu de la misma en términos de una probabilidad, v. gr. la probabilidad de encontrar a la partícula en una cierta región en el espacio a un tiempo dado. Para ello se introduce una función $\psi(\mathbf{r}, t)$ que llamaremos la “función de ondas” asociada a la partícula y tal que $|\psi^2(\mathbf{r}, t)| d\mathbf{r}$, v.gr., el módulo de esta función, representa precisamente la probabilidad de encontrar a la partícula en el punto $\mathbf{r} \in (\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$ al tiempo t . Resulta que la función de ondas ψ puede ser un número complejo, y más aún satisface una ecuación que algo se parece a la ecuación (5.2) y hoy conocida como la ecuación de Schroedinger,

$$H\psi(\mathbf{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} \quad (5.4)$$

donde $i = \sqrt{-1}$ y H es ahora un operador, llamado el “Hamiltoniano” del sistema cuya forma es

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \Phi(\mathbf{r}) \quad (5.5)$$

donde $\Phi(\mathbf{r})$ es la energía potencial que para un sistema conservativo suponemos no depende de la velocidad ni del tiempo. Vale la pena señalar aquí que un operador O es un ente que satisface un conjunto de reglas tales que al operar sobre una función f reproduce la función multiplica por un escalar λ :

$$O f = \lambda f \quad (5.6)$$

y a λ se le llama el valor propio de O siendo f su función propia. Cuando uno elimina el tiempo de la ecuación (5.4) usando el método de separación de variables resulta que los estados estacionarios (independientes del tiempo) del operador H son las energías accesibles a la partícula.

Matemáticamente, estas energías se obtienen de la ecuación

$$H \varphi_n = \epsilon_n \varphi_n \quad (5.7)$$

donde n es una abreviatura para representar el conjunto de números, llamados los números cuánticos que caracterizan el estado del sistema asociado a la energía ϵ_n . Por ejemplo, para un átomo de hidrógeno un estado está caracterizado por tres números cuánticos n , l , y m sin tomar en cuenta el espín. n es el llamado número cuántico principal, l el orbital, y m el magnético que corresponde a la proyección del momento angular sobre un eje arbitrario z . Como es bien sabido hay varias posibilidades para l (de hecho $0, 1, \dots, n-1$) y para cada valor de l , m puede tomar $(2l+1)$ valores, que son congruentes con un valor de n . En este caso decimos que todos los estados son degenerados, v.gr., hay una multitud de estados que les corresponde un solo valor de la energía. En los ejemplos del Cap. 2 nos encontramos ya dos sistemas de esta índole. No obstante, vale la pena señalar que aunque la ecuación (5.7) puede ser complicada para resolver, es el único ingrediente básico que requerimos para desarrollar el resto de las ideas que necesitamos de la mecánica cuántica. Resumiendo, un estado estacionario de una partícula cuya dinámica está gobernada por la ecuación Schrodinger (5.7) está caracterizado por un conjunto de números cuánticos al que por simplicidad denotaremos por n . Todas las partículas en la naturaleza tienen un grado de libertad intrínseco llamado “espín”. En 1940 W. Pauli demostró que sólo pueden existir partículas cuyo espín S es un múltiplo entero de \hbar , llamados bosones: $S = (0, 1, 2, \dots)\hbar$; o bien partículas cuyo espín S es un múltiplo semientero de \hbar llamadas fermiones: $S = (\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots)\hbar$. Dentro de la primera familia están los fotones, mesones, ... y en la segunda los electrones, protones, etc. La cualidad esencial que distingue a los bosones de los fermiones es que las funciones de onda estacionarias que describen a una colección de bosones independientes son simétricas frente a la permutación de las coordenadas de posición de cada uno de ellos en tanto que para una colección de fermiones cada permutación impar va

acompañada de un signo menos. En el lenguaje de la mecánica cuántica lo que se dice es que las funciones de onda de los bosones deben ser simétricas frente a permutaciones de parejas de partículas en tanto que la de las fermiones deben ser antisimétricas.

Vamos a ilustrar este punto que es crucial para el resto de la discusión considerando dos partículas independientes idénticas (bosones o fermiones) que están confinadas en una cierta región del espacio.

Para cada partícula por separado con su propio Hamiltoniano ($\Phi = 0$) tenemos que

$$H_1\varphi_1 = \epsilon_1\varphi_1 \quad H_2\varphi_2 = \epsilon_2\varphi_2 \quad (5.8)$$

donde los índices 1 y 2 denotan los números cuánticos que caracterizan a sus respectivos estados propios. Para las dos partículas en la misma región $\epsilon_T = \epsilon_1 + \epsilon_2$ y claramente $H = H_1 + H_2$ luego

$$H\varphi_n = \epsilon_{T_n}\varphi_n$$

es la ecuación de Schroedinger para el sistema de dos partículas. Pero obviamente la podemos reescribir como,

$$(H_1 + H_2)\varphi_n = (\epsilon_1 + \epsilon_2)\varphi_n \quad (5.9)$$

la cual se satisface si

$$\varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) \quad (5.10)$$

como el lector puede verificar fácilmente. Pero obviamente la ecuación (5.10) *no* es la solución correcta. Si las partículas son bosones $\varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ debe ser simétrica si ponemos a la partícula 2 en \mathbf{r}_1 y a la 1 en \mathbf{r}_2 operación ante la cual la ecuación (5.10) da una función totalmente diferente: $\varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)$. Ahora bien si recordamos un teorema de ecuaciones diferenciales que nos dice que si tenemos un conjunto de soluciones de una ecuación diferencial lineal, cualquier combinación lineal de ellas también es solución, vemos que la función

$$\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) + \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)\} \quad (5.11)$$

es solución de la ecuación (5.9) y *simétrica* frente al intercambio de las posiciones de las partículas.

El factor $1/\sqrt{2}$ proviene de exigir a $\varphi_S(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ que cumpla con una condición de normalización que no nos preocupará aquí. Por otra parte, si las partículas son fermiones la solución correcta es

$$\varphi_a(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}\{\varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2) - \varphi_1(\mathbf{r}_2)\varphi_2(\mathbf{r}_1)\} \quad (5.12)$$

pues al intercambiar a las partículas φ_a cambia de signo. Nótese que en los dos casos representados por las ecs. (5.11) y (5.12) $|\varphi_S|^2$ y $|\varphi_a|^2$, las densidades

de probabilidad estacionarias permanecen invariantes frente a el intercambio de partículas. La diferencia esencial entre (5.11) y (5.12) esto es, bosones y fermiones es que para estos últimos la función de ondas se anula en el caso en que los números cuánticos que caracterizan al estado en que se encuentran las partículas sean idénticos. Estas las hemos denotado por los índices 1 y 2 de modo que si $1 = 2$ en (5.12) $\varphi_a = 0$ lo cual implica que los fermiones no pueden ocupar el mismo *estado cuántico*. Este es el famoso principio de exclusión de Pauli. Fué enunciado por el gran físico austriaco Wolfgang Pauli en 1925 para el caso particular de electrones: dos electrones solo pueden estar en el mismo estado cuántico si sus espines son antiparalelos, esto es, $+1/2$ y $-1/2$ ($\uparrow\downarrow$ simbólicamente).

En el caso de átomos o moléculas, para determinar la paridad de las funciones de onda es necesario contar el número total de protones, neutrones y electrones, en su estructura: cuando este número es par la función de ondas es simétrica, si es impar, la función de onda es antisimétrica.

Esta regla es conocida como la regla de Oppenheimer-Ehrenfest. Así el H_2 , D_2 , N_2 , O_2 , etc, tienen funciones de onda simétricas, el HD, NH_3 , NO, He^3 , etc. funciones de onda antisimétricas.

Por último vale la pena hacer notar que la ecuación (5.11) corresponde al desarrollo de lo que se llama un permanente en tanto que la ecuación (5.12) la de un determinante, en ambos casos, 2×2 . El lector podrá inferir fácilmente que para un sistema de N bosones independientes la función de ondas está dada por el permanente de las N funciones de onda individuales en tanto que si las partículas son fermiones su función de onda está formada por el correspondiente determinante. No abundaremos más sobre este punto porque será innecesario para los alcances de este libro.

5.2 *Estadísticas Cuánticas*

Con este pequeño arsenal de las ideas básicas de la mecánica cuántica podemos ahora abordar el problema de estudiar el comportamiento estadístico de un sistema formado por N partículas independientes, sean fermiones o bosones. Cada partícula del sistema posee un conjunto posible de estados estacionarios que se obtienen resolviendo la ecuación (5.7). Cada estado está caracterizado por un conjunto de números cuánticos $\{n\}$ que lo especifican únivocamente. En general supondremos que estos estados tienen una degeneración g_i asociada a una energía ϵ_i . Definimos ahora un microestado del sistema como el estado que resulta de asignar a cada partícula del sistema un *estado*, esto es, un conjunto de números cuánticos. Esta asignación nos dá la descripción más precisa o detallada a la que podemos aspirar sobre el sistema. Dada su impracticabilidad supondremos que, al igual que en el caso clásico:

Postulado 3 Todos los microestados de un sistema formado por N partículas independientes sean bosones o fermiones, compatibles con los valores de E , V y N , son igualmente probables.

En base al postulado 3, un posible macroestado del sistema se define a través de una distribución que caracteriza el “número de ocupación” de cada nivel de energía sin importar el estado particular que se encuentra cada partícula. Recordemos que cada nivel de energía ϵ_i está formado por g_i estados así, un macroestado, que denotaremos de nuevo por $W_{\{n_i\}}$ consiste del número de maneras en que N partículas pueden distribuirse en grupos de n_i por nivel ϵ_i . Pero en este punto, debido al principio de exclusión de Pauli este conteo es totalmente diferente para bosones que para fermiones.

a Bosones.

Como en este caso la función de ondas total es simétrica cada estado puede contener un número arbitrario de partículas. Si para un nivel ϵ_i numeramos arbitrariamente los g_i estados diferentes $1, 2, \dots, g_i$ y etiquetamos a las n_i partículas a_1, a_2, \dots, a_{n_i} , $W_{\{n_i\}}$ está dada por el número de maneras en que n_i partículas se pueden distribuir en g_i niveles. Este problema es equivalente, primero al de formar una sucesión de letras y números empezando siempre por un número y calculando el número total de combinaciones para formar esta secuencia. Por ejemplo, una secuencia es:

$$1a_1a_2a_32a_4a_53a_64\dots \text{etc.}$$

Como hay g_i maneras de comenzar la secuencia y en la secuencia hay $g_i + n_i - 1$ letras y números que pueden encontrarse en cualquier orden, su número es

$$g_i(g_i + n_i - 1)!$$

Sin embargo cualquier permutación entre las g_i 's (todos los microestados son igualmente probables) o de las partículas no dan un nuevo macroestado luego, para bosones, por nivel, hay

$$\frac{g_i(g_i + n_i - 1)!}{g_i!n_i!} = \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!}$$

microestados luego, el macroestado asociado a una posible distribución $\{n_i\}$ estará dada por:

$$W_{\{n_i\}} = \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!} \quad (5.13)$$

donde \prod_i representa el producto sobre todos los valores posibles de los niveles de energía.

El número total de microestados accesibles al sistema, al igual que en el capítulo 2 estará dado por

$$\Omega(E, V, N) = \sum'_{\{n_i\}} W_{\{n_i\}} = \sum'_{\{n_i\}} \prod_i \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)! n_i!} \quad (5.14)$$

donde $\sum'_{\{n_i\}}$ es la sumatoria sobre todas las posibles distribuciones de partículas en sus niveles sujetos a las dos restricciones ya conocidas, a saber, que

$$\sum_{n_i} n_i = N \quad (5.15a)$$

$$\sum_i n_i \epsilon_i = E \quad (5.15b)$$

b Fermiones.

En este caso la antisimetría de la función de ondas total limita severamente la ocupación de los estados. Si no tomamos en cuenta el espín, en cada estado sólo puede haber una partícula de manera que entre los g_i estados de un nivel ϵ_i solo puede haber estados ocupados con una partícula o desocupados. Si hay n_i partículas con energía ϵ_i habrá obviamente n_i estados ocupados y $g_i - n_i$ estados desocupados así que el problema combinatorial se reduce a calcular el número de maneras en que g_i niveles pueden dividirse en dos grupos, los ocupados y los desocupados. Claramente para un nivel este número es:

$$\frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!}$$

y por consiguiente

$$\Omega(E, V, N) = \sum'_{\{n_i\}} \prod_i \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \quad (5.16)$$

donde \sum' está sujeta a las mismas condiciones establecidas por las ecuaciones (5.15a) y (5.15b). El resto del razonamiento es completamente similar al seguido en el caso de Boltzmann. Suponemos que el estado de equilibrio macroscópico puede asociarse con una distribución $\{n_i^*\}$ que define el término máximo en (5.14) y (5.16) y que se cumple el postulado II de manera que independientemente de que el sistema esté formado por bosones o fermiones,

$$S(E, V, N) = k \ln \Omega(E, V, N) \cong k \ln t\{n_i^*\}$$

Así pues, lo que resta aquí es meramente llevar a cabo la solución al problema variacional de encontrar $\{n_i^*\}$ para fermiones y bosones. Para ello, repetiremos

el análisis que empleamos en el capítulo 2 evitando detalles innecesarios. Para bosones, la condición requerida es que

$$\delta \ln t\{n\} = \delta \sum_i \ln \frac{(g_i + n_i - 1)!}{(g_i - 1)!n_i!} = 0$$

Suponiendo que g_i y n_i son números grandes se puede recurrir a la aproximación de Stirling, tenemos que

$$\begin{aligned} \ln t\{n\} &= \sum_i (\ln(g_i + n_i - 1)! - \ln(g_i - 1)! - \ln n_i!) \\ &= \sum_i ((g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - (g_i + n_i - 1) \\ &\quad - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) + (g_i - 1) - n_i \ln n_i + n_i) \\ &= \sum_i [(g_i + n_i - 1) \ln(g_i + n_i - 1) - (g_i - 1) \ln(g_i - 1) - n_i \ln n_i] \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$\delta \ln t\{n\} = \sum_i (\ln(g_i + n_i - 1) - \ln n_i + 1 - 1) \delta n_i = 0$$

Dado que por las ecuaciones (5.15a) y (5.15b), $\sum \delta n_i = 0$, $\sum \epsilon_i \delta n_i = 0$, usando el método de los parámetros indeterminados de Lagrange tenemos que la solución de la ecuación anterior es

$$\ln(g_i + n_i - 1) - \ln n_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

Como $(g_i + n_i) > 1$ podemos despreciar el 1 en el logaritmo y de aquí obtenemos que

$$\ln \left(\frac{g_i + n_i}{n_i} \right) = \alpha + \beta \epsilon_i$$

o finalmente

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (5.17)$$

La ecuación (5.17) establece la distribución de partículas en los niveles ϵ_i que hace máximo el término general de la ecuación (5.14). A esta distribución se le conoce como de *Bose-Einstein*. Fue introducida para el caso de la radiación electromagnética en 1923 por el físico indio S.N. Bose y generalizada a partículas materiales por Einstein en 1925.

Para el caso de fermiones, el cálculo es muy similar. Aquí hay un error flagrante al suponer que $n_i!$ es representable por la aproximación de Stirling.

Sin embargo, un cálculo más riguroso está fuera de los alcances de este libro.*. De la ecuación 5.16 tenemos que

$$\begin{aligned}\ln t\{n\} &= \sum_i \ln \frac{g_i!}{n_i!(g_i - n_i)!} \\ &= \sum_i \{g_i \ln g_i - g_i - n_i \ln n_i + n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i) + (g_i - n_i)\} \\ &= \sum_i \{g_i \ln g_i - n_i \ln n_i - (g_i - n_i) \ln(g_i - n_i)\}\end{aligned}$$

y

$$\delta \ln t\{n\} = \sum_i (-\ln n_i + \ln(g_i - n_i) - 1 + 1) \delta n_i = 0$$

que por los mismos argumentos que en el caso anterior, tiene una solución

$$-\ln n_i + \ln(g_i - n_i) = \alpha + \beta \epsilon_i$$

y despejando,

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad (5.18)$$

La ecuación (5.18) es conocida como la distribución de Fermi-Dirac en honor a E. Fermi y P. Dirac que la descubrieron en 1926. Nótese que las ecuaciones (5.17) y (5.18) pueden condensarse en una sola fórmula,

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \pm 1} \quad (5.19)$$

donde el signo (+) en el denominador corresponde a la distribución de Fermi-Dirac (FD) y el signo (-) a la de Bose-Einstein (BE). En ambos casos los parámetros α y β están determinados por las dos ecuaciones de restricción (5.15a) y (5.15b). Es importante percibir también que la energía mecánica de un conjunto de fermiones o bosones independientes está dada por

$$E = \sum_j n_j^* \epsilon_j = \sum_j \frac{\epsilon_j g_j}{e^{\alpha + \beta \epsilon_j} \pm 1} \quad (5.20)$$

que es una ecuación un tanto más complicada que la obtenida para partículas clásicas.

La primera pregunta que surge a la vista emana de la diferencia notable entre la ecuación (5.20) y su contrapartida clásica, la distribución de Maxwell Boltzmann (MB). En efecto, podríamos cuestionar si la ecuación (5.19) no se

*El lector interesado puede consultar la ref (6).

reduce a la ecuación (2.11) en algún caso límite. La respuesta es inmediata: si $\frac{n_i^*}{g_i} \ll 1$ en la ecuación (5.20) $e^{\alpha+\beta\epsilon_i} \gg 1$ y por lo tanto,

$$n_i^* \cong g_i A e^{-\beta\epsilon_i} \quad (5.21)$$

con $A \equiv e^{-\alpha}$; ¡que esencialmente es la distribución de MB! Físicamente, esta condición dice que todos aquellos sistemas que se encuentren en condiciones tales que el número de estados asociados con los niveles de energía sean tan numerosos que la ocupación de ellos sea escasa, las tres estadísticas coinciden; véase que de las ecuaciones (5.15a) y (5.21) obtenemos que

$$A \sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i} = N$$

y si llamamos

$$\mathfrak{z} \equiv \sum_i g_i e^{-\beta\epsilon_i} \quad (5.22a)$$

$$n_j^* = \frac{N g_j e^{-\beta\epsilon_j}}{\mathfrak{z}} \quad (5.22b)$$

que el lector debe comparar con los resultados del problema 1 del Cap. 2.

5.3 Propiedades termodinámicas de gases de bosones y fermiones

Con los resultados arriba obtenidos podemos proceder a estudiar varios aspectos importantes de estos sistemas. Para ello determinemos primero los valores de los parámetros α y β .

Por ello recordemos que

$$S(E, V, N) \simeq k \ln t\{n_i^*\}$$

donde n_i^* está dada por la ecuación (5.19). Ahora bien, para bosones, si despreciamos el factor 1 frente a $n_i + g_i$ y g_i respectivamente

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \{(g_i + n_i^*) \ln(g_i + n_i^*) - g_i \ln g_i - n_i^* \ln n_i^*\}$$

en tanto que para fermiones

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \{-(g_i - n_i^*) \ln(g_i - n_i^*) + g_i \ln g_i - n_i^* \ln n_i^*\}$$

por lo que podemos condensar ambas ecuaciones en una sola, a saber,

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \{\pm(g_i \pm n_i^*) \ln(g_i \pm n_i^*) \mp g_i \ln g_i - n_i^* \ln n_i^*\} \quad (5.23)$$

donde el signo superior corresponde a bosones y el inferior a fermiones. Esta ecuación puede reescribirse como

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \left\{ \pm (g_i \pm n_i^*) \ln g_i (1 \pm \frac{n_i^*}{g_i}) \mp g_i \ln g_i - n_i^* \ln n_i^* \right\}$$

que después de cancelar el término $g_i \ln g_i$ queda como:

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \left\{ \pm (g_i \pm n_i^*) \ln (1 \pm \frac{n_i^*}{g_i}) + n_i^* \ln \frac{g_i}{n_i^*} \right\} \quad (5.24)$$

Ahora bien, de la ecuación (5.19)

$$1 \pm \frac{n_i^*}{g_i} = 1 \pm \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} = \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1}$$

y por lo tanto,

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \left\{ \pm (g_i \pm n_i^*) \ln \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} - n_i^* \ln \frac{1}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} \right\}$$

que claramente se reduce a la expresión:

$$\ln t\{n_i^*\} = \sum_i \left\{ \pm g_i (\alpha + \beta \epsilon_i) + n_i^* (\alpha + \beta \epsilon_i) \mp g_i \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1) \right\} \quad (5.25)$$

Esta ecuación, que es esencialmente la entropía del sistema juega un papel importante en el resto de este análisis. Usando las ecs. (5.15a y b) toma la forma,

$$\ln t\{n_i^*\} = N\alpha + \beta E + \sum_i \left\{ \pm g_i (\alpha + \beta \epsilon_i) \mp g_i \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1) \right\}$$

y por lo tanto, la entropía del sistema está dada por:

$$S = k(N\alpha + \beta E) + k \sum_i \left\{ \pm g_i (\alpha + \beta \epsilon_i) \mp g_i \ln (e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1) \right\} \quad (5.26)$$

En primer lugar tenemos que establecer una relación entre la energía mecánica E y la energía interna U . De nuevo, como en el caso clásico la primera sólo proviene de las energías asociadas a los estados estacionarios del sistema y no habiendo otra forma de energía molecular es inmediato identificarla con la energía interna U . Es importante insistir en que esta asociación es meramente intuitiva y su validez, así como la de los postulados I y II solo podrá comprobarse a posteriori al comparar las predicciones teóricas con los resultados experimentales. Con esta

identificación y recordando que β es función de U , derivamos (5.26) con respecto a U para obtener que

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} &= k\beta + kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \sum_i \left\{ \pm g_i \epsilon_i \frac{\partial \beta}{\partial U} \mp \frac{g_i e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial U} \right\} \\ &= k\beta + kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \sum_i \pm g_i \epsilon_i \left(1 - \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} \right) \frac{\partial \beta}{\partial U} \\ &= k\beta + kU \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \sum_i (-1) \frac{g_i \epsilon_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}} \frac{\partial \beta}{\partial U} \end{aligned}$$

Como de acuerdo a la ecuación (5.19), la sumatoria del tercer término es U , los dos últimos términos se cancelan y recuperamos el mismo resultado que en el caso clásico, a saber,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = \frac{1}{T} = k\beta$$

o bien

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (5.27)$$

El parámetro α es ahora determinable por un procedimiento similar. De acuerdo con la ecuación (5.15a) α es función de N y por lo tanto,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = k\alpha + k \sum_i \pm g_i \left(1 - \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} \right) \frac{\partial \alpha}{\partial N} + kN \frac{\partial \alpha}{\partial N}$$

que por argumentos idénticos al del caso anterior y uso de las ecuaciones (5.15) se ve que los últimos términos se cancelan y por lo tanto que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{U,V} = k\alpha.$$

Recordando que para un sistema abierto la ecuación fundamental de la termodinámica se escribe como*:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$$

donde μ es el potencial químico,

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

*Para una introducción a la termodinámica de sistemas abiertos el lector puede consultar la Ref.(1) del capítulo 2.

que comparada con el resultado anterior muestra que

$$\alpha = -\frac{\mu}{kT} \quad (5.28)$$

La ecuación (5.28) muestra entonces que de una manera muy natural la mecánica estadística cuántica nos permite establecer una relación entre las propiedades microscópicas de un sistema con sus propiedades macroscópicas, aún en el caso de ser un sistema abierto. Veremos después con un ejemplo, una explicación más plausible de este hecho.

A partir de las ecuaciones (5.20) y (5.26) ahora podemos obtener todas las funciones termodinámicas para un sistema formado por N bosones o fermiones independientes. En efecto de la ec. (5.26),

$$S = \frac{U}{T} - \frac{\mu N}{T} + k \sum_i \{ \pm g_i (\alpha + \beta \epsilon_i) \mp g_i \ln(e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1) \}$$

que puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} TS + \mu N - U &= kT \sum_i \{ \pm g_i \ln e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp \ln(e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1) \} \\ &= \pm kT \sum_i g_i \ln \frac{e^{\alpha + \beta \epsilon_i}}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} \\ &= \pm kT \sum_i g_i \ln \frac{1}{1 \mp e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}} \end{aligned}$$

Recordando que $G = \mu N = U + pV - TS$ donde G es la función de Gibbs, obtenemos finalmente que

$$pV = \pm kT \sum_i g_i \ln \frac{1}{1 \mp e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}}$$

ó

$$pV = \mp kT \sum_i g_i \ln(1 \mp e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}) \quad (5.29)$$

La ecuación (5.29) constituye un resultado muy importante: el cociente $\frac{pV}{kT}$ es una función que depende del potencial químico a través de α , de la temperatura a través de β y del volumen a través de las ϵ_i . Esto implica que *no* es la ecuación de estado del sistema. Para obtener dicha ecuación, es necesario eliminar el potencial químico usando la restricción (5.15a),

$$\sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} \mp 1} = N \quad (5.30)$$

De aquí, en principio podemos calcular α como función de N , V y β (o T) substituirlo en (5.29) y entonces sí obtener $\frac{pV}{kT}$ como una función de N , T y V . Este

programa, aunque de simple concepción no es fácil de llevar a la práctica como veremos en los ejemplos pertinentes. Por último, si en la ec. (5.26) para S reducimos el último término siguiendo los pasos que conducen a la ec. (5.29), obtenemos que:

$$S + \frac{\mu N}{T} = \frac{U}{T} \mp k \sum_i g_i \ln(1 \mp e^{\alpha - \beta \epsilon_i}) \quad (5.31)$$

donde U está dada por la ecuación (5.20). Las ecuaciones (5.29), (5.30) y (5.31) determinan todas las propiedades termodinámicas del sistema; el problema a que nos enfrentamos ahora es la evaluación de la sumatoria que en ellas aparece. Sin embargo, antes de llevar a cabo esta evaluación conviene estudiar el llamado "límite clásico" de las distribuciones de BE y FD que se obtiene cuando se reducen a la distribución de MB. Esto como ya vimos ocurre cuando $\frac{n_i^*}{g_i} \ll 1$. Para ello partimos de la ec. (5.24) y recordamos que para $x \ll 1$ $\ln(1 \pm x) \cong \pm x$ por lo que esta ecuación se reduce a:

$$\begin{aligned} \ln t\{n_i\} &\cong \sum_i \left\{ (g_i \pm n_i^*) \frac{n_i^*}{g_i} + n_i^* \ln \frac{g_i}{n_i^*} \right\} \\ &= \sum_i \left\{ g_i \left(1 \pm \frac{n_i^*}{g_i}\right) \frac{n_i^*}{g_i} + n_i^* \ln \frac{g_i}{n_i^*} \right\} \\ &\cong \sum_i \left\{ n_i^* + n_i^* \ln \frac{g_i}{n_i^*} \right\} + \mathcal{O}(n_i^{*2}) \end{aligned}$$

y por lo tanto

$$S = k \sum_i n_i^* \left(1 + \ln \frac{g_i}{n_i^*} \right)$$

expresión que de acuerdo con la ec. (5.22b) se reduce a

$$\begin{aligned} S &= k \sum_i n_i^* \left(1 + \ln \frac{j}{N e^{-\beta \epsilon_i}} \right) \\ &= k \sum_i n_i^* (1 + \ln j - \ln N + \beta \epsilon_i) \end{aligned}$$

que usando (5.15a) y (5.15b) se reduce a:

$$\begin{aligned} S &= k(N - N \ln N + N \ln j + \beta U) \\ &= k \left(\ln \frac{j^N}{N!} + \beta U \right) \end{aligned}$$

donde hemos usado la aproximación de Stirling para N . Sustituyendo $k\beta$ por su valor e introduciendo la función de Helmholtz obtenemos finalmente que

$$F = -kT \ln \frac{j^N}{N!} \quad (5.32)$$

La ecuación (5.32) es idéntica a la forma obtenida para F en el cap. 3 [c.f. ec. (3-14)] después de introducir de manera un tanto artificiosa al factor $(N!)^{-1}$ como factor de la función de partición clásica. Este resultado muestra que este factor tiene un origen netamente cuántico, que resulta en el fondo de haber simetrizado o antisimetrizado de manera apropiada las funciones de onda para el sistema en el caso de bosones o fermiones, respectivamente. En el caso de un sistema formado por dos partículas el lector puede verificar fácilmente la aseveración. De acuerdo con la ec. (5.10), para el caso "clásico"

$$\varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_1(\mathbf{r}_1)\varphi_2(\mathbf{r}_2)$$

$$\varphi_n(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \varphi_2(\mathbf{r}_1)\varphi_1(\mathbf{r}_2)$$

Representan $2(= 2!)$ estados *diferentes* del sistema. Al simetrizar apropiadamente la función solo obtenemos un estado dado por la ec.(5.11) (bosones) ó por la ec. (5.12) (fermiones). Para el caso de N partículas el argumento es idéntico y el lector puede deducirlo sin problema alguno. La paradoja de Gibbs encuentra así una solución *natural* en la mecánica cuántica donde las partículas son totalmente indistinguibles entre sí.

Antes de proceder a estudiar la forma de evaluar las sumatorias que aparecen en las ecuaciones (5.29), (5.30) y (5.31) veamos cual es el significado físico de la ec. (5.21) v.gr. la condición que debe satisfacerse para que las tres estadísticas coincidan. Para ello escribamos la ec. (5.19) como:

$$\frac{n_i^*}{g_i} = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \pm 1}$$

donde hemos usado el hecho que $\alpha = -\mu\beta$. Para que $\frac{n_i^*}{g_i}$ sea mucho menor que la unidad $e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} \gg 1$ y como $\beta\epsilon_i$ es siempre positivo esto implica que el potencial químico μ tiene que ser una cantidad grande y negativa, esto es, $e^\alpha \gg 1$. Pero como ya vimos antes en el capítulo 3, $e^{-\alpha} = \frac{N}{\mathfrak{z}}$ donde \mathfrak{z} es la función de partículas para un gas ideal dada por la ecuación (3-2). Así que, la condición para que las tres estadísticas coincidan se reduce ahora a la ecuación

$$e^\alpha = \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1 \quad (5.33)$$

donde $n \equiv \frac{N}{V}$ es la densidad del número de partículas. En términos generales, esta condición se satisfecerá si T es grande para n dada ó n es pequeña para T fija. A la cantidad e^α dada por la ecuación (5.33) se le conoce como el "parámetro de degeneración" de un gas, se denota por ξ y depende de n , T y la masa de las moléculas. Para entender mejor su significado, recordemos la primera premisa de la mecánica cuántica, a toda partícula se le asocia una onda cuya longitud $\lambda = h/p$ y $p = \sqrt{2m\epsilon}$ siendo la energía de la partícula. Si $\epsilon \sim kT$, $\lambda_T = (2mkT)^{-1/2}h$, es la llamada "longitud de onda térmica", luego,

$$\lambda_T^3 = \frac{h^3}{(2mkT)^{3/2}} \quad (5.34)$$

y la ecuación (5.34) puede reescribirse como

$$\xi = \pi^{3/2} \frac{1}{n \lambda_T^3} \quad (5.35)$$

Ahora bien, $\frac{1}{n} = \frac{V}{N}$ es el volumen por partícula del sistema de manera que si denotamos por d la distancia promedio entre las partículas, $\frac{1}{n} \sim d^3$ y por lo tanto

$$\xi = \pi^{3/2} \left(\frac{d}{\lambda_T} \right)^3 \quad (5.36)$$

Olvidándonos del factor $\pi^{3/2}$ que es irrelevante, este resultado es muy elocuente: Para que $\xi \gg 1$, esto es, el gas se comporte como un gas clásico $d \gg \lambda_T d$. ¡la longitud de la onda “cuántica” es mucho menor que d y por lo tanto *no* se percibe la estructura corpuscular de la materia!. En otras palabras no aparecen “efectos de difracción” y por lo tanto el sistema es clásico. Recíprocamente si $\lambda_T \geq d$ la onda es afectada por las partículas de gas, hay efectos de difracción y por lo tanto los efectos cuánticos son inevitables. En estos casos sólo puede usarse la ecuación (5.21) para tratar con las propiedades macroscópicas del sistema. Así pues, si conocemos la masa de las partículas, su densidad y la temperatura, la simple evaluación de la ec. (5.33) nos dirá si podemos usar o nó los métodos de la mecánica estadística clásica usando la función

$$\mathfrak{z} = \frac{1}{h^3 N!} \int \int_{(\mu)} dp dre^{-(p^2/2m + \epsilon_p(r))/kT}. \quad (5.37)$$

Ahora procedamos al cálculo de las sumatorias que aparecen en las funciones termodinámicas de un gas cuántico. Aparte de los términos específicos involucrados, todas ellas tienen la característica común de contar con el factor g_i , esto es las sumas son $\sum_i g_i \times$ función (ϵ_i). Las g_i que son las degeneraciones de los niveles ϵ_i nos dicen, en el espectro de energía, qué tan distanciados están los niveles entre sí. Si este distanciamiento es tan pequeño que fuese prácticamente un continuo podríamos usar el teorema de Darboux del cálculo integral y escribir que

$$\sum_i g_i \times \dots \cong \int_0^\infty \rho(\epsilon) \times \dots d\epsilon$$

donde $\rho(\epsilon)$ representa la densidad de niveles de energía alrededor del valor ϵ . Que esto en efecto es posible, se ve de un simple análisis de la ec. (3.30) para el caso de N partículas independientes encerradas en un paralelepípedo de volumen $V = abc$. Si nosotros fijamos el valor de la energía $\epsilon_{n,r,s} = \epsilon$ entonces,

$$\frac{n^2}{a^2} + \frac{r^2}{b^2} + \frac{s^2}{c^2} = \frac{8m\epsilon}{h^2}$$

es la ecuación de un elipsoide en el espacio (n, r, s) y el número de niveles que tienen energía $\leq \epsilon$ está dada por el número de puntos contenidos en el octante positivo (n, r y s sólo pueden ser positivos) del elipsoide cuyos ejes son

$\frac{(8m\epsilon)^{1/2}}{h}$ (a, b, c). Este volumen es

$$\Gamma(\epsilon) = \frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{8m\epsilon}{h^2} \right)^{3/2} abc = \frac{\pi V}{6} \left(\frac{8m\epsilon}{h^2} \right)^{3/2}$$

La densidad de niveles está dada entonces por

$$\rho(\epsilon) \equiv \frac{d\Gamma(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon} \quad (5.38)$$

un resultado que como veremos será de mucha importancia en toda la mecánica estadística cuántica. Véase que $\rho(\epsilon)$ sólo depende de la masa de las moléculas y de su energía. Para apreciar el orden de magnitud de esta cantidad vamos a dar una estimación de su valor para el caso de un gas inerte, helio a una presión de 1 atm. y una temperatura de 300 K. De la ecuación (problema 4.15) la velocidad promedio de las moléculas de este gas es de $\langle v \rangle = \frac{8kT}{\pi m}$ cm/seg y por lo tanto, como $m_{He} = 6.64 \times 10^{-24}g$,

$$\epsilon = \frac{1}{2} m_{He} \langle v^2 \rangle = 6.21 \times 10^{-14} \text{ergios}$$

Si tomamos un volumen V de 1 cm^3 tenemos entonces que,

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon) &= \frac{2\pi}{(6.626 \times 10^{-27})^3} (2 \times 6.64 \times 10^{-24})^{3/2} \cdot (6.21 \times 10^{-14})^{1/2} \\ &= 0.50 \times 10^8 = 5.0 \times 10^7 \end{aligned}$$

esto es el número de niveles por unidad de energía es enorme. Si uno calcula $\Gamma(\epsilon)$ y divide por el número de partículas de H_e en estas condiciones, que se puede obtener de la ecuación de estado del gas ideal, veremos que hay aproximadamente 10^6 niveles por partícula de manera que el espaciamiento entre niveles es infinitesimal y la substitución de las sumas por integrales está plenamente justificada. De acuerdo con este resultado podemos ahora escribir las ecuaciones (5.29), (5.30) y (5.31) de la manera siguiente:

$$N = \frac{2\pi V(2\sigma + 1)}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\alpha + \beta\epsilon} \mp 1} \quad (5.39a)$$

$$pV = \mp kT \frac{2\pi V(2\sigma + 1)}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \ln(1 \mp e^{-\alpha - \beta\epsilon}) d\epsilon \quad (5.39b)$$

$$S + \frac{\mu N}{T} = \frac{U}{T} \mp \frac{2\pi V(2\sigma + 1)}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} \ln(1 \mp e^{-\alpha - \beta\epsilon}) d\epsilon \quad (5.39c)$$

donde $(2\sigma + 1)$ es el factor por el cual tenemos que multiplicar $\rho(\epsilon)$ si tomamos en cuenta los valores posibles del espín de las partículas. Más aún, de la definición de la energía veamos también que

$$U = \frac{2\pi V(2\sigma + 1)(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\alpha + \beta\epsilon} \mp 1} \quad (5.39d)$$

Integrando por partes la ecuación (5.39b), obtenemos que:

$$\frac{pV}{kT} = \frac{2\pi V}{h^3} (2\sigma + 1)(2\pi m)^{3/2} \frac{2\beta}{3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2} d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} \mp 1} \quad (5.39e)$$

la cual, de acuerdo con la ec. (5.39d) muestra que independientemente de la estadística que obedezcan las partículas de un sistema ideal, se cumple que

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (5.40)$$

Esta ecuación fué deducida por primera vez por D. Bernoulli en la teoría cinética de los gases, concebidos éstos como formados por N esferas rígidas. (Ver problema 9).

El resto del problema, se reduce a calcular las integrales que aparecen en las ecs. (5.39a) y (5.39e) para sistemas particulares, sean de bosones o fermiones. Nótese que si sustituimos (5.39a) en (5.39c) obtenemos que

$$pV = \frac{2N}{3} \frac{\int_0^\infty \epsilon^{3/2} d\epsilon / (e^{\alpha+\beta\epsilon} \mp 1)}{\int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{(e^{\alpha+\beta\epsilon} \mp 1)}}$$

Mediante el cambio de variable $x^2 = \beta\epsilon$, $d\epsilon = \frac{1}{\beta} \cdot 2x dx$

$$\frac{pV}{N} = \frac{2}{3} \frac{1}{\beta} \frac{\int_0^\infty \frac{x^4 dx}{e^{\alpha} e^{x^2} \mp 1}}{\int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^{\alpha} e^{x^2} \mp 1}}$$

y en el límite clásico $e^\alpha \gg 1$ tenemos que

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{2}{3} \frac{\int_0^\infty x^4 e^{-x^2} dx}{\int_0^\infty x^2 e^{-x^2} dx} = \frac{2}{3} \cdot \frac{3}{2} = 1$$

esto es,

$$pV = NkT$$

y por la ec. (5.40)

$$U = \frac{3}{2} NkT$$

que son los ya bien conocidos resultados para el gas monatómico ideal obtenido con la distribución de Maxwell-Boltzmann. Después de esta larga y un tanto tediosa metodología matemática que conduce a los resultados explícitos para las funciones termodinámicas de los gases cuánticos ideales, conviene subrayar algunos aspectos conceptuales importantes que este cálculo ha esclarecido. El primero concierne a la aparición del factor $N!$ que aparece de manera natural en el cálculo de la entropía. La fórmula de Sackur Tetrode que obtuvimos en

el capítulo 3 queda así plenamente justificada cuando la estadística de Maxwell-Boltzmann se concibe como el límite clásico de las estadísticas cuánticas. Así, para el gas ideal

$$F = -kT \ln \frac{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} V^N}{N!} \quad (5.41)$$

es la fórmula correcta para la función de Helmholtz de un gas ideal clásico. El segundo concierne a la ecuación (5.33). Aunque deducida aquí para gases ideales, es un criterio aplicable aún en presencia de interacciones y permite discernir si un fluido es o no correctamente abordable por los métodos de la mecánica cuántica o la mecánica clásica. Su utilización será de gran ayuda en aplicaciones posteriores.

Referencias

Los libros de mecánica cuántica que el lector puede consultar son:

1. Introducción a la mecánica cuántica, L. de la Peña A. (Coedición UNAM-Ed. Trillas México D.F., 2ª ed. 1992)
2. Atomic Physics, Max Born (Dover Publications, Mineola, N.Y. 1989, 8ª edición).
3. Quantum Physics of Atoms, Nuclei, Molecules, etc., R. Eisberg y R. Resnick (John Wiley and Sons, N.Y. 1974).
4. Elementary Quantum Mechanics, David S. Saxon, (Hoden & Day, San Francisco 1968).
4. Introduction to Quantum Mechanics, David L. Park (Mc. Graw-Hill, Publishing Co. N.Y. 3ª ed. 1992).

Para aspectos estadísticos del tema consultar las referencias [3]-[6] citadas en el capítulo II y además conviene leer,

6. Statistical Thermodynamics, E. Schroedinger, (Cambrige Univ. Press, Cambrige 1952).

Problemas

1. De la ecuación (5.21), en el caso límite de la distribución de MB, $A = e^{-\alpha}$ y de la ecuación (5.28) $\alpha = -\mu/kT$ donde μ es el potencial químico. Usar la forma explícita de la función de partición para un gas ideal y calcular la forma de dicho potencial químico.
2. Obtenga usted las temperaturas a las cuales el parámetro de degeneración ξ introducido en la ec. (5.33) es menor que la unidad para los gases: He, H₂, D₂, Cl₂ y Ar.

3. Calcule el número total de niveles de energía para una molécula de helio a 300 K en el volumen de 1 cm^3 . Use la ecuación del gas ideal para estimar el número de moléculas del gas a esta temperatura y 1 atm de presión. Obtenga el número de niveles por partículas
4. Explique *físicamente* por qué la condición $\frac{n_i^*}{g_i} < 1$ pone de manifiesto que las tres estadísticas sean equivalentes.
5. Calcule la entropía del He, Ar, Kr, Xe y Ne de la fórmula de Sackur Tetrode y compare con los valores obtenidos caloriméricamente. Estos últimos pueden consultarse en algún libro de Termodinámica Clásica o de Mecánica Estadística.
6. Calcule el parámetro de degeneración para una estrella enana blanca formada esencialmente por helio, con una densidad de 10^7 g/cm^3 y una temperatura de 10^7 K ; ¿Qué conclusiones saca usted del resultado?
7. ¿Qué significa físicamente el asociar a una partícula (o varias partículas independientes) cuánticas una función de ondas simétrica o antisimétrica?. Verifique su respuesta en el caso de 3 partículas.
8. El calor específico del grafito es proporcional a T^2 a bajas temperaturas. Mostrar que este hecho puede explicarse suponiendo que se comporta como un cristal armónico bi-dimensional. Los niveles de energía de un oscilador bi-dimensional están dados por $g_n = (n + 1)h\nu$ y la degeneración es $g_n = n + 1$. Calcular la entropía del grafito.
9. Muestre con argumentos muy elementales de teoría cinética de los gases que para un sistema de N esferas duras encerradas en un volumen V , $pV = \frac{2}{3}U$.
10. Utilice el principio de incertidumbre de Heisenberg para justificar que el mínimo volumen que puede tener una celda en el espacio fase es h^3 .
11. Muestre que si los niveles de energía de partículas independientes encerradas en un cubo de volumen $V = L^3$ dependen del volumen como $V^{1/3}$, entonces $pV = \frac{1}{3}U$. Muestre que este es precisamente el caso de la radiación electromagnética (gas de fotones).

Capítulo 6

Sistemas que obedecen la estadística de Fermi-Dirac

6.1 Distribución de partículas

En este capítulo vamos a estudiar algunos ejemplos de sistemas que obedecen a la estadística de Fermi-Dirac. Esto implica que las partículas que componen el sistema tienen un espín $\sigma = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}$, en unidades de \hbar y además que la distribución de las partículas en sus niveles de energía, está dada por la ecuación

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad (6.1)$$

y el número total de partículas (fermiones) de acuerdo en la ecuación (5.39a) es:

$$N = \frac{2\pi V(2\sigma + 1)}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\alpha + \beta \epsilon} + 1} \quad (6.2)$$

Nótese que en este caso el factor de degeneración $g_i = 2\sigma + 1$, si no existe otro grado de libertad interno de las partículas. Puesto que $\rho(\epsilon) = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \sqrt{\epsilon}$ es la densidad de niveles, la ecuación (2) puede reinterpretarse como

$$N = (2\sigma + 1) \int_0^\infty n(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon \quad (6.3)$$

donde $n(\epsilon)$ sería o jugaría el papel de la distribución o número de partículas dentro de una “franja” de niveles definida por $\rho(\epsilon) d\epsilon$. Claramente absorbiendo el factor espín en $n(\epsilon)$,

$$n(\epsilon) = \frac{2\sigma + 1}{e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1} \quad (6.4)$$

donde hemos utilizado que $\alpha = -\beta\mu$. Si transformamos las ecuaciones (6.3) y (6.4) al lenguaje momental, $\epsilon = p^2/2m$ y $d\epsilon = \frac{1}{m}p dp$ obtenemos que

$$N = \frac{(2\sigma + 1)4\pi V}{h^3} \int_0^\infty \frac{p^2 dp}{e^{\alpha + \beta p^2/2m} + 1} \quad (6.2a)$$

ya que $\rho(p) = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$, y por consiguiente, ($N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(p) dp$)

$$n(p) = \frac{(2\sigma + 1)V}{h^3} \frac{1}{e^{\beta(p^2/2m - \mu)} + 1} \quad (6.4a)$$

sería el número de partículas que ocupan los niveles de energía comprendidos en una chaqueta esférica en el espacio momental de volumen $4\pi p^2 dp$. La ecuación (6.4a) es el "análogo" cuántico para sistemas de fermiones de la distribución clásica de Maxwell. Sin embargo, si tomamos el límite clásico de la ecuación (6.4a) obtenemos que

$$n(p) = \frac{(2\sigma + 1)V}{h^3} e^{-\beta p^2/2m} e^{\beta\mu} \quad (6.5)$$

que se parece a la ecuación (4-6a) excepto por el factor $\frac{(2\sigma+1)V}{h^3} e^{\beta\mu}$. Sin embargo, en el mismo límite, la ecuación (6.2a) exige que

$$\begin{aligned} N &= \frac{(2\sigma + 1)V 4\pi}{h^3} e^{\beta\mu} \int_0^\infty p^2 e^{-p^2/2mkT} dp \\ &= \frac{(2\sigma + 1)V}{h^3} 4\pi e^{\beta\mu} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4} (2mkT)^{3/2} \end{aligned}$$

y

$$e^{\beta\mu} = \frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \frac{N}{(2\sigma + 1)V}$$

que sustituido en la ecuación (6.5), conduce a la forma,

$$n(p) dp = N (2\pi mkT)^{-3/2} e^{-\beta p^2/2m} dp$$

que es precisamente la distribución de Maxwell-Boltzmann [cf. ec. (4-6a)]. Es sin embargo interesante apuntar al hecho que en el caso cuántico, la forma de $n(\epsilon)$ ya sea escrita como en la ecuación (6.1) o en la ecuación (6.4) tiene características intrínsecamente diferentes a las que posee en su límite clásico. En primer lugar debemos hacer notar también que $n(\epsilon)$ no solo depende del valor de la energía; está parametrizada por T , la temperatura y μ el potencial químico. Por otra parte, μ , en el caso de un gas de Fermi-Dirac puede variar en todo el intervalo $-\infty \leq \mu \leq \infty$ a una temperatura dada puesto que en ese intervalo $\frac{n(\epsilon)}{2\sigma+1}$ varía entre cero y uno. Así, si hacemos una gráfica de $n(\epsilon)$ contra ϵ para un valor

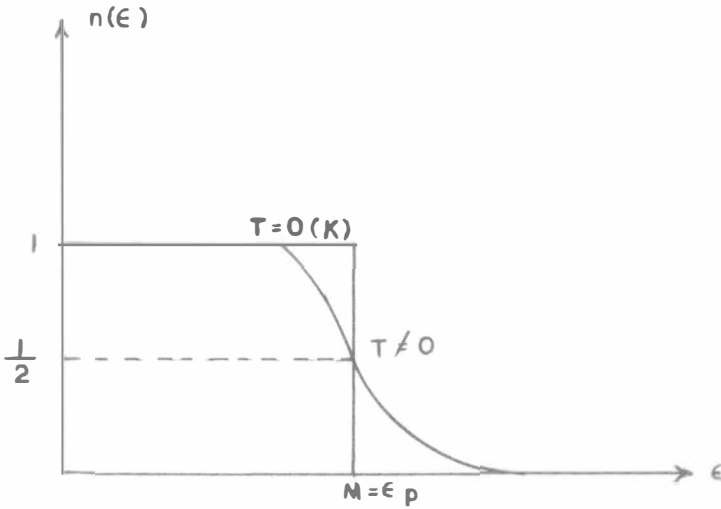


Figura 6.1 Gráfica que muestra el comportamiento de $n(\epsilon)$ definida en la ecuación (1) como función de la temperatura y de ϵ para μ fija

dado de μ y olvidamos por el momento el factor $(2\sigma + 1)$ encontramos que a $T = 0(K)$, ($\beta = \infty$), $n(\epsilon)$ vale uno desde $\epsilon = 0$ hasta $\epsilon = \mu$. Arriba de dicho valor $\epsilon - \mu > 0$ y por lo tanto $n(\epsilon)$ vale cero. Si mantenemos ese valor de μ fijo y aumentamos la temperatura, la transición entre los valores 1 y cero para $n(\epsilon)$ es menos brusca como se muestra en la figura 1.

Al valor de μ para el cual $n(\epsilon) = 0$ cuando $T \rightarrow 0(K)$ se le conoce como la “energía de Fermi”

$$\epsilon_F(V, N) \equiv \lim_{T \rightarrow 0} \mu(T, V, N) \tag{6.6}$$

pues como lo exhibe la ecuación para μ esta función depende de T y de $N/V \equiv n$, la densidad de número. En el espacio momental esta interpretación es más “pictórica”. A la temperatura cero, la ecuación (6.4a) muestra que,

$$n(\mathbf{p}) = \begin{cases} \frac{(2\sigma+1)V}{h^3} & \text{si } p^2/2m < \epsilon_F \\ 0 & \text{si } p^2/2m > \epsilon_F \end{cases} \tag{6.7}$$

distribución que es enteramente diferente a la “Maxwelliana”. $n(\mathbf{p})$ es constante dentro de una esfera de radio $p_F = \sqrt{2m\epsilon_F}$ y es cero fuera. A dicha esfera se le conoce como “esfera de Fermi”. El valor de ϵ_F ó p_F depende solo de la densidad del sistema pues si sustituimos la ecuación (6.7) en (6.3),

$$N = \int_{-\infty}^{+\infty} n(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{4\pi p_F^3 (2\sigma + 1)V}{3 h^3} = \frac{4\pi}{3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{3/2} \frac{(2\sigma + 1)V}{h^3}$$

luego

$$\epsilon_F = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{4\pi(2\sigma + 1)} \right)^{2/3} \tag{6.8}$$

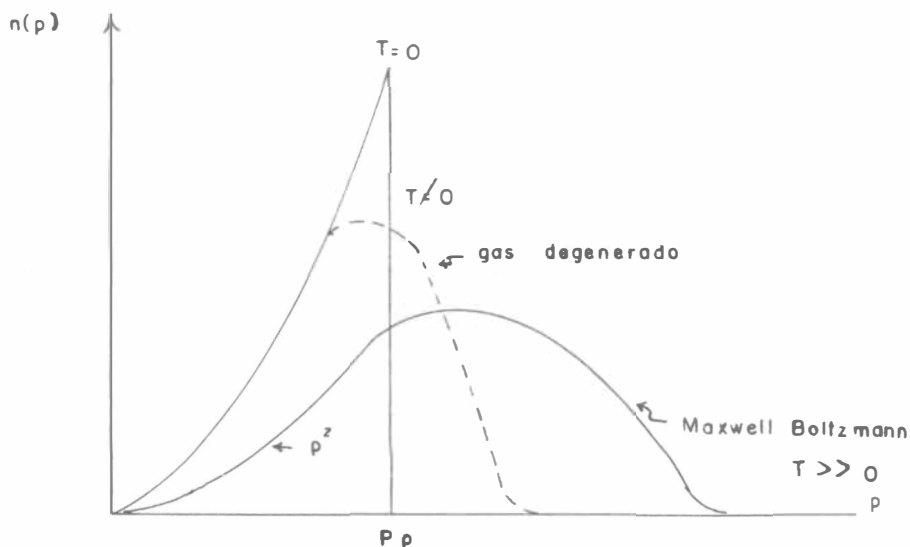


Figura 6.2 La distribución de partículas en el espacio momental para un gas de Fermi. Sólo a temperaturas muy altas tiende a la distribución clásica de MB.

Esta ecuación muestra que $\mu_F \equiv \epsilon_F$ es un número positivo cuando T es muy baja, de hecho cercana al cero absoluto. La imagen mostrada en la figura 6.1 más el significado de la ecuación (6.7) muestra que a medida que “calentamos” un gas de Fermi, la esfera de Fermi se va deformando hasta el punto en que cuando alcanzamos una temperatura tal que se cumpla el límite clásico adquiere una forma que al graficarse en el espacio $p \equiv |\mathbf{p}|$ concuerda con la distribución de Maxwell.

El resultado más sorprendente de esta discusión es que exhibe con toda elocuencia el contraste entre el sentido común y la naturaleza de la mecánica cuántica. En efecto podría pensarse que al hacer tender T a cero, las partículas tendiesen a ocupar sus niveles más bajos de energía y ahí permanecer sin moverse ($p = 0$) ¡Este no es el caso!; a $T = 0$ la agitación es brutal y casi todas las partículas están en movimiento con $p = p_F$. Las razón es que de acuerdo con el principio de Pauli no puede haber más de una partícula por estado (dos si se toma en cuenta el espín $\sigma = 1/2$) y por lo tanto $n_i = 0, 1$ solamente. En el estado con el valor mínimo de p sólo podrá haber una, quizás dos partículas y nada más. Cualitativamente el comportamiento del gas, esto es, de la población de niveles por partículas en el espacio $p \equiv |\mathbf{p}|$ recordando que $dp = 4\pi p^2 dp$ está dada por la figura 6.2.

Cuando el sistema se encuentra a una temperatura $T \neq 0$ a la cual todavía se ponen de manifiesto los efectos cuánticos ($\xi < 1$) pero dista de llegar al límite clásico se dice que es un “sistema de Fermi degenerado”.

6.2 Funciones termodinámicas de un gas de Fermiones

Una vez esclarecido el contenido físico de la distribución de Fermi-Dirac, vamos a calcular las funciones termodinámicas para un sistema de fermiones independientes. Como los cálculos involucran funciones un tanto complicadas, conviene explorar antes si es posible usar la aproximación clásica. Para eso calculemos el parámetro de degeneración ξ en el caso de un gas de electrones. Este sistema puede visualizarse en un contexto más realista si imaginamos en una primera aproximación que en un metal monoatómico como el Cu o la Ag los electrones de valencia constituyen este gas moviéndose en un fondo de carga positiva proporcionando por los iones o núcleos de los átomos, de manera que la carga total sea cero y el sistema sea estable. La longitud de onda térmica para un electrón está dada por:

$$\lambda_{\text{ter}}^2 = \frac{h^2}{2\pi mkT} = \frac{(6.626 \times 10^{-34})^2}{6.28 \times 9.1095 \times 10^{-31} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300} \\ \cong 1.853 \times 10^{-17} \text{m}^2$$

a la temperatura ambiente. Si pensamos en un metal como la Ag para la cual, $n \sim 10^{24} \text{part/cm}^3 = 10^{30} \text{electrones/m}^3$ tenemos que

$$\xi = \frac{1}{n\lambda_{\text{ter}}^3} \simeq \frac{10^{-30}}{8 \times 10^{-26}} \simeq 1.25 \times 10^{-5} \ll 1$$

el gas es totalmente cuántico pues $\xi \ll 1$ y ¡Aún a la temperatura ambiente un gas de electrones dista mucho de comportarse como un sistema clásico!. La energía de Fermi dada por la ecuación (6.8) es igual a (para $\sigma = 1/2$)

$$\epsilon_F = \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{2m}$$

y si tomamos $n = 5.86 \times 10^{28} \text{elec/m}^3$ que es un número más realista, $\epsilon_F \cong 5.6 \text{ e.v} = 9 \times 10^{-19} \text{ julios}$. ¡ A cero grados la esfera de Fermi está llena de electrones hasta 5.6 e.v.!

Para que una molécula de un gas tuviese una energía promedio del orden de 5 e.v su temperatura tendría que ser del orden de $T \cong \frac{2\epsilon}{3k} \sim 28,000 \text{ K}$ que es inalcanzable prácticamente en el laboratorio. Estas cifras ponen de manifiesto que por lo menos los electrones en metales aún a temperaturas del orden de 10^2 K se comportan como un gas de Fermi completamente degenerado (a 0 K). Este resultado dará entonces un criterio muy objetivo para evaluar las funciones termodinámicas de sistemas de fermiones en general. Para completar la lista de funciones a 0 K veamos que la energía interna del gas es:

$$U = \langle E \rangle = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon n(\epsilon) \rho(\epsilon) d\epsilon = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^{\epsilon_F} \epsilon^{3/2} d\epsilon \\ = \frac{2}{5} \cdot \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{5/2}$$

y sustituyendo el valor de ϵ_F dado por (6.8)

$$\frac{U}{N} = \frac{3}{5}\epsilon_F = \langle \mathcal{U} \rangle \quad (6.9)$$

La energía interna por partícula es $0.6\epsilon_F$ que como ya vimos alcanza valores muy grandes.

Como $pV = 2/3U$, la presión que ejerce el gas a 0 grados es

$$p = \frac{2}{5}n\epsilon_F \quad (6.10)$$

y que como el lector puede verificar es del orden de 20,000 atm. Esta cifra exhibe palpablemente el comportamiento singular de la materia compuesta por fermiones a temperaturas cercanas al cero absoluto.

Vamos a listar las funciones que deseamos calcular. Están dadas por las ecs. (5.39) con $\sigma = 1/2$,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{4\pi}{h^3}(2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + 1} \quad (6.11a)$$

$$pV = \frac{8\pi V}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + 1} \quad (6.11b)$$

$$F = \mu N - pV = \mu N - \frac{8\pi}{3} \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} + 1} \quad (6.11c)$$

y de ellas, se obtienen las demás, a saber,

$$U = \frac{3}{2}pV, \quad S = \frac{U - F}{T}, \quad \text{etc.}$$

Las ecuaciones (6.11a) y (6.11b) están expresadas en términos de dos integrales que vamos a calcular siguiendo un método debido a Sommerfeld*. Hagamos $x = \beta\epsilon$ en ambas integrales de manera que:

$$n = \frac{4\pi}{h^3}(2m\beta^{-1})^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}dx}{e^{\alpha+x} + 1} \quad (6.12a)$$

y

$$pV = \frac{8\pi V}{3h^3} kT (kT 2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{3/2}dx}{e^{\alpha+x} + 1} \quad (6.12b)$$

Definimos ahora

$$F_n(\alpha) \equiv \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^{\alpha+x} + 1}, \quad n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad (6.13)$$

*Ver Ref. 1 al final del capítulo

y veamos como podemos evaluarla.

Para $n = 1/2$, hagamos $\alpha + x = y$ y recordemos que $\alpha = -\beta\mu$

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{(y + \beta\mu)^{1/2} dy}{e^y + 1}$$

que integrando por partes y observando que

$$\left. \frac{(y + \beta\mu)^{3/2}}{e^y + 1} \right|_{-\beta\mu}^{\infty} = 0$$

obtenemos que

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha) = \frac{2}{3} \int_{-\beta\mu}^{\infty} \frac{(y + \beta\mu)^{3/2} e^y}{(e^y + 1)^2} dy$$

Ahora observamos dos peculiaridades: tomamos T pequeña y $|\mu|$ grande de manera que $\beta\mu$ es un número grande y positivo. Además $\frac{e^y}{(e^y + 1)^2} d(y)$ es una función simétrica de y que tiende a cero cuando $y \rightarrow \pm\infty$. Más aún $y + \beta\mu$ no varía mucho en el intervalo para el cual $e^y/(e^y + 1)^2 \neq 0$ de modo que

$$(y + \beta\mu)^{3/2} = (\beta\mu)^{3/2} (1 + y/\beta\mu)^{3/2} \cong (\beta\mu)^{3/2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{y}{\beta\mu} + \frac{3}{8} \frac{y^2}{\beta^2 \mu^2} + \dots \right)$$

y por lo tanto

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha) \cong \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{3/2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^y}{(e^y + 1)^2} \left(1 + \frac{3}{2} \frac{y}{\beta\mu} + \frac{3}{8} \frac{y^2}{\beta^2 \mu^2} + \dots \right) dy$$

Como por la simetría del primer factor del integrando

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{y^n e^y}{(e^y + 1)^2} dy = 0, \quad (n \text{ impar})$$

y haciendo uso de los resultados,

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx = 1, \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \frac{\pi^2}{3}$$

obtenemos finalmente que,

$$F_{\frac{1}{2}}(\alpha) \cong \frac{2}{3} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{3/2} \left(1 + \frac{\pi^2}{8} \frac{k^2 T^2}{\mu^2} + \dots \right) \quad (6.14)$$

y análogamente,

$$F_{\frac{3}{2}}(\alpha) \cong \frac{2}{5} \left(\frac{\mu}{kT} \right)^{5/2} \left(1 + \frac{5\pi^2}{8} \frac{k^2 T^2}{\mu^2} + \dots \right) \quad (6.15)$$

Las ecs. (6.14) y (6.15) son los únicos resultados requeridos para calcular todas las funciones termodinámicas. En efecto de (6.12a) y (6.14) obtenemos que

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\mu)^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{\pi^2 (kT)^2}{8\mu^2} + \dots \right) \quad (6.16)$$

que es la expresión deseada para μ como función de n y T . En efecto a primera aproximación,

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \equiv \mu_F \quad (6.8)$$

que es precisamente la energía de Fermi a 0K. La primera corrección para μ como función de T por las ecs. (6.8) y (6.16) está dada por:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_F \left(1 + \frac{\pi^2 k^2 T^2}{8\mu_F^2} + \dots \right)^{-\frac{2}{3}} \\ &\cong \mu_F \left(1 - \frac{\pi^2 k^2 T^2}{12\mu_F^2} \right) \end{aligned} \quad (6.17)$$

La primera corrección en T , que resulta ser proporcional a T^2 , del potencial químico de gas de fermiones está dado por la ecuación (6.17). Como ya hicimos notar antes, calcular correcciones de orden mayor en T resulta innecesario pues en casi todos los sistemas de interés $\mu \cong \mu_F$. Asimismo, para la energía interna obtenemos que

$$U = \frac{4\pi V}{5mh^3} (2m\mu)^{\frac{5}{2}} \left(1 + \frac{5\pi^2 k^2 T^2}{8\mu^2} + \dots \right) \quad (6.18)$$

Notando de (6.17) que

$$\mu^{\frac{5}{2}} \simeq \mu_F^{\frac{5}{2}} \left(1 - \frac{5}{24} \pi^2 \frac{k^2 T^2}{\mu_F^2} + \dots \right)$$

sustituyendo en la ecuación (6.18) multiplicando, conservando sólo términos de orden T^2 y usando la definición de la ecuación (6.9)

$$U_F = \frac{4\pi V}{5m} h^2 \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{5}{2}} = \frac{3}{5} N \epsilon_F$$

obtenemos que

$$U = U_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \frac{k^2 T^2}{\mu_F^2} + \dots \right) \quad (6.19)$$

y por la ecuación (6.10),

$$p = p_F \left(1 + \frac{5}{12} \pi^2 \frac{k^2 T^2}{\mu_F^2} + \dots \right) \quad (6.20)$$

que son las ecuaciones necesarias para calcular todas las funciones termodinámicas de un sistema de N fermiones independientes. En los párrafos subsecuentes veremos algunas aplicaciones de estos resultados en sistemas donde a primera aproximación, podemos despreciar las interacciones entre las partículas.

6.3 Electrones en metales

El modelo más crudo que podemos concebir para un metal es aquel en el cual suponemos que los electrones de conducción forman un gas que se mueve en el fondo provisto por los iones positivos y cuyo movimiento a través de la malla iónica se supone libre de interacciones con los iones. Con este modelo P. Drude en 1900 y H. A. Lorentz (1904) dedujeron ciertas propiedades de los metales usando los resultados de la mecánica estadística clásica. En efecto si v_a es la celeridad de arrastre de los electrones en la malla, la corriente está dada por

$$j = nv_a e \quad (6.21)$$

donde $n = \frac{N}{V}$ es el número de electrones por unidad de volumen y e su carga. Por la ley de Ohm, si E es un campo eléctrico constante aplicado al metal

$$j = \sigma E, \quad (6.22)$$

donde σ es la conductividad eléctrica. De las ecuaciones (6.21) y (6.22),

$$\sigma = \frac{nv_a e}{E} \quad (6.23)$$

Por otra parte, la fuerza que el campo eléctrico ejerce sobre un electrón es $F = m_e a = eE$ y si escribimos a la aceleración como $a \simeq \frac{1}{\tau} v_a$ donde τ es el tiempo libre medio, esto es, el tiempo que transcurre para que un electrón sea acelerado hasta alcanzar una velocidad v_a tenemos que

$$\frac{m_e v_a}{\tau} = eE$$

o bien que

$$\frac{v_a}{E} = \frac{e\tau}{m_e}$$

relación que substituida en la ecuación (6.23) nos da la llamada fórmula de Drude para σ , a saber

$$\sigma = \frac{ne^2}{m_e \tau} \quad (6.24)$$

El gran éxito de la ecuación (6.24), que contiene a τ como un parámetro indeterminado, fue que Lorentz pudo eliminar τ usando argumentos de la teoría cinética los gases en términos de la conductividad térmica κ del metal y obtener la llamada ecuación de Wiedemann-Franz, a saber,

$$\frac{\kappa}{\sigma T} \simeq 3 \left(\frac{k}{e} \right)^2 = 2.48 \times 10^{-13} \frac{\text{u.e.s}}{\text{K}^2} \quad (6.25)$$

Empíricamente, en 1853 estos investigadores habían encontrado que

$$\left(\frac{\kappa}{\sigma T} \right)_{\text{exp}} \simeq 2.72 \times 10^{-13} \frac{\text{u.e.s}}{\text{K}^2} \quad (6.26)$$

que concuerda razonablemente bien con el resultado teórico de Drude-Lorentz. Este resultado, a pesar de su gran éxito presentaba graves inconsistencias aún dentro del marco de la teoría cinética clásica. En efecto hemos visto que de acuerdo con el principio de equipartición de la energía la contribución de la vibración de los iones alrededor de su posición de equilibrio al calor específico del metal es de $C_V = 3Nk$. Si los electrones se mueven libremente a través de la malla su contribución a C_V debería ser de $\frac{3}{2}Nk$ suponiendo que hay un electrón libre por cada ión. Si así fuera, $(C_V)_{\text{metal}} = 9/2Nk$ o bien $9/2 R$ por mol, valor que ciertamente *no* concuerda con el experimento. En efecto recordemos que en un célebre pero un tanto olvidado trabajo, el 23 de diciembre de 1905 Walther Nernst presentó ante la Sociedad de Ciencias de Göttingen* una serie de resultados experimentales mostrando que *todas* las sustancias en fase sólida tienen un calor específico que decrece significativamente con la temperatura al decrecer ésta y solo a “temperaturas altas” tienden a su valor clásico $3R$ de acuerdo a Dulong y Petit. Ya en el cap. 2 vimos el gran éxito de Einstein al proponer un modelo basado en las ideas de la entonces naciente mecánica cuántica para explicar este comportamiento de C_V^* . No obstante subsisten dos problemas, uno que el límite para altas temperaturas es, para sólidos monatómicos igual a $3R$ y *no* $9/2R$ como lo predice el modelo de Lorentz-Drude. El segundo es que $C_V \rightarrow 0$ como $aT^3 + bT$ donde a y b son constantes y *no* exponencialmente como lo predice el modelo de Einstein ¡y a temperaturas menores que $1K$ (no accesible en ese entonces) la dependencia lineal predomina sobre la cúbica!. La solución de esta dificultad tuvo que esperar más de veinte años; fué propuesta en 1927 por Sommerfeld y Pauli mostrando que los hechos experimentales y el modelo del gas de electrones pueden reconciliarse reconociendo que dicho gas, como ya mostramos antes, es un gas altamente degenerado y por consiguiente sus propiedades termodinámicas están dadas por las ecs. (6.19) y (6.20) y no por las emanadas de la teoría clásica.

La contribución al calor específico proporcional a T^3 proviene de las vibraciones de los iones (vibraciones de la malla) y la estudiaremos más adelante. Aquí nos concentraremos en el término lineal, que de acuerdo con la ecuación (6.19) está dada por

$$C_V = U_F \frac{5}{6} \frac{\pi^2 k^2}{\mu_F^2} T$$

expresión que al substituir U_F por su valor de acuerdo con la ecuación (6.19) y μ_F por el suyo se reduce a

$$C_V^{(el)} = Nk \cdot \frac{\pi^2}{2} \frac{kT}{\mu_F} \quad (6.27)$$

De acuerdo con Sommerfeld esta contribución puede interpretarse como proveniente de aquellos electrones que a una temperatura T tienen una energía kT que excede a μ_F y saltan a ocupar niveles de energía arriba de este valor. Para

*Ver Ref. (2) al final del capítulo

entender este argumento recordemos que la densidad de partículas a $0K$ está dado por μ_F ,

$$n = \frac{8\pi}{3h^3} (2m\mu_F)^{3/2}$$

Llamemos ahora δn el número de electrones que debido al calentamiento del gas saltan por encima de μ_F v.gr. tienen una energía $\frac{\mu}{kT} > \frac{\mu_F}{kT}$. Por la ecuación (6.12a) éste número es

$$\delta n = \frac{4\pi}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_{-\beta(\mu-\mu_F)}^{\infty} \frac{(y+\beta\mu)^{\frac{1}{2}} dy}{e^y + 1}$$

donde, como en la pag. 88 hemos hecho $\alpha + x = y$. Sacando $\beta\mu$ de factor común del integrando y usando la definición de n , δn puede reescribirse como:

$$\begin{aligned} \frac{\delta n}{n} &= \frac{3}{2} \left(\frac{\mu}{\mu_F} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{kT}{\mu} \int_{-\beta(\mu-\mu_F)}^{\infty} \frac{(1+y/\beta\mu)^{\frac{1}{2}} dy}{e^y + 1} \\ &\cong \frac{3}{2} \frac{kT}{\mu_F} \int_0^{\infty} \frac{dy}{e^y + 1} = \frac{3}{2} \frac{kT}{\mu_F} \ln 2 \end{aligned} \quad (6.28)$$

donde hemos hecho $\mu \simeq \mu_F$ y $y/\beta\mu_F \ll 1$. De acuerdo con el razonamiento $\frac{\delta n}{n}$ representa la fracción de electrones que se "hacen sentir" térmicamente, esto es, ocupan niveles de energía arriba de μ_F y por consiguiente solo dicha fracción es significativa para un modelo de electrones libres como el de Drude-Lorentz. Si recordamos que el calor específico clásico de un metal es $3R$, lo llamamos $C_{V,(DP)}^*$, y tomamos en cuenta la ecuación (6.27) con $N = N_0$, obtenemos

$$\frac{C_V^{*(el)}}{C_{V,(DP)}^*} = \frac{\pi^2 kT}{6 \mu_F} \quad (6.29)$$

Notando ahora que $\frac{3}{2} \ln 2 \simeq \frac{\pi^2}{6}$ tenemos que $\frac{C_V^{*(el)}}{C_{V,(DP)}^*} \simeq \frac{\delta n}{n}$ que es la base del argumento de Sommerfeld. La justificación de este argumento puede resaltarse tomando casos particulares. Así, para el Cu , $\mu_F \simeq 11.3 \times 10^{-12}$ ergios por lo que $\frac{k}{\mu_F} \sim 1.22 \times 10^{-5}$ y por lo tanto

$$\frac{C_V^{*(el)}}{C_{V,(DP)}^*} \simeq 1.5 \times 10^{-5} T$$

esto es a $10^3 K$ la contribución electrónica es solo de 1.5%. Solo a temperaturas muy bajas ($< 1K$) $C_V^{*(el)}$ da una contribución importante. La comprobación experimental de la dependencia de C_V^* con T para temperaturas menores que $10K$ dada por la ecuación

$$\frac{C_V^*}{T} = a + bT^2 \quad (6.30)$$

ha sido espléndidamente llevada a cabo por Corak et al. (Phys. Rev. 98, 1699 (1955)). El lector puede ver las correspondientes figuras en el artículo original o en las refs. citadas en el cap. 2. Es claro que al graficar C_V^*/T vs. T^2 las constantes a y b quedan determinadas por la ordenada al origen y la pendiente de la recta resultante. En particular al valor de a concuerda con el valor $\pi^2 k/2\mu_F$ que predice la teoría.

6.4 *Emisión Termiónica y Efecto Fotoeléctrico.*

La teoría del gas de electrones libres en un metal, a pesar de generar resultados que concuerdan con el experimento, no deja de presentar cuestiones un tanto intrigantes. Por ejemplo puede uno preguntarse porque un metal no emite electrones espontáneamente. Y en efecto, como no lo hace, mantener el modelo mismo implica pensar que los electrones deben estar cautivos en el interior de un potencial muy intenso que les impide salir del metal. En otras palabras, dentro del metal los electrones pueden moverse libremente pero, en general si intentan escapar de él se encuentran con la oposición de una barrera de potencial muy intensa que les impide salir. Esto nos hace pensar que si elevamos la temperatura del metal, la energía de algunos electrones puede llegar a sobrepasar el valor de esa barrera y escapar del mismo. Este efecto, llamado efecto Richardson en honor a su descubridor, puede explicarse usando la estadística de Fermi-Dirac. También se le conoce como emisión termiónica. Más aún puede pensarse que en lugar de calentar el metal, éste pueda someterse a la acción de un campo externo que transmita a los electrones la energía necesaria para sobrepasar la barrera de potencial. Si el metal se somete a la acción de luz ultravioleta (fotones de alta energía) se produce dicha emisión, efecto bien conocido como **efecto fotoeléctrico**. Aunque comunmente asociado al nombre de Einstein, el efecto fue descubierto en 1887 por Hallwachs y Hertz [cf. Ref. (3)].

El efecto Richardson (emisión termiónica) puede imaginarse como se muestra en la figura 6.3. En una escala de energía, los electrones ocupan los niveles de la esfera de Fermi ϵ_F a 0 K. A una temperatura finita ϵ_F es μ el potencial químico. De la superficie de Fermi un electrón requiere de una energía adicional φ para salir a la superficie.

Para poder efectuar el cálculo es necesario hacer una hipótesis muy similar a la que se introduce en el fenómeno de efusión en teoría cinética de los gases: la rapidez con que se escapan los electrones del metal es lo suficientemente lenta y su número tan pequeño que las condiciones de equilibrio en el metal no se vean afectadas por el proceso. La única diferencia es que en el caso del metal un electrón requiere de una energía mínima para salir en tanto que en el escape de un gas por un microagujero esta condición es irrelevante.

Calculamos primero la rapidez de efusión de las partículas de un gas de Fermi a través de "un agujero" en la pared, suponiendo que hay una barrera de energía potencial- χ que les impide la salida. La energía mínima requerida por

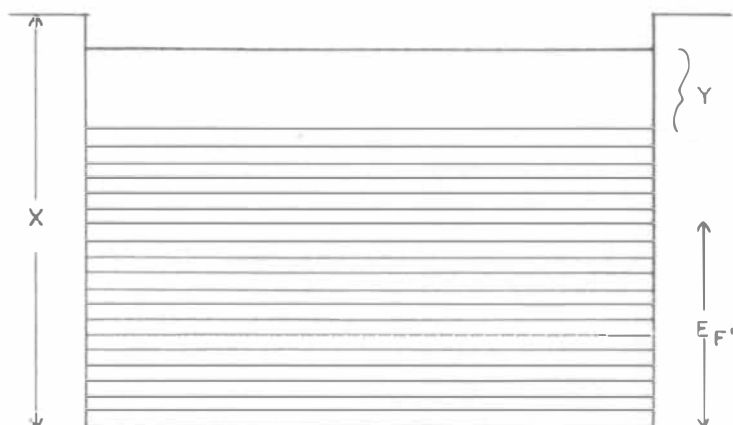


Figura 6.3 Diagrama de las relaciones entre las diferentes energías en el interior de un metal. χ es la energía potencial que impide que un electrón sea espontáneamente emitido del metal. La mínima energía cinética que debe poseer una partícula incidente para desalojar un electrón debe ser precisamente igual a χ .

un electrón para salir es, de acuerdo con la figura 6.3,

$$\frac{p_z^2}{2m} = \chi \quad p_z = \sqrt{2m\chi}$$

El número de electrones que sale por unidad de área y unidad de tiempo es

$$dR (dA dt) = u_z dt f(u) du (dA dt)$$

donde $f(u) du$ es la densidad de partículas entre u y $u + du$. En el lenguaje momental,

$$dR = \frac{p_z}{m} dt f(p) dp$$

como ya vimos anteriormente

$$f(p) dp = \langle n(p) \rangle \rho(p) dp$$

y por otra parte

$$\begin{aligned} \rho(\epsilon) d\epsilon &= \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} g \epsilon^{\frac{1}{2}} d\epsilon \\ \epsilon &= \frac{p^2}{2m} \quad d\epsilon = \frac{p}{m} dp \\ \rho(\epsilon) d\epsilon &= \rho(p) dp = \frac{4\pi V}{h^3} g p^2 dp \\ &= \frac{Vg}{h^3} dp \end{aligned}$$

y por lo tanto, usando la ecuación (6.1),

$$R = \frac{Vg}{h^3} \int_{\sqrt{2m\chi}}^{\infty} dp_z \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dp_x dp_y \frac{p_z}{m} \frac{1}{\epsilon^{\frac{(p^2 - \mu)/kT}{2m}} + 1}$$

La densidad de electrones por unidad de tiempo y unidad de superficie está dada por

$$\frac{R}{V} = \frac{g}{h^3} \int_{\sqrt{2m\chi}}^{\infty} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} \frac{p_z}{m} \frac{p' dp' dp_z}{e^{-(p'^2/2m + p_z^2/2m - \mu)/kT} + 1}$$

donde hemos pasado a coordenadas polares $dp_x dp_y = p' dp' d\varphi$, $p_x^2 + p_y^2 = p'^2$. Haciendo $g = 2$ e integrando sobre φ ,

$$\frac{R}{V} = -\frac{4\pi}{h^3} kT \int_{\sqrt{2m\chi}}^{\infty} dp_z p_z \int_0^{\infty} \frac{d}{dp'} \ln \left(1 + e^{(\mu - \frac{p'^2}{2m} - \frac{p_z^2}{2m})/kT} \right) dp'.$$

Así la densidad de corriente $j = e \cdot \frac{R}{V}$ es, después de integrar sobre p'

$$j = \frac{4\pi e k T}{h^3} \int_{\sqrt{2m\chi}}^{\infty} p_z \ln \left(1 + e^{(\mu - \frac{p_z^2}{2m})} \right) dp_z,$$

o bien regresando al lenguaje de la energía, llamando $\epsilon_z = \frac{p_z^2}{2m}$,

$$j = \frac{4\pi m e k T}{h^3} \int_{\epsilon_z = \chi}^{\infty} d\epsilon_z \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon_z)/kT} \right]$$

Si ahora hacemos $\mu \simeq \mu_F$ (recordemos que esta aproximación es excelente)

$$x \equiv e^{\mu_F/kT} e^{-\epsilon_z/kT} = e^{(\mu_F - \epsilon_z)/kT} < 1 \quad \text{si } \mu_F < \chi$$

Para dar órdenes de magnitud recordemos que

$$kT \simeq 0.03 \text{ ev} \quad \text{si } T \sim 10^3 \text{ K}$$

en tanto que para metales típicos $\chi - \mu_F$, χ siendo el valor máximo de ϵ_z , es del orden de varios electrones volt, luego $(\mu_F - \epsilon_z)/kT$ siempre es un número muy pequeño. De hecho este argumento corrobora el esquema de la figura 6.3, $\varphi = \chi - \mu_F$ debe ser muy grande de lo contrario los electrones escaparían fácilmente del metal. En estas condiciones podemos usar la aproximación $\ln(1+x) \simeq x$ para obtener que

$$j = \frac{4\pi m e k T}{h^3} \int_{\chi}^{\infty} d\epsilon_z e^{(\mu_F - \epsilon_z)/kT}$$

y

$$j = \frac{4\pi m e k^2 T^2}{h^3} e^{(\mu_F - \chi)/kT} \quad (6.31)$$

Antes de entrar a la discusión sobre la naturaleza de esta ecuación, conviene contrastar su forma con la que se obtendría usando la estadística clásica de Maxwell

Boltzmann. Puesto que en dicha aproximación $e^{\mu/kT} = nh^3(2\pi mkT)^{-3/2}$, según vimos en el capítulo (2),

$$j_c = en \left(\frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} e^{-\chi/kT} \quad (6.32)$$

La ecuación (6.32) fue la deducida originalmente por Richardson en (1902). Nótese que en ambas ecuaciones la dependencia del prefactor exponencial con la temperatura es muy diferente, T^2 vs \sqrt{T} . Para comparar las ecuaciones (6.31) y (6.32) es usual graficar $y = \ln j$ contra $x = 1/T$ y en ambos casos se obtiene una función de la forma

$$y = A - a \ln x - bx \quad \begin{cases} \text{forma clásica} & \text{estadística de FD} \\ A = \ln(en\sqrt{k/2\pi m}) & \ln\left(\frac{4\pi me k^2}{h^3}\right) \\ b = \frac{\chi}{k} & \frac{\chi - \mu_F}{k} \\ a = \frac{1}{2} & 2 \end{cases}$$

Como en general $\chi \gg \mu_F$, el término $a \ln x$ es en general pequeño comparado con los otros dos de manera que la dependencia con la temperatura es difícil de distinguir en ambos casos. Si despreciamos dicho término la ecuación resultante es una recta $y = A - bx$ de pendiente b cuyo valor $(\chi - \mu_F)/k$ llamando a $\chi - \mu_F$ la función trabajo del metal, puede determinarse experimentalmente y de ahí calcular χ substituyendo a μ_F por su valor en función de la densidad. Si ahora podemos determinar χ por algún método independiente nos permitirá saber cual de las fórmulas es la correcta. Una forma posible de medir χ es usando los experimentos de difracción de electrones lentos. Si hacemos incidir sobre una red cristalina un haz de electrones, sufrirán una difracción que produce máximos que dependen de la longitud de onda de los electrones $\lambda = h/p$. Al penetrar el cristal un haz de electrones cuya energía es ϵ , tiene con respecto al cero de energías de la figura 6.3, una energía $\epsilon + \chi$ en el interior y un valor ϵ en el exterior. Los electrones que se refractan en el interior tienen una longitud de onda $\lambda = \frac{h}{p_{\text{sup}}} = \frac{h}{\sqrt{2m(\epsilon + \chi)}}$ en tanto que los difractados en el exterior tienen una longitud de onda $\lambda = \frac{h}{p_{\text{ext}}} = \frac{h}{\sqrt{2m\epsilon}}$. Entonces el índice de refracción del cristal n respecto a la onda asociada a los electrones es:

$$n = \frac{\lambda_{\text{ext}}}{\lambda_{\text{int}}} = \sqrt{\frac{\epsilon + \chi}{\epsilon}} \quad (6.33)$$

Midiendo la posición de los diferentes máximos en el patrón de difracción para un cierto valor de ϵ podemos determinar n y de la ecuación (6.33) calcular χ , que puede compararse con los valores arriba obtenidos. Así, por ejemplo, Davisson y Germer determinaron χ para el Ni y el Tungsteno (W) y los compararon con los obtenidos de $bk = \chi - \mu_F$ en emisión termiónica. Los resultados

que se muestran en la tabla I exhiben claramente la corroboración de la ecuación (6.31). La fórmula clásica es incorrecta.

Tabla I

Elemento	μ_F (en e.v.)	$\chi_{\text{difer.}}$ (ev)	$\chi_{\text{em. ter.}}$ (ev)
Ni	$\simeq 11.8$	17	5
W	$\simeq 9$	13.5	4.5
Zn	11.6	15.4	3.8

El valor de $\mu_F \simeq 11.8$ para el níquel se obtiene suponiendo dos electrones libres por átomo, hecho que concuerda con los dos electrones de valencia que posee el metal. En la última columna, no olvidemos que clásicamente $bk = \chi_{\text{em. ter.}}$ lo cual muestra la discrepancia de la ecuación (6.31) con el experimento. A la ecuación (6.31) que predice correctamente la corriente termiónica se le conoce como la ecuación de Dushman-Richardson.

Otra característica de la ecuación (6.31) es que predice correctamente el valor de la llamada corriente de saturación, esto es, como $\chi \gg \mu_F$ si kT es grande el factor exponencial es ~ 1 y por lo tanto

$$\frac{j_{\text{sat}}}{T^2} \simeq \frac{4\pi m e k^2}{h^3} = 120.4 \text{ amp. cm}^{-2} K^{-2}$$

Para la mayoría de los metales con superficies muy limpias el valor experimental oscila entre 30 y 160 amp. $\text{cm}^{-2} K^{-2}$ pero hay que hacer notar que la corriente de saturación es muy sensible a impurezas y rugosidades de la superficie. (Ver ref. 5).

En el efecto fotoeléctrico o efecto Hallwachs la situación es ligeramente distinta a la del efecto Richardson. Ahora tenemos un metal a una cierta temperatura T sometido a la acción de una onda electromagnética monocromática incidente, la cual concebida como un haz de fotones estimula la emisión de electrones debido a la transferencia de energía de los fotones a los electrones. Así pues, a la energía cinética del electrón $p_z^2/2m$ debe agregarse la energía $h\nu$ que le transfiere un fotón de frecuencia ν al chocar con él. Entonces la condición energética para que un electrón escape del metal está dada ahora por la condición

$$\frac{p_z^2}{2m} + h\nu > \chi$$

y por lo tanto, procediendo en forma idéntica que en el caso anterior (la secuela algebraica es la misma) obtenemos que la densidad de corriente electrónica emitida por el metal está dada por

$$j = \frac{4\pi m e k T}{h^3} \int_{\epsilon_z = \chi - h\nu}^{\infty} d\epsilon_z \ln \left[1 + e^{(\mu - \epsilon_z)/kT} \right] \quad (6.34)$$

pero ahora, debido a la presencia de un agente externo, el fotón, no podemos aproximar el integrando como en el caso anterior. Haciendo un cambio de variable

$$x = \frac{\epsilon_z - \chi + h\nu}{kT}$$

la ecuación (6.34) se transforma en:

$$j = \frac{4\pi me k^2 T^2}{h^3} \int_0^\infty dx \ln \left[1 + e^{\frac{h\nu + \mu - \chi}{kT} - x} \right]$$

Si ahora hacemos como el caso anterior $\chi - \mu \equiv \varphi$, la función trabajo del metal y definimos una frecuencia característica $h\nu_0 \equiv \chi - \mu = \varphi$ obtenemos que

$$j = \frac{4\pi me k^2 T^2}{h^3} \int_0^\infty dx \ln \left[1 + e^{\frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} - x} \right]$$

y llamando

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT} \\ j &= \frac{4\pi me k^2 T^2}{h^3} \int_0^\infty dx \ln(1 + e^{\delta - x}) \end{aligned} \quad (6.34)$$

que al integrar por partes da

$$j = \frac{4\pi me k^2}{h^3} T^2 f(\delta) \quad (6.36a)$$

donde

$$f(\delta) = \int_0^\infty \frac{x dx}{e^{x-\delta} + 1} \quad (6.36b)$$

Ahora podemos evaluar $f(\delta)$ en función de la magnitud del parámetro δ . Si $\delta \gg 1$, lo cual implica fotones incidentes muy energéticos, (6.36b) puede evaluarse fácilmente:

$$f(\delta) \simeq \int_0^\delta x \left(1 - \frac{1}{e^{\delta-x} + 1} \right) dx + \int_\delta^\infty \frac{x dx}{e^{x-\delta} + 1}$$

Como δ es muy grande la segunda integral puede despreciarse $e^{\delta-x} \simeq \infty$ y por lo tanto

$$f(\delta) \simeq \frac{\delta^2}{2}$$

luego

$$j = \frac{4\pi me k^2}{h^3} T^2 \frac{h^2(\nu - \nu_0)^2}{2(kT)^2} = \frac{2\pi me}{h} (\nu - \nu_0)^2 \quad (6.37)$$

esto es, la corriente es completamente independiente de T y depende de "el exceso de energía fotónica respecto a la del umbral" determinada por ν_0 .

Si ahora $\delta < 1$, $kT > h(\nu - \nu_0)$, $e^\delta \ll 1$ y $f(\delta) \simeq e^\delta$ luego,

$$\begin{aligned} j &= \frac{4\pi m e k^2}{h^3} T^2 e^{h(\nu - \nu_0)/kT} \\ &= \frac{4\pi m e k^2 T^2}{h^3} e^{(h\nu - \varphi)/kT} \end{aligned} \quad (6.38)$$

que es esencialmente igual a la corriente termiónica estimulada por la energía $h\nu$ del fotón incidente.

A la frecuencia de umbral, si $\nu = \nu_0$ y $\delta = 0$, $f(\delta = 0) = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{x^2 e^x}{(e^x + 1)^2} dx = \pi^2/12$ y por lo tanto

$$j_u = \frac{\pi^3 m e k^2}{3h^3} T^2 \quad (6.38a)$$

la corriente de umbral aumenta como T^2 . La concordancia de estos resultados con el experimento es excelente y dejamos al lector interesado consultar la literatura pertinente para mayor información.

6.5 Magnetismo en metales

Como vimos en el segundo ejemplo al final del capítulo 2, si ponemos a un gas formado por dipolos magnéticos en presencia de un campo magnético externo, el gas se magnetiza y la susceptibilidad magnética resultante es inversamente proporcional a la temperatura, a bajas temperaturas o campos no muy débiles. Este efecto exhibe la competencia entre la energía magnética producida por el campo y la energía térmica que se opone al efecto "orientador" de la primera. Si ahora consideramos un gas de electrones en el interior de un metal y lo sometemos a la acción de un campo magnético, los resultados que se obtienen particularmente a bajas temperaturas i.e. $T < T_F$ son distintos. En primer lugar, los electrones debido a su "espín" tienen un momento magnético intrínseco igual al magnetón de Bohr, $\mu_e = \frac{e\hbar}{2m_e c}$. Como a temperaturas menores a T_F (que es del orden de 10^3 K) la esfera de Fermi está llena con cada nivel de energía ocupado por dos electrones, el efecto de saturación no se obtiene. En lugar la magnetización μ alcanza un valor límite, llamémoslo μ_0 que es independiente de T pero dependen fuertemente de ϵ_F o sea de la densidad electrónica. A este fenómeno se le llama el paramagnetismo de Pauli pues fue descubierto por Pauli en 1927. Es el análogo del paramagnetismo clásico de Langevin. Pero además de este efecto existe otro que no se presenta en la estadística clásica y proviene del hecho de que las órbitas de las partículas cargadas, v.gr. los electrones sufren una cuantización en presencia de un campo externo. Este efecto produce un fenómeno de diamagnetismo conocido como el diamagnetismo de Landau para el cual la susceptibilidad aunque tiene signo opuesto se comporta igual que la susceptibilidad clásica de Curie a temperaturas altas. El tratamiento del efecto Landau

está fuera de los alcances de este libro pero juega un papel muy importante en el análisis del comportamiento de un sistema de electrones bidimensional que en presencia de un campo magnético genera un campo eléctrico perpendicular a la superficie que encierra a los electrones de magnitud tal que si se quiere mantener en un estado estacionario debe satisfacer una relación con el campo magnético que sólo depende del número de electrones, su carga y la velocidad de la luz. Este es el llamado efecto Hall. En 1980 von Klitzing encontró que a temperaturas muy bajas (≈ 1.5 K) la llamada resistencia de Hall está cuantizada y su valor mínimo es h/e^2 ¡Sólo depende de la constante de Planck y la carga del electrón!. Este resultado, hoy conocido como el efecto von Klitzing le valió el premio Nobel en Física en 1987.

Veamos ahora la teoría del paramagnetismo de Pauli. La energía de un electrón en presencia de un campo externo \mathbf{B} está dada por

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} - \mu_e \cdot \mathbf{B}$$

Para los electrones, μ_e puede ser paralelo o antiparalelo respecto a la dirección de \mathbf{B} así que tenemos dos grupos de electrones:

- i. Los que tienen espines paralelos a \mathbf{B} con $\epsilon = p^2/2m - \mu_e \cdot \mathbf{B}$
- ii. Los que tienen espines antiparalelos a \mathbf{B} con $\epsilon = p^2/2m + \mu_e \cdot \mathbf{B}$

Como a $T = 0$ K todos los niveles con $\epsilon > \epsilon_F$ están vacíos y aquellos con $\epsilon < \epsilon_F$ están llenos, la energía cinética de los electrones del primer grupo, N^+ en número puede variar entre $0 < \epsilon < \epsilon_F + \mu_e \cdot \mathbf{B}$ en tanto que la de los electrones del segundo grupo, N^- puede variar entre $0 < \epsilon < \epsilon_F - \mu_e \cdot \mathbf{B}$. Así pues, de acuerdo con la ecuación (6.8)

$$N^+ = \frac{4\pi V}{3h^3} \{2m(\epsilon_F + \mu_e \cdot \mathbf{B})\}^{3/2}$$

$$N^- = \frac{4\pi V}{3h^3} \{2m(\epsilon_F - \mu_e \cdot \mathbf{B})\}^{3/2}$$

y por consiguiente, la magnetización está dada simplemente por

$$\mathcal{M} = \mu_e(N^+ - N^-) = \frac{4\pi V}{3h^3} (2m)^{3/2} \mu_e \left[(\epsilon_F + \mu_e \cdot \mathbf{B})^{3/2} - (\epsilon_F - \mu_e \cdot \mathbf{B})^{3/2} \right]$$

Si suponemos que $\frac{\mu_e B}{\epsilon_F}$ es < 1 lo cual es válido para campos débiles, desarrollamos los binomios que están dentro del paréntesis cuadrado y conservamos solo los términos a primer orden en \mathbf{B} , obtenemos que:

$$\mathcal{M} = \frac{4\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \mu_e^2 B \epsilon_F^{1/2}$$

y por lo tanto,

$$\chi_0 \equiv \lim_{B \rightarrow 0} \left(\frac{\mathcal{M}}{BV} \right) = \frac{4\pi \mu_e^2}{h^3} (2m)^{3/2} \epsilon_F^{1/2} \quad (6.39)$$

Si sustituimos ϵ_F por su valor en términos de n de acuerdo con (6.8) en la ecuación (6.39) obtenemos finalmente que

$$\chi_0 = \frac{3}{2} n \mu_e^2 \frac{1}{\epsilon_F} \quad (6.40)$$

que es la fórmula para χ_0 deducida por Pauli. La expresión general para χ requiere de un cálculo más laborioso que está fuera de los alcances de este texto. [Ver ref. (4)].

Referencias

En adición a las referencias generales mencionadas en el capítulo 2, las sugeridas para este capítulo son:

1. Thermodynamics and Statistical Mechanics por A. Sommerfeld (Academic Press. Inc. Nueva York 1956) Vol. V Curso de Física Teórica.
2. The New Heat Theorem por W. Nernst (Dover Publications, Nueva York 1969).
3. Atomic Physics por Max Born Dover Publ. Minneola. Nueva York 8a. Ed. 1987), Cap. III.
4. Statistical Mechanics por R.K. Pathria (Pergamon Press, New York, 1972), Cap. 8.
5. Introduction to Solid State Physics por C. Kittel (John Wiley and Sons, Nueva York 2a. Ed. 1959).

Problemas

1. Mostrar que el número de partículas de un gas de Fermi que tienen una celeridad comprendida entre v_x y $v_x + dv_x$ (o ímpetu entre p_x y $p_x + dp_x$) es

$$n(p_x) dp_x = \left(\frac{2\pi m(2\sigma + 1)V}{\beta h^3} \right) \ln \left\{ \beta \left(\mu - \frac{p_x^2}{2m} \right) - 1 \right\}$$

y encontrar el límite de esta expresión cuando $T \rightarrow 0$. (Usar coordenadas cilíndricas).

2. Si nosotros interpretamos $N = \int_0^\infty n(\epsilon) d\epsilon$ donde $n(\epsilon)$ es el número de partículas con energía entre ϵ y $\epsilon + d\epsilon$, entonces, $n(\epsilon) = \frac{3N}{2\epsilon_F} \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_F} \right)^{1/2} (1 + e^{-\beta(\mu - \epsilon)})^{-1}$. Graficar $n(\epsilon)$ con función de ϵ y discutir el resultado.

3. Demostrar que la celeridad promedio de un gas de Fermi a 0 K es $\frac{3}{4}v_F$ donde $v_F = p_F/m$. Calcular esta velocidad para un gas de electrones que en un metal ordinario tiene una densidad de 10^{24} part/cm³. ($\sigma = 1/2$).
4. La densidad del sodio metálico a $T \simeq 300$ K es de 0.95 g/cm³. Suponiendo que hay un electrón libre por átomo de Na calcular ϵ_F , la temperatura de Fermi $T_F \equiv \epsilon_F/k$, la energía por electrón y la presión del gas en el interior del metal.
5. Probar que $e^x/(1 + e^x)^2$ es una función simétrica de x y que tiende a cero cuando $x = \pm\infty$.
6. Dar todos los pasos conducentes a las ecuaciones (6.18), (6.19) y (6.20).
7. Probar que para un sistema de Fermiones independientes

$$\frac{F}{N} = \frac{3}{5}\mu_F \left[1 - \frac{5}{12} \left(\frac{\pi kT}{\mu_F} \right)^2 + \dots \right]$$

y que

$$S = Nk \cdot \frac{\pi^2 kT}{2 \mu_F}$$

Observe que $S \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ en concordancia con el principio de Nernst, pero no así F . ¿Por qué?

8. Calcule el valor del potencial químico μ del aluminio a 3000 K y compare con el valor de $\mu_F = 11.7$ ev. Por cuánto difieren ambos valores. Explicar. $n_{Al} = 18.1 \times 10^{23}$ elec/cm³.
9. Calcular la compresibilidad isotérmica de un gas de Fermi fuertemente degenerado. Comparar el resultado con el de un gas ideal.
10. La ecuación $\frac{C_V}{T} = 6.11 \times 10^{-14}$ julios/Kg.-molK² describe correctamente las mediciones del calor específico electrónico para la plata (Ag). Calcular el valor de la energía de Fermi y el número efectivo de electrones libres por átomo de Ag. El peso molecular de la plata es de 107.88 y su densidad de 10.5 g/cm³.
11. Repetir el problema 10 para el Cu, en cuyo caso $\frac{C_V}{T} = 0.688 \pm 0.002 \frac{\text{milijulios}}{\text{mol}(\text{K}^2)}$. El peso molecular del Cu está en tablas y su densidad de $8.47 \times 10^{22} \frac{\text{elec}}{\text{cm}^3}$.
12. Si en el efecto Richardson, emisión termiónica en metales, aplicamos un campo eléctrico constante en la dirección z , la emisión de electrones se estimula por la acción del campo. Este es el llamado efecto Schottky. Obtener una expresión para la corriente electrónica en este caso y discutir su contenido físico.
13. En el efecto Hallwachs, se obtiene una corriente electrónica aún si la frecuencia de la radiación incidente es menor que la frecuencia de umbral ν_0 .

Discutir por qué puede ser esto factible y estimar su valor para el caso del tungsteno, $\epsilon_F = 9.0 \text{ eV}$, $\chi = 13.5 \text{ eV}$ a $T = 10^3 \text{ K}$.

14. Use los resultados del problema 7 para una mol de tungsteno y calcular la entropía de este metal a 2500 K. ¿Cómo se compara con la del vapor de agua a 300 K? ¿Por qué?
15. Considere un gas de N electrones (ideal) encerrado en un volumen V a cero grados K. Calcular la energía promedio $\langle E \rangle$ y expresarla en términos de ϵ_F . Tomar al sodio como ejemplo para el cual su densidad es 0.95 g/cm^3 , $m_e \simeq 10^{-27} \text{ g}$ y el peso molecular — calcular su presión y discutir físicamente el porque del resultado.
16. La densidad de estado de los electrones $\rho(\epsilon)$ en un cierto sistema está dada por

$$f(\epsilon) = \begin{cases} D = \text{const.} & \text{si } \epsilon > 0 \\ 0 & \text{si } \epsilon < 0. \end{cases}$$

Calcular la energía de Fermi ϵ_F , la condición para el sistema sea fuertemente degenerado y en éste caso probar que C_V es proporcional a T .

17. Mostrar que si se escribe la función de distribución de velocidades para un gas ideal de F.D. en el espacio de velocidades, tiende a la distribución Maxwell Boltzmann cuando la temperatura es muy alta $kT \gg \epsilon_F$. Estime la temperatura requerida para esto ocurra si la densidad electrónica es de $10^{24} \text{ elec./cm}^3$.
18. Escriba Ud. las ecuaciones para la presión, la energía interna y la función de Helmholtz como desarrollo en potencias de la densidad numérica $n = N/V$. Identifique los tres primeros coeficientes (llamados de virial) y explique físicamente su origen tomando en cuenta que para un gas ideal clásico $p = nkT$.

Capítulo 7

Sistemas que obedecen la Estadística Bose-Einstein

7.1 Condensación de Bose

Las partículas que obedecen a la estadística de Bose-Einstein tienen un comportamiento completamente distinto a las de un sistema de Fermi-Dirac. Debido a que la función de ondas es simétrica, no implica la existencia de un principio de exclusión de manera que en cada estado propio pueden coexistir cuantas partículas se quiera. A medida que $T \rightarrow 0$ las partículas se distribuirán preferencialmente en los estados de menor energía así que podríamos sospechar que cerca del cero absoluto la mayor parte de las partículas ocuparán el estado de menor energía, que en este caso es $\epsilon = 0$ ($\epsilon = p^2/2m$). Esto implica que el ímpetu p será también cero que de inmediato establece que la presión del gas tenderá a cero contrario al caso anterior en donde la presión en la esfera de Fermi, es enorme. Para estudiar cuantitativamente como se lleva a cabo esta distribución de partículas a diferentes temperaturas recordemos que la distribución de BE está dada por

$$n_i^* = \frac{g_i}{e^{\beta(\epsilon_i - \mu)} - 1} \quad (7.1)$$

Contrario al caso de FD, aquí μ nunca puede ser un número positivo pues si lo fuera habría valores de ϵ_i para los cuales $\epsilon_i - \mu$ daría lugar a los valores negativos de n_i^* lo cual es absurdo. Como ya vimos en el capítulo 5 para un gas "clásico" μ es muy grande y negativo luego para un sistema de B. E., $-\infty \leq \mu \leq 0$; el máximo valor que puede tomar μ es cero. Otra propiedad singular de la ecuación (7.1) es la ocupación del estado base a bajas temperaturas. En efecto,

si llamamos n_0^* el número de partículas en $\epsilon_0 = 0$ tenemos que,

$$n_0^* = \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1}$$

de modo que si μ es finito y negativo si $T \rightarrow 0$, $e^{-\beta\mu} \rightarrow \infty$ y n_0^* crece sin límite, esto es, la población del estado base podría pensarse que sería tal que $n_0^* \simeq N$ donde N es el número total de partículas en el sistema. Para visualizar mejor este efecto, tomemos la expresión para N que dedujimos en el capítulo 5, ec. (5.39a), tomemos $\sigma = 0$ y por lo tanto,

$$N = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1} \tag{7.2}$$

que determina a μ como función de $n = N/V$ y T . Hagamos en esta ecuación $\mu = 0$, el máximo valor que puede tomar μ y $x = \beta\epsilon$ de manera que,

$$N(\mu = 0) = \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x} dx}{e^x - 1}$$

Si definimos una función, llamada la función zeta de Riemann (ref. (1)),

$$\zeta(n+1) \equiv \frac{2}{\Gamma(n+1)} \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^x - 1} \quad n > 0 \tag{7.3}$$

y usamos el resultado que $\zeta(3/2) = 2.612$ obtenemos que

$$N(\mu = 0) = \frac{2\pi V}{h^3} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \cdot 2.612 (2mkT)^{3/2}$$

$$N_{m\acute{a}x} = V \cdot 2.612 \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \tag{7.4}$$

que está en flagrante contradicción con la ecuación (7.1). En efecto la ecuación (7.4) predice que el número máximo de bosones por unidad de volumen, primero, es finito y varía como $T^{3/2}$; segundo, a $T = 0$ $N_{m\acute{a}x} = 0$ en tanto que el argumento que surge de (7.1) muestra que n_0^* puede crecer sin límites y de hecho que el número de ocupación de cualquier estado es arbitrario.

Claramente hemos cometido un error y este se palpa de inmediato si recordamos que la ecuación (7.2) es el límite de la serie

$$N = \sum_i \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1}$$

la cual al aproximarla por una integral ignoramos el hecho de que a bajas temperaturas el primer término $\epsilon_i = 0$ puede ser tan importante ¡como toda la suma! Si separamos el término singular entonces,

$$N = \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1} + \sum_{i \neq 0} \frac{g_i}{e^{\alpha+\beta\epsilon_i} - 1}$$

y como para $\epsilon = 0$, $\rho(\epsilon) = 0$ no cometemos ya ningún error si escribimos que

$$N = \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1} + \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\alpha+\beta\epsilon} - 1} \quad (7.5)$$

que es la ecuación correcta para determinar $\mu = \mu(n, T)$. Pero no hay que olvidar que habrá temperaturas para las cuales el primer término sea despreciable y la ecuación (7.2) sea correcta. El criterio que podemos emplear para discernir entre ambos casos se sugiere de inmediato: La ecuación (7.4) establece que $\mu = 0$ si la temperatura T tiene un valor determinado por

$$T = \left(\frac{n}{2.612} \right)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{2\pi mk} \equiv T_c \quad (7.6)$$

que llamaremos la temperatura crítica. Vease que T_c , al igual que T_F en el caso de los sistemas FD, sólo depende de la densidad. Obviamente, para temperaturas $T < T_c$ el primer término en la ecuación (7.5) es importante y de hecho el *dominante* cuando $T \rightarrow 0$. A temperaturas mayores que T_c , la importancia de dicho término va disminuyendo hasta alcanzar los valores para los cuales se obtiene el límite clásico. Para estudiar con detalle todos estos casos hacemos $\beta\epsilon = x$ en la ecuación (7.5), sustituimos el factor $\left(\frac{2mk}{h^2}\right)^{3/2}$ en términos de T_c según (7.6) y dividimos la expresión resultante entre N para obtener que:

$$1 = \frac{n_0^*}{N} + \frac{1}{2.612} \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad (7.7)$$

donde $\alpha \equiv -\beta\mu$. Esta ecuación aunque es de hecho complicada en su aspecto, puede analizarse en varios casos extremos.

El caso más simple es el del llamado gas de Bose “fuertemente degenerado” y que corresponde a $T \ll T_c$ que como ya vimos implica $\mu \simeq 0$. En este caso, de acuerdo con la ecuación (7.3) la ecuación (7.7) se reduce a

$$1 = \frac{n_0^*}{N} + \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

$$n_0^* = N \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \right] \quad (7.8)$$

Este resultado está en completa concordancia con la argumentación de la página 106. Si $T = 0$, $n_0^* = N$, todas las partículas del sistema ocupan el estado base. Muy cerca del cero absoluto esta ocupación sigue siendo predominante y el resto de las partículas están distribuidas en los estados de baja energía. A este fenómeno se le llama la “condensación de Bose” y es importante subrayar que la condensación ocurre en el espacio *momental* no en el espacio de configuración

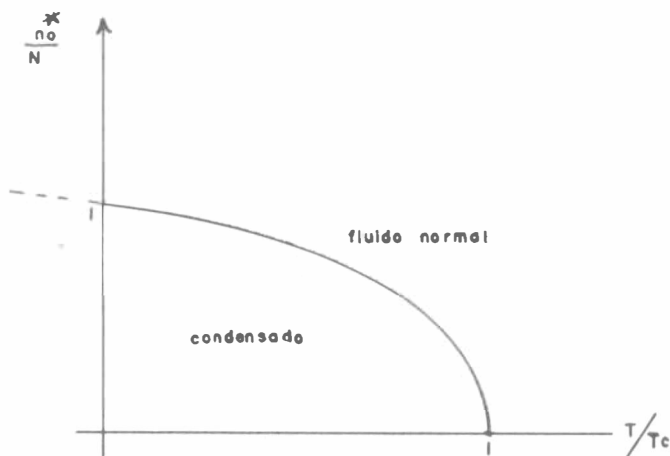


Figura 7.1 Condensación de Bose: Diferencia entre el “gas normal” y el condensado más la ocupación de algunos estados excitados

como la condensación de un gas ordinario. A temperaturas mayores que T_c , $n_0^* \simeq 0$, ya no es relevante. (Ver fig. 7.1).

Es importante volver a insistir en que n_0^* representa solamente la ocupación del estado base n_0 la distribución de partículas en el espacio de energía. Esta distribución de acuerdo con la ecuación

$$N = \int_0^{\infty} n(\epsilon) d\epsilon$$

está dada por

$$n(\epsilon) d\epsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{\sqrt{\epsilon} d\epsilon}{e^{\beta(\epsilon-\mu)} - 1} \quad (7.9a)$$

o bien, en el espacio momental,

$$n(p) dp = \frac{2\pi V}{h^3} \frac{p^2 dp}{e^{\beta(p^2/2m-\mu)} - 1} \quad (7.9b)$$

que es el análogo de la distribución clásica de MB. De la ecuación (7.9b) se puede percibir con toda claridad que $n(p=0) = 0$ nada tiene que ver con n_0^* . $n(p) dp$ es la probabilidad de encontrar una fracción de partículas entre p y $p + dp$.

El resto de las funciones termodinámicas para el gas de Bose degenerado se pueden obtener fácilmente. De la ecuación (5.39d) con $\alpha = 0$,

$$U = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{5/2} \int_0^{\infty} \frac{x^{3/2} dx}{e^x - 1}$$

que usando (7.3) puede reescribirse como,

$$U = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} (kT)^{5/2} \frac{3}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} \zeta(5/2)$$

y usando las tablas de la función zeta, $\zeta(5/2) = 1.341$ y la definición de T_c ,

$$U = 0.7701NkT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (7.10)$$

que, como es de esperarse implica que U y p son cero a $T = 0$ y como se sigue de (5.40). De la ecuación (7.10) obtenemos también que

$$C_V = \frac{dU}{dT} = 1.925Nk \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2} \quad (7.11)$$

que es consistente con el principio de Nernst ya que $C_V \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$.

El cálculo de las funciones termodinámicas para un gas de Bose a $T > T_c$ es un poco más complicado. Las funciones que deseamos evaluar son:

$$n = \frac{2\pi}{h^3} (2mkT)^{3/2} \int_0^\infty \frac{x^{1/2} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad (7.12a)$$

$$\frac{U}{V} = u = \frac{2\pi}{h^3} (2mkT)^{3/2} (kT) \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad (7.12b)$$

y

$$\frac{F}{V} = \mu n - \frac{4\pi}{3h^3} (2mkT)^{3/2} (kT) \int_0^\infty \frac{x^{3/2} dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad (7.12c)$$

en las cuales $-\alpha > 0$. Definamos ahora

$$F_n(\alpha) \equiv \int_0^\infty \frac{x^n dx}{e^{x-\alpha} - 1} \quad n = \frac{1}{2}, \frac{3}{2} \quad (7.13)$$

y hacemos

$$\frac{1}{e^{x-\alpha} - 1} = \frac{e^{-x+\alpha}}{1 - e^{-x+\alpha}} = e^{-x+\alpha} \sum_{s=0}^{\infty} e^{-s(x-\alpha)} = \sum_{s=1}^{\infty} e^{-s(x-\alpha)}$$

donde hemos usado la propiedad que $e^{-x+\alpha} < 1$. Substituyendo en (7.13) obtenemos que

$$F_n(\alpha) = \sum_{s=1}^{\infty} e^{s\alpha} \int_0^\infty x^n e^{-sx} dx = \Gamma(n+1) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{e^{s\alpha}}{s^{n+1}} \quad (7.14)$$

haciendo uso de la definición de la función Γ (gamma) a saber,

$$\Gamma(n+1) = s^{n+1} \int_0^\infty x^n e^{-sx} dx$$

Como el valor máximo de α es $\alpha = 0$, está claro que la suma en (7.14) siempre es convergente y

$$F_n(0) = \Gamma(n+1) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{1}{s^{n+1}} = \Gamma(n+1)\zeta(n+1) \quad (7.15)$$

donde $\zeta(n+1)$ es la función zeta de Riemann. La ecuación (7.3) es una forma alternativa de la ecuación (7.15). Ahora usamos la ecuación (7.14) para $n = 1/2$ en (7.12a), que después de sustituir el factor $\left(\frac{2mk}{h^2}\right)^{3/2}$ en términos de T_c por medio de la ecuación (7.6) conduce al resultado,¹

$$1 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{1}{2.612} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{e^{s\alpha}}{s^{3/2}} \quad (7.16)$$

que es la ecuación implícita para μ en términos de T y n . Para obtener a μ explícitamente hay que invertir esta serie lo cual haremos aquí por aproximaciones sucesivas sólo para un par de términos. Explícitamente,

$$1 = \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{1}{2.612} \left(e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{3/2}} + \frac{e^{3\alpha}}{3^{3/2}} + \dots \right)$$

que a primera aproximación da

$$e^{\alpha} = 2.612 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}$$

A segunda aproximación obtenemos que

$$e^{\alpha} + \frac{1}{2^{3/2}} (2.612)^2 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 = 2.612 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2}$$

y por lo tanto

$$e^{\alpha} = 2.612 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \left\{ 1 - 0.92347 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} + 0.3926 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + \dots \right\} \quad (7.17)$$

donde el último término corresponde a la tercera aproximación que el lector puede verificar si lo desea. Como $\alpha = -\beta\mu$, la ec. (7.17) constituye la expresión para el potencial químico μ como función de n y T .

El resto del cálculo es ahora cuestión de álgebra un tanto laboriosa. De la ec. (7.12b) tenemos que

$$\frac{3}{2}pV = U = 2\pi V \left(\frac{2mk}{h^2}\right)^{3/2} kT^{5/2} F_{3/2}(\alpha)$$

¹Recordemos que $\Gamma(3/2) = \frac{1}{2}\Gamma(1/2) = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ (Ver ref. (1)).

Usando las ecuaciones (7.14) y (7.6) esta expresión puede reescribirse como

$$\frac{3}{2}pV = U = \frac{2}{\sqrt{\pi}}kT \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \frac{N}{2.612} \Gamma\left(\frac{5}{2}\right) \sum_{s=1}^{\infty} \frac{e^{\alpha s}}{s^{5/2}}$$

y como $\Gamma(5/2) = \frac{3\sqrt{\pi}}{4}$, obtenemos finalmente que

$$\frac{3}{2}pV = U = \frac{3}{2}NkT \frac{1}{2.612} \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \left(e^{\alpha} + \frac{e^{2\alpha}}{2^{5/2}} + \dots\right)$$

Si aquí sustituimos e^{α} de su expresión dada por la ec. (7.17), después de rearrreglos algebraicos se obtiene que:

$$\frac{3}{2} \frac{pV}{kT} = \frac{U}{kT} = \frac{3}{2}N \left\{ 1 - 0.4618 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} - 0.0225 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 - \dots \right\} \quad (7.18)$$

y análogamente, de la ec. (7.12c) tenemos que

$$F = \mu N - NkT \left\{ 1 - 0.4618 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} - 0.0225 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 - \dots \right\} \quad (7.19)$$

Es interesante hacer notar que la entropía para un gas de Bose ideal a $T > T_c$ tiene una forma sugestiva. Recordando que $S = \frac{U-F}{T}$ si usamos las ecuaciones (7.18) y (7.19) y notamos que $\mu = -kT \ln e^{\alpha}$ con e^{α} dada por la ecuación (7.17), después de varios pasos algebraicos simples pero laboriosos obtenemos que

$$\begin{aligned} S &= \frac{3}{2}Nk \ln T + Nk \left[\frac{5}{2} - \ln \frac{nh^3}{(2\pi mk)^{3/2}} \right] - Nk \left\{ 0.2309 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} \right. \\ &\quad \left. + 0.0225 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + \mathcal{O}\left(\frac{T_c}{T}\right)^{9/2} \right\} \\ &= S_{GI} - Nk \left\{ 0.2309 \left(\frac{T_c}{T}\right)^{3/2} + 0.0225 \left(\frac{T_c}{T}\right)^3 + \dots \right\} \end{aligned} \quad (7.20)$$

donde S_{GI} es la entropía del gas monatómico ideal clásico dada por la ecuación de Sackur y Tetrode. Es evidente que si $T \gg T_c$, el segundo término en (7.20) es despreciable y como era de esperarse, a temperaturas altas $S \simeq S_{GI}$. De nuevo corroboramos que los resultados de la estadística clásica son casos límites de la estadística cuántica. Hay que subrayar que en este caso temperaturas altas quieren decir $T \gg T_c$, que es un criterio cuantitativo.

La imagen física que surge en toda esta discusión es interesante. Por debajo de la temperatura T_c un gas de Bose ideal se comporta como una "mezcla" muy

especial, los bosones que en número no despreciable están en el estado base, v. gr. el “condensado” y el resto de ellos que ocupan los estados excitados. En la fig. 1 esta mezcla está representada por la región debajo de la curva. A temperaturas mayores de T_c , el condensado es despreciable, los bosones tienden a ocupar indiscriminadamente los niveles de energía $\epsilon \neq 0$ y forman una fase homogénea. Visto así, el comportamiento del gas en la vecindad de T_c se asemeja a una transición de fase como la de un gas al líquido que insistimos, aquí ocurre en el espacio momental.

Vamos a ver ahora que semejanza existe en el comportamiento de un sistema ideal de bosones alrededor de T_c con las transiciones de fase ordinarias.² Veamos primero cómo son las isothermas de Bose para $T < T_c$, aunque debido a que T es constante, vamos a definir como parámetro adecuado el volumen crítico v_c ,

$$v_c = \frac{1}{2.612} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \quad (7.21)$$

que de acuerdo con la ec. (7.4) es el volumen máximo por partícula a $\mu = 0$. Ahora bien, de la ec. (7.10)

$$pV = \frac{2}{3}U = \frac{2}{3} \times 0.7701NkT \left(\frac{T}{T_c} \right)^{3/2}$$

o bien

$$p = 1.34 \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} kT^{5/2} \quad (7.22)$$

a $v < v_c$ la presión no depende de la densidad, solo de la temperatura i.e. las isothermas son líneas rectas. La ecuación de la envolvente de las isothermas que definen la región de transición se obtiene al despejar T de la ec. (7.21) sustituirla en (7.22) y obtener que

$$p = \frac{1.34}{(2.612)^{\frac{5}{3}}} \left(\frac{h^2}{2\pi m} \right) n_c^{5/3}$$

o bien que

$$pv_c^{5/3} = \text{const.} \quad (7.23)$$

Para $v > v_c$ la presión como función de v se puede obtener por un procedimiento análogo al que conduce a la ec. (7.18) y que no haremos aquí. El punto esencial del cálculo es que en la región horizontal como en el caso líquido vapor, coexisten las dos fases, el condensado y el gas en los estados excitados. La porción de la curva para $v > v_c$ es la región homogénea de una sola fase; el condensado es

²Para un repaso de este tema el lector puede consultar la referencia (1) del Capítulo 2, en particular el capítulo 14

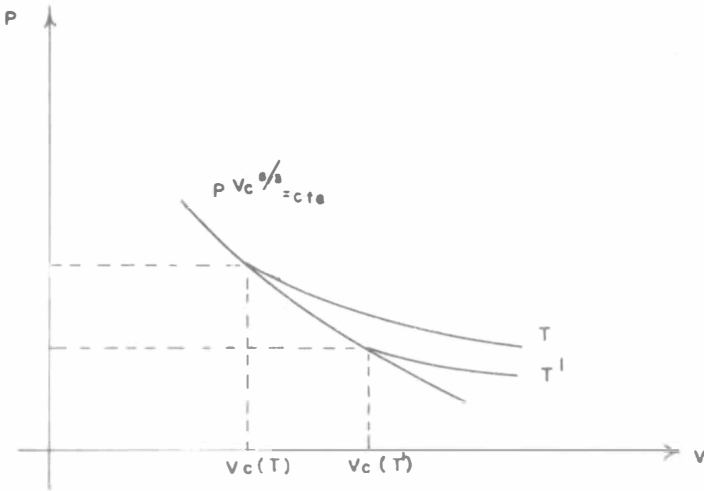


Figura 7.2 Las isothermas de un gas de Bose ideal

ya despreciable. El diagrama representativo de estas isothermas se exhibe en la figura 7.2.

En un diagrama $p - T$ podemos visualizar otro aspecto de la transición. Ahí, para $T < T_c$ la presión aumenta con la temperatura de acuerdo con la ec. (7.22). Entonces,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{5}{2} \times 1.34 \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} k^{5/2} T^{3/2}$$

de manera que a $T = T_c$ o mejor a $v = v_c$, sustituyendo la ec. (7.21) obtenemos que

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{v_c} = 1.28kT \cdot \frac{1}{Tv_c} \tag{7.24}$$

Si comparamos este resultado con la ecuación de Clausius-Clapeyron, a saber, que para una transición de primer orden,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{l_{fi}}{T(V_f - V_i)}$$

vemos que formalmente la ec. (7.24) asevera que la transición que ocurre a $T = T_c$ corresponde a un calor latente $l_{fi} \equiv \lambda$ que está dado por

$$\lambda = 1.28kT_c$$

un resultado un tanto incitante para buscar una corroboración experimental. (Ver fig 7.3). Es interesante señalar que la región a la izquierda de la línea de transición en la figura 7.3 no tiene sentido físico, la fase condensada yace sobre la misma línea de transición (Ver problema 8.).

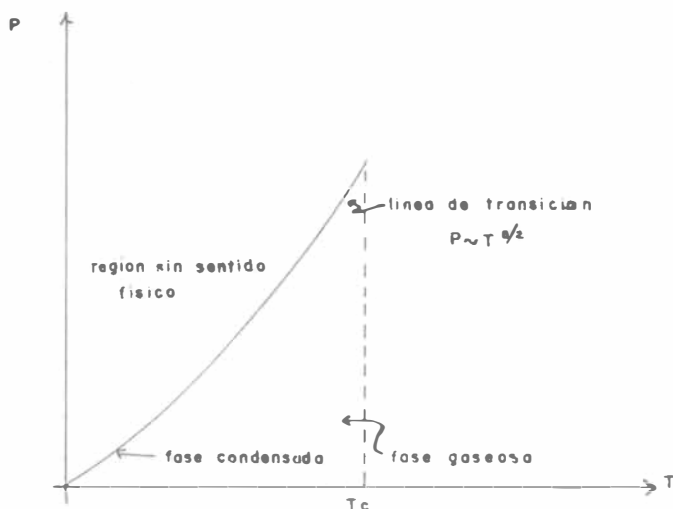


Figura 7.3 Diagrama $p - T$ para un gas de Bose

Examinemos, por último el comportamiento de las funciones U y C_V en la vecindad de T_c . En el caso de la energía interna en la fase condensada tenemos que $U = 0$ a $T = 0$ y alcanza un valor de $0.7701NkT_c$ para $T = T_c$. Por otra parte de la ecuación (7.18),

$$\lim_{T \rightarrow T_c^+} U(T) = \frac{3}{2}NkT_c(1 - 0.4618 - 0.0225 - \dots) \simeq 0.7705NkT_c$$

de manera que podemos afirmar que U es continua en $T = T_c$. Veamos ahora que ocurre con el calor específico $C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$. De las ecuaciones (7.11) y (7.18) tenemos que,

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} C_V = 0.7701 \times \frac{5}{2}Nk \left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2} = 1.925Nk$$

y

$$\lim_{T \rightarrow T_c^+} C_V = \frac{3}{2}Nk(1 + 0.2309 + 0.045 + \dots) \equiv 1.924Nk$$

por lo que también podemos afirmar que C_V es continua en $T = T_c$. Sin embargo la segunda derivada de U en $T = T_c$ ya no exhibe un comportamiento regular. En efecto,

$$\lim_{T \rightarrow T_c^-} \left(\frac{dC_V}{dT}\right) = 0.7701 \times \frac{5}{2} \times \frac{3}{2}Nk \frac{T_c^{1/2}}{T_c^{3/2}} = 2.888 \frac{Nk}{T_c}$$

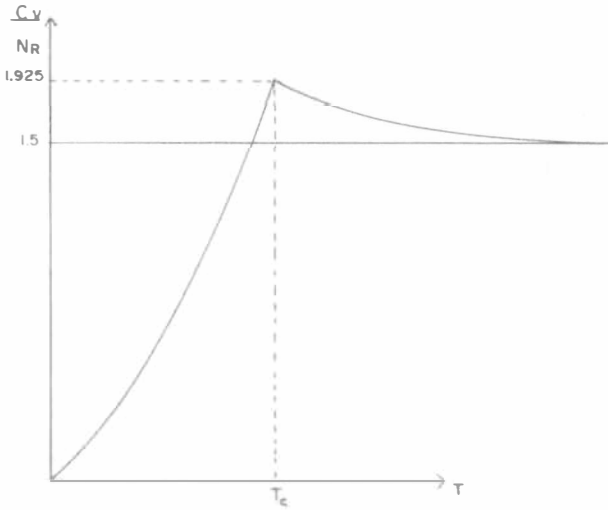


Figura 7.4 Capacidad calorífica a volumen constante para un gas ideal de Bose-Einstein

y de la ec. (7.18) tomando la segunda derivada respecto a T y el límite cuando $T \rightarrow T_c^+$,

$$\begin{aligned} \lim_{T \rightarrow T_c^+} \left(\frac{dC_V}{dT} \right) &= \frac{3}{2} Nk \left[-\frac{3}{4} \times 0.4618 \frac{T_c^{3/2}}{T_c^{5/2}} - 0.135 \frac{T_c^3}{T_c^4} - \right] \\ &\simeq -0.722 \frac{Nk}{T_c} \end{aligned}$$

de manera que,

$$\left(\frac{dC_V}{dT} \right)_{T \rightarrow T_c^+} - \left(\frac{dC_V}{dT} \right)_{T \rightarrow T_c^-} = -3.66 \frac{Nk}{T_c} \quad (7.25)$$

la derivada del calor específico a volumen constante es discontinua en $T = T_c$ (Ver fig. 4).

De este análisis surge ahora una pregunta un tanto retadora: ¿existe en la naturaleza un sistema cuyo comportamiento se asemeje al predicho por la teoría, para un gas de Bose-Einstein ideal? Como veremos en un momento la respuesta apunta a un sistema que constituye todavía hoy en día un verdadero reto a los físicos teóricos.

7.2 La Radiación del Cuerpo Negro. Estadística de Fotones

Como mencionamos al inicio del capítulo 4, la teoría de la radiación del cuerpo negro jugó un papel muy importante a fines del siglo pasado ya que condujo

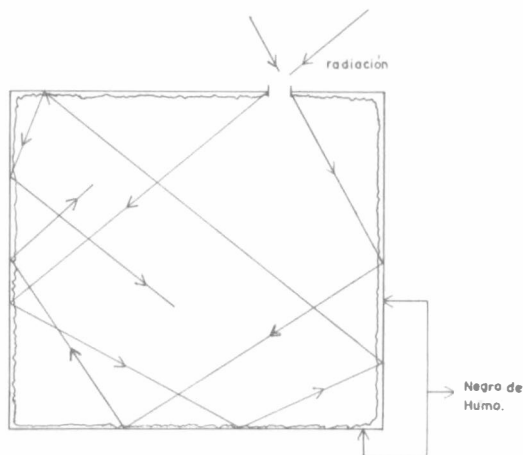


Figura 7.5 Cajas cuyas paredes están cubiertas por negro de humo. La radiación que es absorbida por las paredes es también emitida

de una manera inequívoca e impactante a mostrar la existencia de un sistema físico cuyo comportamiento era inexplicable con las leyes de la física clásica. Todavía más, la búsqueda de la solución al reto planteado condujo a Planck en 1900 a introducir la idea de que la radiación electromagnética emitida por “emisores elementales” sólo aparece en paquetes discretos múltiples enteros de la frecuencia, más tarde bautizados con el nombre de fotones. El paso culminante lo dió Einstein en 1905 al proponer que esta discretización en los modos de energía de un sistema no sólo debería ser válida para el caso de la radiación sino también para la materia e hizo ver con toda claridad cómo las propiedades de muchos sistemas formados por partículas materiales cuando están sujetos a condiciones extremas requieren de una modificación de las leyes de la mecánica clásica y de hecho visualizó la necesidad de crear otra mecánica hoy conocida como mecánica cuántica.

El aspecto termodinámico (macroscópico) de la radiación electromagnética emitida por un cuerpo negro es un tema que debería ser prioritario en todo curso convencional sobre esta materia. Aquí haremos una síntesis de las propiedades termodinámicas más relevantes de esta radiación dejando al lector interesado que las desconozca a que las vea en la literatura *. El sistema al que hacemos referencia es el de un cuerpo cuyas paredes son emisoras y absorbedoras “perfectas” de la radiación y se encuentran en equilibrio termodinámico a una temperatura T .

Si llamamos $u_\nu d\nu$ a la energía de la radiación por unidad de volumen comprendida en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$, llamada la “densidad espectral” de la radiación, la segunda ley de Kirchhoff establece que $u_\nu(T)$ es

*Todas estas propiedades están demostradas en el capítulo 12 de la referencia (1) citada en el capítulo 2. Un tratamiento in extenso del tema se aborda en la referencia (2) citada en el mismo capítulo

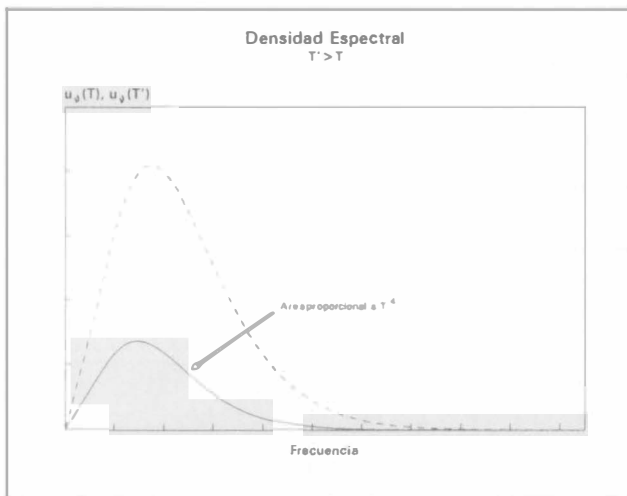


Figura 7.6 Densidad espectral de la radiación de un cuerpo negro

una función universal de T , no puede depender ni de la naturaleza de las paredes u otros factores inherentes a la composición de la caja. La densidad de energía total $u(T)$

$$u(T) = \int_0^{\infty} u_{\nu}(T) d\nu \quad (7.26)$$

claramente es también función universal de T . Es muy importante hacer hincapié en que la ley de Kirchhoff es una consecuencia de la segunda ley de la termodinámica y de las leyes de la electrodinámica clásica que gobiernan el comportamiento de la radiación electromagnética. Esto implica que la forma explícita para $u_{\nu}(T)$ sólo puede depender de la validez general de la termodinámica y la electrodinámica y de nada más. En 1879 el físico austriaco Stephan descubrió (accidentalmente) que la densidad de energía de la radiación es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura. Poco después Boltzmann dió una demostración termodinámica de este hallazgo y así se formuló la ley de Stefan-Boltzmann,

$$u = aT^4 \quad (7.27)$$

donde a es una constante. Refiriéndonos a la fig.7.6, este resultado afirma que el área bajo la curva que representa a la densidad espectral $u_{\nu}(T)$ a cada temperatura T es proporcional a T^4 . Pero hasta los años que marcaban el inicio de la última década del siglo pasado los esfuerzos que se habían hecho por obtener la forma explícita para $u_{\nu}(T)$ habían sido fútiles.

En 1893 el físico alemán W. Wien, usando argumentos basados únicamente en la electrodinámica y termodinámica pudo demostrar que

$$u_{\nu} d\nu = \nu^3 f(\nu/T) d\nu \quad (7.28)$$

donde $f(\nu/T)$ era una función desconocida de la razón ν/T . Claramente, si sustituimos la ec. (7.28) en (7.26) y hacemos $x = \nu/T$ obtenemos que

$$u(T) = T^4 \int_0^\infty x^3 f(x) dx = aT^4 \quad (7.29)$$

donde $a = \int_0^\infty x^3 f(x) dx$ que podría evaluarse, conocida $f(x)$. Más aún la ec. (7.28) también contiene a la famosa ecuación de desplazamiento de Wien, a saber que el máximo de las curvas se corre hacia el infrarrojo de acuerdo con la ecuación

$$\lambda_{\text{máx}} T = \text{const.} \quad (7.30)$$

donde se sabía experimentalmente, que la constante era igual a $0.294 \text{ cm (K)}^{+1}$. Las ecuaciones (7.29) y (7.30) constituyen el máximo avance que se pudo lograr en la determinación de la densidad espectral del cuerpo negro dentro del contexto de la física clásica. No obstante, el mismo Wien propuso una forma semi-teórica para $f(\nu/T)$, a saber,

$$u_\nu(T) d\nu = \alpha \nu^3 e^{-\beta \nu/T} d\nu \quad (7.31)$$

donde α y β son constantes indeterminadas. El mérito de la ec. (7.31) no fueron tanto los argumentos teóricos usados para deducirla sino que concordaba satisfactoriamente con los resultados experimentales en la región de las altas frecuencias. En la región de bajas frecuencias se sabía perfectamente bien que la forma correcta para $u_\nu(T)$ está dada por el principio de equipartición de la energía y se conoce como la ecuación de Rayleigh-Jeans,

$$u_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT d\nu \quad (7.32)$$

cuya deducción veremos en un momento. Sin embargo una fórmula única que abarcara todo el espectro de frecuencias subsistía como un reto a la física teórica clásica.

En 1895, Max Planck basándose esencialmente en las leyes de Kirchhoff que establecen la universalidad de las propiedades de la radiación de un cuerpo negro, introdujo al campo radiativo un oscilador armónico cargado para estudiar el amortiguamiento de las radiaciones en el mecanismo de absorción. De aquí dedujo, usando exclusivamente las leyes de la electrodinámica clásica que la densidad espectral de la radiación está dada sólo en función de la energía promedio del oscilador $\langle \epsilon \rangle$, a saber que

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle \epsilon \rangle \quad (7.33)$$

La ecuación (7.33) representa uno de los resultados más espectaculares de la teoría de la radiación ya que en ella sólo aparece la frecuencia y la constante universal c . El problema consiste en determinar $\langle \epsilon \rangle$ correctamente. Planck sabía

que en efecto la mecánica estadística de Maxwell y Boltzmann conducía sólo al resultado válido en el límite de bajas frecuencias pues de acuerdo con el principio de equipartición, $\langle \epsilon \rangle = kT$ y se recupera la ec. (7.32). Esta ecuación claramente incorrecta a frecuencias altas conduce a la llamada "catástrofe del ultravioleta",

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \int_0^{\nu} u_{\nu}(T) d\nu \rightarrow \infty$$

Así, Planck se vió obligado a introducir un modo de pensar estrictamente no-vedoso: supuso que la absorción y emisión de la radiación sólo puede llevarse a cabo como múltiplos enteros de un "cuanto elemental de energía" llamémosle ϵ_0 y por lo tanto que el oscilador en presencia del campo radiativo solo puede tomar energías $0, \epsilon_0, 2\epsilon_0, \dots, n\epsilon_0$. Entonces, la energía promedio del oscilador será

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n\epsilon_0 e^{-n\beta\epsilon_0}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta n\epsilon_0}} = -\frac{d}{d\beta} \ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\beta\epsilon_0} = -\frac{d}{d\beta} \ln \frac{1}{1 - e^{-\beta\epsilon_0}} \\ &= \frac{\epsilon_0}{e^{\beta\epsilon_0} - 1} \end{aligned} \quad (7.34)$$

que sustituida en (7.33) da como resultado

$$u_{\nu}(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{\epsilon_0}{e^{\epsilon_0/kT} - 1} \quad (7.35)$$

y para que este resultado sea consistente con la ley de Wien, forzosamente $\epsilon_0 = h\nu$ donde h es una constante. Así pues

$$u_{\nu}(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (7.36)$$

que es la celebrada ley de Planck para la distribución espectral. La concordancia con el experimento fue sorprendente y de ahí Kurlbaum y Rubens determinaron el valor de h , la constante de Planck, $h = 6.626 \times 10^{-34}$ julios(hz) $^{-1}$. Usando la ec. (7.36) se puede obtener el valor de la constante 0.298 en la ley del desplazamiento de Wien y también la constante de Stefan-Boltzmann,

$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{(hc)^3} = 5.67032 \times 10^{-8} \frac{W.m^2}{K}$$

Sin embargo, desde el punto de vista de la mecánica estadística la deducción de Planck presenta dos dificultades, primero el uso de la fórmula estrictamente clásica para expresar u_{ν} como función de ν y de $\langle \epsilon \rangle$ [c.f. ec.7.33] y segundo el significado del cuanto de energía $\epsilon_0 = h\nu$. Para resolver la primera dificultad se puede intentar eliminar el concepto de radiador y emisor y tratar estadísticamente a los modos normales de la radiación en una cavidad. Es bien

sabido de la electrodinámica clásica que la distribución de modos normales de la radiación de un campo electromagnético es igual a (Ver problema (12))

$$g(\nu) d\nu = 2 \cdot \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (7.37)$$

el factor de 2 proveniente de que hay dos direcciones de polarización independientes. De acuerdo con esta fórmula

$$\begin{aligned} u_\nu(T) d\nu &= \langle \epsilon(T) \rangle \cdot g(\nu) d\nu \cdot \frac{1}{V} \\ &= \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \end{aligned}$$

que es la distribución de Planck. Pero esta deducción todavía, a su vez, tiene dos inconvenientes. La ec. (7.37) es un resultado de la electrodinámica clásica el cual se combina con un “nuevo” resultado, $\langle \epsilon(T) \rangle$. Pero esto implica que un oscilador puede tener energías $0, h\nu, 2h\nu, \dots$ de modo que si pensamos en los modos normales de la radiación de una cavidad como si fueran osciladores esto implicaría que una onda de frecuencia ν puede tener una energía $n h\nu$ y esto va en contra de las predicciones de Einstein, como ya vimos en el cap. 2, él insiste en que la energía de un fotón es $h\nu$ y no $n h\nu$. Así pues, esta solución es todavía poco satisfactoria. Todavía podría pensarse en otra alternativa y considerar a la radiación contenida en la cavidad como un gas clásico formado por fotones de energía $h\nu$ e ímpetu $\frac{h\nu}{c}$. En este caso la densidad de estados en el espacio de impulso está dado por

$$g(p) dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

como ya vimos en el cap. 6. Como ahora $|p| = h\nu/c$,

$$g(\nu) d\nu = 2 \cdot \frac{4\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (7.37)$$

que es precisamente la *misma* ecuación que (7.37) para la distribución de modos normales de la radiación clásica. Es más, la ec. (7.37) resulta de dividir a la Boltzmann el espacio μ de estas partículas en celdas de magnitud h^3 y contar el número de ellas que están en la región de dicho espacio correspondiente al volumen V y a la región entre p y $p + dp$. (Ver ejercicio (13)).

Continuando con el argumento, de acuerdo con la estadística de Boltzmann, el número de fotones con energía $\epsilon_s = h\nu_s$ que se encuentra en una celda con “degeneración” g_s está dado por

$$n_s = A g_s e^{-h\nu_s/kT}$$

Como $E = \sum_s h\nu_s n_s$, la energía de dichas partículas en tal celda será

$$n_s h\nu_s = A g_s h\nu_s e^{-h\nu_s/kT}$$

y si hacemos $s \rightarrow 0$

$$u_\nu d\nu = \lim_{s \rightarrow 0} \frac{n_s h \nu_s}{V} = A \frac{8\pi\nu^3}{c^3} e^{-h\nu/kT} d\nu \quad (7.38)$$

donde hemos hecho uso de la ecuación (7.37). La ecuación (7.38) aparte de la constante indeterminada A es precisamente la propuesta por Wien [c.f. Ec. (7.31)]. La estadística clásica falla también; si se toma en cuenta la naturaleza corpuscular de la radiación sólo predice el comportamiento para altas frecuencias. Más aún, en este límite la distribución de Planck se reduce a la ecuación (7.38) con $A = 1$. Pero recordemos que $A \equiv e^\alpha$ es el parámetro indeterminado que surge de la conservación del número de partículas $\sum_s n_s = N$. Así que si $A = 1$ o bien $\alpha = 0$ dicha condición es inexistente; el número de fotones n_0 se conserva.

En verdad la deducción correcta de la distribución de Planck tuvo que esperar 24 años y fué dada por el físico indio S.N. Bose, quien trató a los cuantos de luz como bosones independientes. Un macroestado posible para este sistema está dado por

$$W = \prod_s \frac{(g_s + n_s - 1)!}{(g_s - 1)! n_s!}$$

según la ecuación 5.13. Si ahora maximizamos W sujeto sólo a la restricción dada por la conservación de la energía i.e. hacemos $\delta \ln W = 0$ con $\delta E = \sum_s \delta n_s h \nu_s = 0$ obtenemos que

$$\ln \frac{g_s + n_s}{n_s} = \beta h \nu_s$$

como el lector puede verificar fácilmente. Entonces,

$$n_s = \frac{g_s}{e^{\beta h \nu_s} - 1}$$

y en el límite implicado en la ec. (7.38)

$$u_\nu(T) d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (7.36)$$

que es la deducción correcta de la distribución de Planck, los fotones son bosones cuyo número total n_0 es constante, i.e. $\mu = 0$.

Todo lo que resta en esta sección es calcular las funciones termodinámicas para la radiación del cuerpo negro. En efecto resolviendo el problema (11) obtenemos que

$$u(T) = \frac{4}{c} \sigma T^4 \quad (7.39)$$

donde

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k}{15c^2} \left(\frac{k}{hc} \right)^3$$

y como $pV = \frac{1}{3}U$,

$$p = \frac{1}{3}u = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{c} T^4 \quad (7.40)$$

Este resultado merece un comentario especial. La ecuación general $pV = 2/3U$ que dedujimos en el cap. 5 como un resultado válido para bosones o fermiones como partículas con masa m , *no* es válido para fotones cuya masa $m = 0$. La presión de la radiación electromagnética es $(1/3)u$ y dejamos al lector meditar sobre esta diferencia (Ver problema 15). Véase que la radiación electromagnética es un sistema con un solo grado de libertad luego todas las variables extensivas son proporcionales al volumen del recipiente que la contiene. Ahora como $\mu = 0$, $G = \mu N = 0$ y por lo tanto

$$U - TS + pV = 0$$

y por consiguiente,

$$S = \frac{1}{T}(U + pV) = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} VT^3$$

ó

$$s(T) = \frac{16}{3} \frac{\sigma}{c} T^3 \quad (7.41)$$

Solo hay una capacidad calorífica pues ni s ni u dependen de V y

$$C = T \frac{ds}{dT} = \frac{du}{dT} = 16 \frac{\sigma}{c} T^3 \quad (7.42)$$

De hecho,

$$H = U + pV = V \cdot \frac{4}{3}u$$

o sea

$$h = \frac{4}{3}u \quad (7.43)$$

y solo es función de T luego la simetría que existe en un sistema termodinámico usual entre U y V y H y p , aquí se pierde completamente. Claramente las ecs. (7.41) y (7.42) muestran consistencia con el principio de Nernst ya que s y $C \rightarrow 0$ si $T \rightarrow 0$. Para mayores detalles recomendamos al lector consultar la ref. (2) al final del capítulo.

7.3 Teoría de las propiedades del He^4 (Superfluididez)

Nuestra discusión sobre las propiedades termodinámicas de un gas formado por N bosones independientes terminó planteando una interrogante, a saber, si existe en la naturaleza algún sistema que tenga las características adecuadas para que, con algún grado de aproximación, exhiba estas propiedades. Puesto que este sistema debe ser un sistema formado por bosones y además ser un fluido, de

hecho, lo más aproximado a un gas ideal, de acuerdo con la fórmula para el parámetro de degeneración, ec. (5-32)

$$\zeta = \frac{1}{n} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}$$

esto ocurrirá si el sistema es muy denso, la temperatura a la cual permanece como líquido de ser lo menor posible y la masa también. Si en estas condiciones $\zeta \leq 1$ el sistema será degenerado. Los dos candidatos viables que pueden satisfacer estos requisitos son el H₂ y el He⁴. Pero el hidrógeno licúa a temperaturas relativamente altas ($T_s \sim 20.5$ K). En cambio el helio es un sistema que debido a las fuerzas intermoleculares atractivas relativamente débiles permanece siendo un gas a presión atmosférica hasta 5.2 K y su masa después de la del hidrógeno es la más pequeña en la naturaleza. El lector puede verificar fácilmente que, en efecto, a temperaturas ~ 5 K el helio es un sistema cuántico ($\zeta \ll 1$), su volumen molar $v^* = 27.6$ cm³/mol. De acuerdo a estos datos si el helio líquido sufriera una condensación de Bose, la temperatura de transición debería ocurrir a una temperatura $T_c \simeq 3.14$ K.

En efecto, de la ec. (7.6), si recordamos que $v^* = \frac{N_0}{n}$, donde N_0 es el número de Avogadro

$$T_c = \left(\frac{N_0}{2.612v^*} \right)^{2/3} \cdot \frac{h^2}{2\pi k M_{\text{He}}} N_0 = \frac{h^2}{2\pi k M_{\text{He}}} \frac{N_0^{5/3}}{(2.612v^*)^{2/3}} \simeq 3.14 \text{ K}$$

donde M_{He} es el peso molecular del Helio.

El comportamiento del He⁴ líquido por debajo de 5 K es todo un capítulo de la física teórica y experimental. La licuefacción del Helio fué lograda por H. Kammerlingh Onnes en Leiden en 1908 pero no fué sino hasta 1911 que se encontró que algo peculiar le sucedía al líquido ya que al enfriarlo por debajo de 2.2 K comenzaba a expandirse en lugar de contraerse, a diferencia del comportamiento de casi cualquier otra sustancia. En 1924 el mismo K. Onnes y un ayudante J. Boks encontraron que el coeficiente de expansión volumétrica tiene una discontinuidad muy parecida a la que exhibe C_V para el gas de Bose ideal y en 1928, K. Onnes y M. Wolfke al compararla con la transición de fase introdujeron la nomenclatura actual del helio I para designar a la fase normal y helio II a la fase debajo de 2.2 K sugiriendo la idea de que ésta última corresponde a una nueva forma alotrópica del helio. Finalmente en 1932 Keesom y Clusius mostraron que el calor específico del helio líquido a $T = 2.2$ K obedece a una curva cuya forma se asemeja al de una letra lambda griega (λ), (Fig.7.7) hoy llamada transición lambda que representa una discontinuidad mucho más aguda que la correspondiente a la que se observa para el gas de Bose (Fig.7.4). El diagrama $p - T$ del helio es un tanto singular (Ver Fig. 7.8).

Observamos primero, que a diferencia de un líquido ordinario, no tiene punto triple. En su lugar hay dos puntos triples unidos por la línea λ que separa al

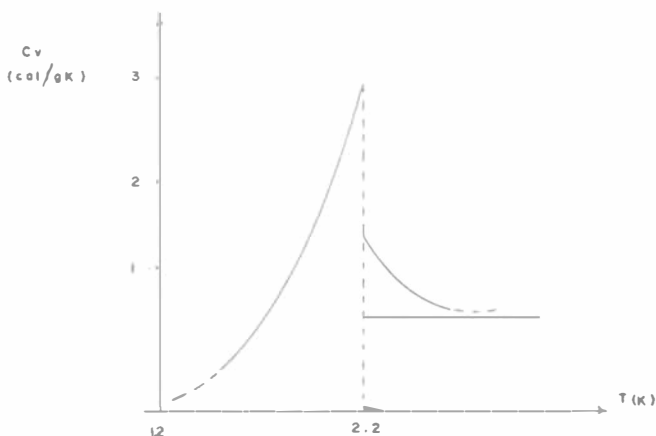


Figura 7.7 Calor específico del helio líquido a su presión de vapor

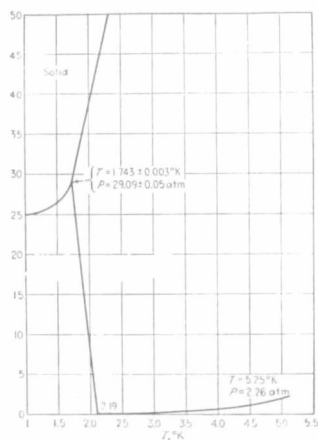


Figura 7.8 El helio tiene cuatro fases que se exhiben aquí en el plano $p - T$

He-I del He-II. Segundo, el líquido *no* solidifica a presiones ordinarias, la curva de fusión tiende a cero, con una pendiente horizontal como lo requiere el principio de Nernst, pero a una presión de 25 atm. Físicamente este hecho corresponde a la debilidad de las fuerzas atractivas, esto es, el helio a presiones bajas se comporta prácticamente como un sistema de esferas duras. A temperaturas menores que 1 K la curva de fusión $p_f(T)$ es prácticamente horizontal. De acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron esto implica que

$$\frac{dp_f}{dT} = \frac{S_{\text{liq}} - S_{\text{Sol}}}{V_{\text{liq}} - V_{\text{Sol}}} = 0$$

la entropía del líquido es igual a la del sólido. ¡A 1 K el He II satisface los requisitos impuestos por el principio de Nernst!; por lo menos al igual que el He

sólido a la misma temperatura. Esto implica que el líquido ya nada puede ganar respecto a su orden térmico solidificando a una temperatura menor. Tercero, la curva de fusión tiende rápidamente a su forma horizontal y justo en el punto donde el calor específico se torna anormalmente grande en la vecindad de la línea λ . Esto es porque al transcurrir el intervalo entre 2.2 K y 1 K donde se exhibe la anomalía λ , el helio líquido pierde toda su característica entrópica de desorden que posee en la fase líquida ordinaria.

A lo largo de la curva de fusión, de acuerdo con la primera ley, podemos escribir que

$$\begin{aligned}\Delta U &= T\Delta S - p_f\Delta V \\ &= T\left(\frac{dp_f}{dT} - \frac{p_f}{T}\right)\Delta V\end{aligned}\quad (7.44)$$

donde hemos hecho uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron. De esta ecuación es posible conocer ΔU si se conocen ΔV y la ecuación de la curva de fusión. En particular, la ec. (7.44) sugiere que si hay un punto sobre la curva de fusión al cual se puede trazar una tangente a partir del origen, ΔU justo debe cambiar de signo a la temperatura del punto de contacto. Para cualquier otra sustancia esto es imposible porque ordinariamente las curvas de sublimación o de fusión empiezan a $T = 0$ y son convexas hacia el eje de las T 's. Esto es U_{Sol} es siempre menor que U_{Liq} ó $T\Delta S > -p_f\Delta V$. El helio líquido es la única excepción, la tangente a partir del origen se muestra en la fig. (8) y es tangente a $p_f(T)$ a $T \simeq 1.70$ K una temperatura muy cercana a la que la línea λ interseca con la curva de fusión; $T \simeq 1.764$ (K). Esto implica que a $T < 1.7$ K el helio líquido II tiene una energía menor que el helio sólido y es por tanto la fase estable.

Como no hay calor de fusión para $T < 1$ K, $\frac{dp_f}{dT} = 0$ y esto implica que el líquido no puede solidificar isotérmicamente, sólo lo puede hacer por un proceso puramente mecánico. Aún a temperaturas finitas a las cuales el He II tiene una cierta entropía existe un proceso de transferencia muy peculiar por medio del cual el fluido puede escurrir a través de las ranuras más finas y capilares más angostos impasables para cualquier líquido normal. En este escurrimiento no se requiere la existencia de diferenciales de presión palpables y más aún, parece dejar a su entropía atrás. Esta propiedad de comportarse esencialmente como un fluido sin viscosidad le ha valido el mote de "superfluido". Las propiedades dinámicas de este superfluido están fuera del alcance de este libro pero el lector interesado podrá encontrar una exposición accesible de ellas en las refs. (3)-(7), citadas abajo.

La pregunta natural que surge de esta discusión es, finalmente ¿Cuál es la relación que existe entre estas propiedades tan extravagantes que exhibe el helio líquido He⁴ a bajas temperaturas y las propiedades de un gas ideal de bosones. La respuesta ni es simple ni tampoco definitiva. Hoy en día sabemos que la idea general de una condensación de Bose como la que exhibe el gas ideal es primordial en la explicación de las propiedades de los estados en y fuera de equilibrio del helio líquido. Sin embargo, a pesar de las brillantes y convincentes

ideas propuestas por Landau en 1941 y por Feynman en 1953 todavía no existe una deducción a partir de primeros principios, v.gr. de una función de partición de todo el esquema termodinámico expuesto en las páginas anteriores. Y en el caso de las propiedades dinámicas la teoría de los dos fluidos propuestos por Landau que describe satisfactoriamente la gran mayoría de las propiedades de “superfluidos” del He no ha podido justificarse a un nivel microscópico. La superfluididad del He⁴ sigue siendo fascinante pero difícil tema de investigación.

Referencias

1. E. Jahnke y K. Emde; Tables of Functions (with formulas and curves) (Dover Publications, New York, 4a. ed. 1945).
2. R.F. Rodríguez y L.S. García-Colín; The specific heat puzzle in black-body radiation, European Jour. of Phys. Vol. 10 (1989)p. 24.
3. F. London; Superfluids, Vol. II: Macroscopic Theory of Superfluid Helium (Dover Publications, Inc. New York, 1964).
4. J. Wilks; An introduction to Liquid Helium; (Oxford University Press Clarendon, Oxford, 1970).
5. J. Wilks; The properties of Liquid and Solid Helium (Oxford University Press Oxford, 3a. ed. 1981).
6. S. Putterman; Superfluid Hydrodynamics (North Holland Publ. Co. Amsterdam 1974).
7. L.S. García-Colín y R.F. Rodríguez; Líquidos Exóticos Colección Ciencia desde México No. 104 (Fondo de Cultura Económica, México, D.F.) (1992).

Problemas

1. Usar la ecuación (7.9b) para construir las curvas correspondientes a la distribución de bosones en el espacio momental para el caso fuertemente degenerado $T \ll T_c$, una temperatura ligeramente mayor a T_c y para $T \gg T_c$ ¿Cuál coincide con la distribución Maxwelliana?
2. Calcular la entropía de un gas de Bose fuertemente degenerado y comprobar:
 - Que se satisface el principio de Nernst; y
 - Que la ec. (7.11) es correcta.
3. Dar los pasos conducentes a la ec. (7.17).
4. Obtener, las ecs. (7.18), (7.19) y (7.20) del texto.

5. Calcular la temperatura a la cual la entropía de un gas de Bose difiere de la de un gas clásico en aproximadamente 10%.
6. Obtener la presión de un gas de Bose a temperatura constante para $V > V_C$ como función de V . Trazar un par de isotermas y comparar con la fig. 2.
7. Usar el resultado del problema 2 para calcular directamente el calor de transición en $T = T_c$. (Usar la ecuación de Clausius-Clapeyron).
8. Dar argumentos físicos para mostrar que la región a la izquierda de la línea de transición (fig.7.3) no tiene sentido físico.
9. Usar la distribución de Planck para deducir la ec. (7.30) y encontrar explícitamente el valor de la constante ¿Qué ocurre si (7.30) se intenta deducir con la ec. de Wien (7.31)?
10. Encontrar los límites de la ec. (7.36) para altas frecuencias ($h\nu/kT \gg 1$) y bajas frecuencias ($\frac{h\nu}{kT}$). Determinar así las constantes α y β de la ec. (7.31).
11. La constante de Stefan σ se define como $\sigma = \frac{1}{4}ac$ donde a está definida en el texto. Usar la distribución de Planck para calcular σ .
12. Mostrar que la distribución de modos normales en una cavidad conteniendo radiación electromagnética está dada por la ec. (7.37) [Ver refs. (2) y (3) del Cap. 1],
13. Probar la afirmación sobre la interpretación de la ec. (7.37) en el espacio μ .
14. En el lenguaje clásico ¿cuál es la distribución de fotones entre ν y $\nu + d\nu$ que están en equilibrio a una temperatura T ?

$$\text{Respuesta} := n(\nu) d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

15. Para partículas materiales de masa finita, $pV = \frac{2}{3}U$. En el caso de fotones tomadas como partículas de masa cero pero cuyo ímpetu es $p = \frac{h\nu}{c}$ mostrar usando argumentos simples que $p = \frac{1}{3}u$. Explicar físicamente la diferencia entre ambos casos.
16. Suponiendo que el sol emite ondas electromagnéticas de su superficie ($T \sim 10^6 K$) calcular la presión ejercida por dicha radiación. ¿Cómo se compara con la presión ejercida por un gas ideal (1 mol) encerrado en un volumen de 1 cm^3 ?
17. El artículo original de S.N. Bose se encuentra reproducido y comentado en el American Journal of Physics 44, 1056 (1976). Leer el artículo y discutirlo críticamente a la luz de la discusión de este capítulo.
18. Se comenta en la literatura que la fusión del He^4 (o solidificación) si ocurre en el cero absoluto debe ser un proceso adiabático del estado cuántico base ¿por qué? si es incorrecta la afirmación piense en cuál sería la versión correcta.

19. Encontrar la energía promedio de un fotón en una cavidad que se encuentra en equilibrio térmico a una temperatura T .
20. Mostrar que un gas ideal de Bose Einstein en dos dimensiones no exhibe el fenómeno de condensación.
21. El fotón obedece a la estadística de Bose-Einstein y por lo tanto podría aseverarse que un gas de fotones condensa. ¿Es correcta la afirmación? En caso afirmativo, calcular T_C .
22. Se afirma en la literatura que la densidad numérica $n = \frac{N}{V}$ de fotones es un cuerpo negro está dada por

$$n = 8\pi \left(\frac{kT}{hc} \right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2 dx}{e^x - 1}$$

el valor de la integral siendo 2.404. ¿es correcta esta afirmación? ¿Cuál es el significado de la ecuación para n ?

Capítulo 8

Sistemas formados por partículas independientes con estructura interna

8.1 Generalidades

En este capítulo nos dedicaremos a estudiar aquellos sistemas en los cuales, las moléculas si bien no interaccionan entre sí, tienen una estructura interna más o menos complicada. Los gases di y poliatómicos son ejemplos típicos de estos sistemas. Para ignorar las fuerzas intermoleculares debe satisfacerse que la distancia promedio entre las moléculas sea grande comparada con el alcance de dichas fuerzas, condición que se satisface en diluciones bajas i.e. a bajas densidades. Con excepción de gases como el H_2 , D_2 y HD el resto de los gases licúa a temperaturas suficientemente altas para manifestar efectos de degeneración cuántica (Tabla I):

Gas	Temperatura de licuefacción (K)
H_2	20.26
N_2	77.36
CO	81.16
Ar	84.46
Kr	110.26
NO	121.36
HBr	206.16
O_2	190.16
CO_2	194.66 (sublima)
NH_3	239.81
HCl	383.16

Así pues a temperaturas a las cuales estas sustancias son gases podemos usar la aproximación clásica para calcular sus funciones termodinámicas:

$$F = -kT \ln \frac{\mathfrak{z}^N}{N!}$$

Para calcular \mathfrak{z} vamos a introducir algunas simplificaciones. En primer lugar por un teorema bien conocido, válido en las mecánicas clásica y cuántica, la energía de una molécula siempre se puede descomponer en la energía traslacional del centro de masa, más la energía que proviene de sus grados de libertad internos.

Así

$$\epsilon_j = \epsilon^{(\text{trans.})} + \epsilon_j^{(\text{int.})}$$

donde j es un símbolo que representa *todos* los números cuánticos necesarios para especificar los estados correspondientes. Claramente,

$$\mathfrak{z} = \mathfrak{z}^{(\text{trans.})} \sum_j e^{-\beta \epsilon_j^{(\text{int.})}} = \mathfrak{z}^{\text{tr.}} \cdot \mathfrak{z}^{\text{int.}} \quad (8.1)$$

Como ya vimos si denotamos por μ la masa del centro de masa de la molécula,

$$\mathfrak{z}^{\text{tr.}} = V \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{3/2} \quad (8.2)$$

de manera que:

$$\begin{aligned} F &= -kT \ln \frac{(\mathfrak{z}^{\text{tr.}})^N \cdot (\mathfrak{z}^{\text{int.}})^N}{N!} \\ &= -kT \ln \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi\mu kT}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} - kT \ln (\mathfrak{z}^{\text{int.}})^N \end{aligned} \quad (8.3)$$

El primer término da lugar a las funciones termodinámicas para un gas monatómico ideal formado por moléculas de masa μ que no necesitamos repetir. El problema que ahora nos resta por examinar es cómo se calcula el segundo término,

$$F^{(\text{int.})} \equiv -NkT \ln \mathfrak{z}^{(\text{int.})} \quad (8.4)$$

Para el cálculo de $\mathfrak{z}^{\text{int.}}$ es necesario considerar *todos* los grados de libertad internos, esto es los rotacionales, vibracionales, electrónicos y nucleares. En general, estos no son rigurosamente independientes entre sí, hecho que complica notablemente la evaluación de $\mathfrak{z}^{(\text{int.})}$. Sin embargo, como una *primera aproximación* supondremos válida la hipótesis de separabilidad o independencia de dichos grados de libertad, lo cual implica que

$$\epsilon_j = \epsilon_j^{(\text{rot.})} + \epsilon_n^{(\text{vibr.})} + \epsilon_l^{(\text{el.})} + \epsilon_g^{(\text{nucl.})} + \dots \quad (8.5)$$

donde j es el número cuántico rotacional, n el vibracional, l el electrónico y g el nuclear. Introduciendo la ecuación (8.5) en (8.3) obtenemos de inmediato que

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}^{(\text{int.})} &= \sum_j e^{-\beta\epsilon_j} \cdot \sum_n e^{-\beta\epsilon_n} \cdot \sum_l e^{-\beta\epsilon_l} \cdot \sum_g e^{-\beta\epsilon_g} \\ &= \mathcal{Z}^{(\text{rot.})} \cdot \mathcal{Z}^{(\text{vib.})} \cdot \mathcal{Z}^{(\text{elec.})} \cdot \mathcal{Z}^{(\text{nucl.})} \dots \end{aligned}$$

y por consiguiente,

$$\begin{aligned} F^{(\text{int})} &= F^{(\text{rot})} + F^{(\text{vibr})} + F^{(\text{elec})} + F^{(\text{mol})} + \dots \\ &= -NkT \{ \ln \mathcal{Z}^{(\text{rot.})} + \ln \mathcal{Z}^{(\text{vib.})} + \ln \mathcal{Z}^{(\text{elec.})} + \ln \mathcal{Z}^{(\text{nucl.})} + \dots \} \end{aligned} \quad (8.6)$$

que es una expresión relativamente más fácil de evaluar.

Sin embargo, antes de entrar al cálculo de cada una de las contribuciones que aparecen en la ecuación (8.6) conviene hacer notar que aún para el caso del gas monatómico ideal, cometimos una omisión al no considerar las contribuciones electrónica y nuclear. Veamos someramente en qué consisten dichas contribuciones.

La contribución electrónica está descrita en términos de \mathbf{L} el momento angular orbital y el espín electrónico \mathbf{S} . Sus definiciones son¹,

$$\begin{aligned} |\mathbf{L}| &= \sqrt{l(l+1)}\hbar & l &= 0, 1, 2, \dots \\ |\mathbf{S}| &= \sqrt{s(s+1)}\hbar & s &: \text{entero o semientero.} \end{aligned}$$

Si el espín $s = 0$, el momento angular total $\mathbf{J} = \mathbf{L}$ y $l = j$ en cuyo caso los estados electrónicos son singuletes: $^1S, ^1P, ^1D, \dots$ para $j = l = 0, 1, \dots$, etc. Los pesos estadísticos asociados a dichos niveles serán:

$$\omega^{el} = 2j + 1 = 2l + 1$$

Si $s \neq 0$ entonces $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ (acoplamiento espín-orbita) tal que \mathbf{L} y \mathbf{S} precesionan alrededor de \mathbf{J} , el ángulo formado entre ellos siendo tal que j es entero si l y s lo son, o semi-entero si s es semi-entero. Así, si $s = 1/2$, j sólo puede tomar dos valores $j = 3/2$ y $j = 1/2$, una situación que produce un doblete y que de acuerdo con el valor de l , dará estados $^2S, ^2P, \dots$, etc.

Para situaciones más complicadas, el comportamiento de los estados puede predecirse aunque rara vez es necesario. En efecto, para las especies que pueden existir como átomos libres, la energía de excitación requerida para pasar del

¹(Ver ref. (1) y (2) al final del Capítulo)

estado base al estado electrónico varía entre 4 y 20 e.v. en tanto que kT en estas unidades es igual a $8.6 \times 10^{-5}T$. Así pues,

$$\frac{\epsilon_1}{kT} = \frac{20}{8.6T} \times 10^5 \approx \frac{2 \times 10^5}{T}$$

en el mejor de los casos, lo cual requiere de temperaturas del orden de 10^4 grados, por lo menos, para excitar el estado base. En estas circunstancias,

$$z^{(el.)} = \omega_0 e^{-\epsilon_0/kT} + \omega_1 e^{-\epsilon_1/kT} + \dots \quad (8.7)$$

puede reemplazarse por su primer término. En efecto si usamos el resultado de que $\epsilon_1/kT \ll 1$, entonces tenemos que:

$$z^{(elec.)} = \omega_0 e^{-\beta\epsilon_0} = \omega_0 \quad (8.8a)$$

si por convención $\epsilon_0 = 0$, ω_0 siendo la degeneración de dicho estado cuyo valor es la unidad para gases inertes. Como veremos más adelante, en el caso de gases di y poliatómicos existen excepciones notables a esta regla que contribuyen a las propiedades termodinámicas del sistema.

La contribución proveniente de los nucleones en el núcleo es trivial de obtener. Aquí a temperaturas alcanzables en un laboratorio, la contribución es también constante. En efecto $\Delta\epsilon_{nucl.} \sim 10^6$ e.v. de manera que $\Delta\epsilon_{nucl.} \sim kT$ cuando $T \sim 10^{10}$ que es solamente de interés en problemas astrofísicos. Así pues,

$$z^{(nucl.)} = g^{(nucl.)} \quad (8.8b)$$

donde $g = 2I+1$ siendo I es espín nuclear. Así pues, para moléculas monatómicas

$$F = -NkT \ln V - \frac{3NkT}{2} \ln T - NkT \ln \frac{(2\pi mk)^{3/2}}{N!h^3} \omega_0^{(elec.)} g^{(n)} \quad (8.9)$$

y por consiguiente solamente la entropía del sistema es afectada en una constante al tomar en cuenta estas contribuciones.

En las secciones subsecuentes abordaremos el problema del cálculo de $z^{(int.)}$ para moléculas diatómicas primero y poliatómicas después, siempre suponiendo válida la aproximación descrita en la página 118. Al lector interesado en extender este tratamiento al caso más complejo de interacciones entre los diferentes grados de libertad se le recomienda consultar la literatura, en particular la referencia (4).

8.2 Gases Diatómicos

Además de la energía de translación del centro de masa ya discutida en el párrafo anterior, una molécula diatómica posee movimientos de rotación, de vibración

y electrónicos. La contribución nuclear de nuevo obedece a la limitación expresada al finalizar la sección anterior de manera que no nos preocuparemos por ella. Como *modelo* de una molécula diatómica consideraremos a dos átomos, diferentes si la molécula es heteronuclear o idénticos si es homonuclear, separados una distancia r_0 . Si la molécula es casi rígida los átomos podrán girar alrededor del centro de masa, como un cuerpo rígido y vibrar a lo largo de la línea que les separa en una primera aproximación, como un oscilador armónico lineal. Así, r_0 no es más que la separación interatómica que corresponde a un mínimo de la energía potencial existente entre ambos átomos. Nosotros vamos a suponer que ambos grados de libertad, rotacionales y vibracionales son independientes, i.e. la frecuencia de vibración es insensible al efecto de las rotaciones y solamente aparecerá a temperaturas relativamente altas. Desde luego, habrá una contribución electrónica a la energía interna de la molécula pero tal como lo indicamos en la sección anterior solamente algunos casos aislados como el NO presentan transiciones entre niveles electrónicos a temperaturas alcanzables en el laboratorio, los cuales discutiremos al final de esta sección. Así pues, para una molécula diatómica,

$$\epsilon^{\text{int}} = \epsilon^{\text{rot}} + \epsilon^{\text{vibr}} + \epsilon^{\text{el}}$$

y abordaremos, por separado cada una de estas contribuciones.

a. Contribución rotacional: De acuerdo con lo expuesto arriba, los niveles de energía rotacionales corresponden a los del rotor rígido con un eje de simetría pasando por el centro de masa. Este sistema tiene los grados de libertad que corresponden a las coordenadas necesarias para describir la orientación del sistema en el espacio, los ángulos θ y ϕ (Ver fig. 8.1).

Los impulsos conjugados a estas coordenadas están dadas por p_θ y p_ϕ , donde (Ver apéndice III)

$$p_\theta = I\dot{\theta} \qquad p_\phi = I \sin^2 \theta \dot{\phi}$$

y la energía de la molécula

$$\epsilon^{\text{rot}} = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{p_\phi^2}{\sin^2 \theta} \right) \quad (8.10)$$

donde

$$I = \mu r_0^2 \quad (8.11)$$

es el momento de inercia respecto al eje que pasa por el centro de masa con μ , la masa reducida

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \quad (8.11a)$$

siendo m_A y m_B las masas de los átomos A y B , respectivamente.

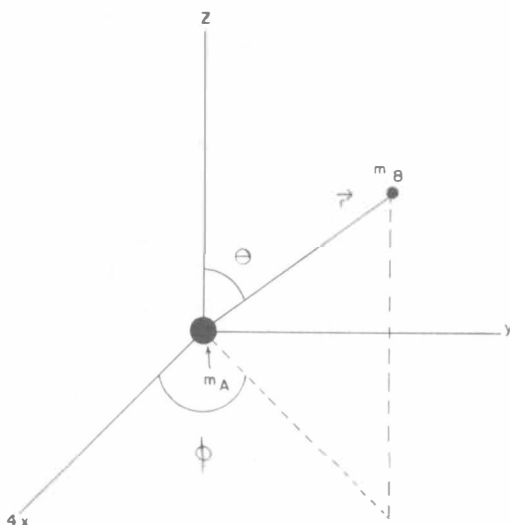


Figura 8.1 Molécula diatómica AB considerada como un rotor rígido

La ecuación de Schroedinger del sistema es

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{2I}{\hbar^2} \epsilon \psi = 0 \quad (8.12)$$

cuyas funciones propias son los armónicos esféricos $Y_{j,m}(\theta, \phi)$ de orden j y los valores propios

$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad (j = 0, 1, 2, \dots) \quad (8.13)$$

donde la degeneración del j -ésimo nivel es de $2j + 1$. Es importante hacer notar que el otro número cuántico m , teóricamente necesario para describir las funciones propias del sistema, no aparece en la energía del sistema debido a que se está considerando que no hay campo externo; su presencia permitirá remover esta degeneración espacial. La función de partición rotacional está dada entonces por

$$z_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\frac{\hbar^2}{2IkT} j(j+1)} \quad (8.14)$$

cuya evaluación no puede realizarse en forma exacta. A modo de comprender mejor las aproximaciones que introduciremos para calcularla, vamos a definir una cantidad Θ_r con dimensiones de temperatura a través de la expresión

$$\Theta_r \equiv \frac{\hbar^2}{2Ik} \quad (8.15)$$

llamada "temperatura rotacional" y que como vemos es característica de cada molécula pues contiene el momento de inercia I . Sustituyendo (8.15) en (8.14) obtenemos que

$$j_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\Theta_r j(j+1)/T} \quad (8.16)$$

Para temperaturas altas, v.gr., si $T \gg \Theta_r$, podemos reemplazar la suma por una integral haciendo $j(j+1) = x$ y por lo tanto $dx = 2j+1$. Este caso corresponde a estados de la molécula en los cuales los niveles están muy próximos entre sí y por el principio de correspondencia, nos conduce al límite clásico. Entonces,

$$j_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = \int_0^{\infty} e^{-(\Theta_r/T)x} dx = \frac{T}{\Theta_r} \quad (8.17)$$

que es la expresión clásica, con excepción del factor $\frac{1}{\sigma}$ que discutiremos más adelante (ver problema 1).

Para temperaturas intermedias, i.e., $T \geq \Theta_r$ la evaluación de (8.16) puede realizarse usando un método aproximado que hace uso de la fórmula de Euler-Maclaurin. Si $f(n)$ es una función sumada sobre índices enteros n , y tanto ella como sus derivadas se anulan en el infinito, la suma converge y su valor está dado por

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \dots \quad (8.18)$$

Haciendo $f(x) = (2x+1)e^{-\Theta_r x(x+1)/T}$ es fácil ver que la integral que aparece en el miembro derecho de la ecuación (8.18) es precisamente la que calculamos en el caso clásico. También, $f(0) = 1$, $f'(0) = (2 - \Theta_r/T)$, etc. Sustituyendo estos valores en (8.18) y tomando términos hasta orden T^{-2} tenemos que para $\frac{\Theta_r}{T} < 1$

$$j_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{\Theta_r}{3T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^3 \right\} \quad (8.19)$$

Finalmente para temperaturas bajas $T \ll \Theta_r$ el cálculo de $j_{\text{molec}}^{(\text{rot})}$ puede realizarse tomando unos cuantos términos de la suma que aparece en (8.16) (Ver problema 2).

La contribución rotacional a las propiedades termodinámicas de un gas diatómico ideal ahora puede calcularse usando las ecuaciones (8.5) y (8.6). Así obtenemos que

$$F^{(\text{rot})} = -NkT \ln j_{\text{molec}}^{(\text{rot})}$$

Para temperaturas altas,

$$F^{(\text{rot})} = -NkT \ln \frac{T}{\Theta_r}$$

$$U^{(\text{rot})} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F^{(\text{rot})}}{T} \right) \right]_V = NkT \quad (8.20)$$

y por lo tanto,

$$C_V^{(\text{rot})} = Nk \quad (8.21)$$

consistente con el principio de equipartición de la energía.

Para temperaturas intermedias usando la aproximación $\ln(1+x) \simeq x - \frac{1}{2}x^2 + \dots$ tenemos que:

$$F^{(\text{rot})} = -NkT \left\{ \ln \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{90} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\} \quad (8.22)$$

y por lo tanto,

$$U^{(\text{rot})} = NkT \left\{ 1 - \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} - \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\} \quad (8.23)$$

y

$$C_V^{(\text{rot})} = Nk \left\{ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + O(T^{-3}) \right\} \quad (8.24)$$

Para temperaturas bajas se obtiene, según el resultado del problema 2 que

$$C_V^{(\text{rot})} = 12Nk \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} \left(1 - 6e^{-2\frac{\Theta_r}{T}} + \dots \right) \quad (8.25)$$

implicando que $C_V^{(\text{rot})} \rightarrow 0$ exponencialmente. La gráfica de $C_V^{(\text{rot})}/R$, para un mol de gas se muestra en la figura 8.2, la cual exhibe un máximo un tanto curioso, cuyo origen discutiremos después.

Los resultados hasta aquí deducidos son igualmente válidos para moléculas homonucleares como heteronucleares. Sin embargo, una comparación con los resultados experimentales muestra que esto no es cierto. Hasta temperaturas razonablemente moderadas, $T \sim 800^\circ\text{K}$ donde los grados de libertad vibracionales y electrónicos no están excitados, la teoría predice que todos los gases diatómicos tienen una capacidad calorífica como la mostrada en la figura 8.3, el valor de $5/2$ para C_V se debe a que para temperaturas mayores que Θ_r , la contribución rotacional es Nk y por lo tanto

$$C_V = C_V^{(\text{trans})} + C_V^{(\text{rot})} = \frac{5}{2}Nk$$

Comparando, se encuentra que la teoría y el experimento no concuerdan para todos los gases. En efecto, a partir de los datos de los espectros de absorción rotacionales de las diferentes moléculas diatómicas se pueden calcular los valores de Θ_r para varios gases. Los resultados están tabulados en la tabla II. De aquí

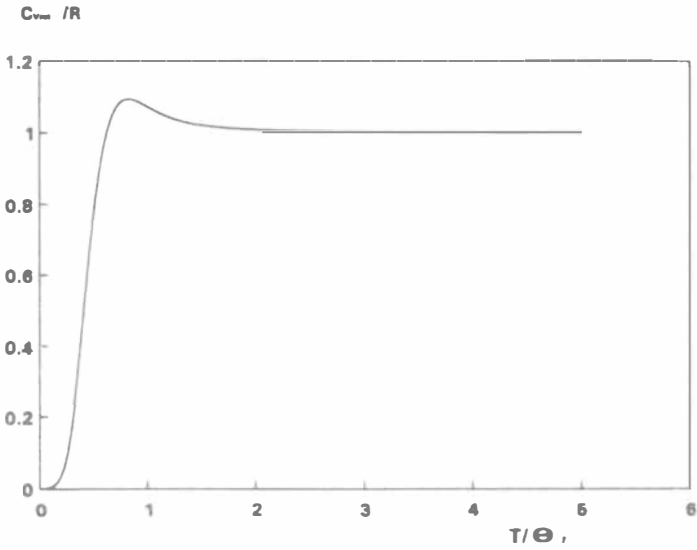


Figura 8.2 Contribución rotacional al calor específico para un gas diatómico ideal según ecuación (8.16)

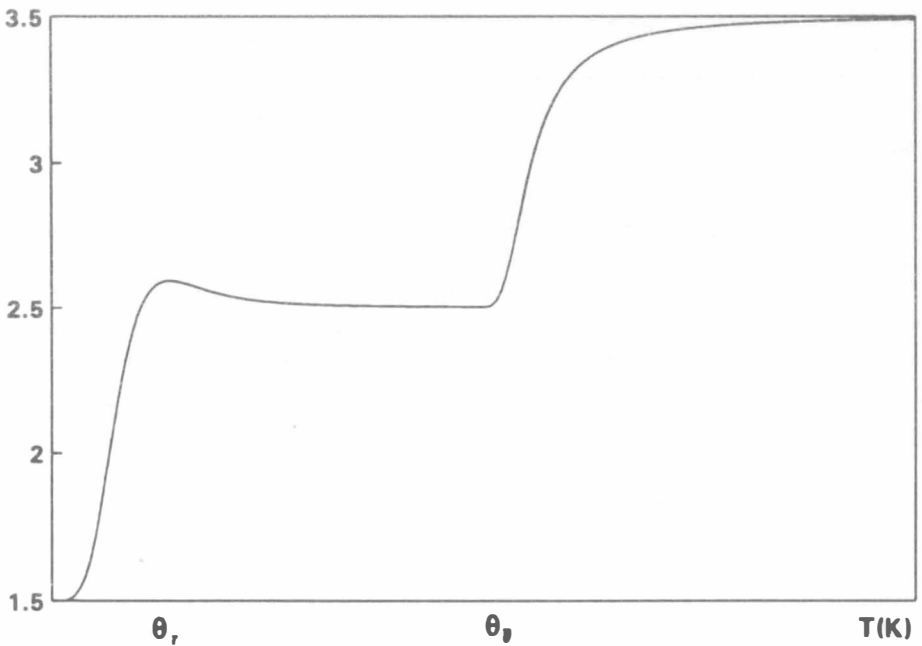


Figura 8.3 Calor específico translacional y rotacional para un gas diatómico ideal

concluimos que solamente para el H_2 , D_2 y HD es posible observar los efectos de la excitación de los grados de libertad rotacionales. Para los otros gases Θ_r es tan baja que ya a las temperaturas para las cuales el sistema se encuentra en fase gaseosa, estos están totalmente excitados

Tabla II

Gas	$\Theta_r, ^\circ K$	$\Theta_v \times 10^{-3} ^\circ K$
H_2	85.4	6.210
HD	64.1	5.300
D_2	42.7	4.300
HCl	15.2	4.140
HBr	12.1	3.700
HI	9.0	3.200
CO	2.77	3.070
N_2	2.86	3.340
NO	2.42	2.690
O_2	2.07	2.230
Cl_2	0.346	0.810
Br_2	0.116	0.410
I_2	0.054	0.310

Por otra parte los resultados experimentales observados para el HD si concuerdan con las curvas mostradas en las figuras 8.2 y 8.3. Sin embargo, para el H_2 esto no es así. En efecto, las curvas teórica y experimental están mostradas en la figura 8.4. Un efecto similar se observa en el D_2 , y de hecho sería observable en cualquier molécula homonuclear que tuviese una Θ_r suficientemente grande que permitiese exhibir la excitación de sus grados de libertad rotacionales.

Esta discrepancia entre la teoría y el experimento está intimamente relacionada con la aparición del factor de simetría σ en la función de partición clásica y que $n\sigma$ aparece en el límite clásico de la función de partición rotacional cuántica. Esto es, al calcular $j^{(rot)}$ no hemos tomado en cuenta para nada la simetría de la molécula y la forma en que esta se refleja en su función de ondas total.

A modo de resolver esta discrepancia vamos a recordar un poco la definición de nuestro sistema. Estamos considerando que una molécula diatómica puede concebirse como dos núcleos cada uno rodeado de su nube electrónica separados una distancia r_0 y sin considerar interacciones entre los distintos grados de libertad. Como además los núcleos están en su estado base, la única influencia de la estructura nuclear en la función de partición será a través del espín nuclear, esto es, en ausencia de un campo externo cada núcleo contribuirá a la función de partición con un peso estadístico g nuclear. Explícitamente, consideremos una molécula heteronuclear AB . Supongamos que el núcleo A tiene un espín I_A y el núcleo B un espín I_B . Entonces, el estado base del primero tiene $g_A^{(nucl)}$ funciones de onda correspondientes a otras tantas orientaciones y el segundo tiene

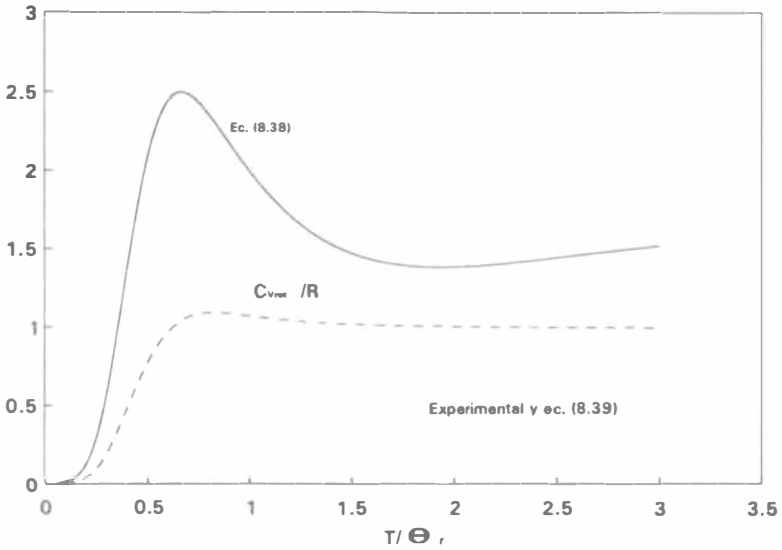


Figura 8.4 $C_V^{(rot)}$ para el H_2 . Curvas derivadas de la teoría y la obtenida del experimento. La conclusión es evidente.

$g_B^{(nucl)}$ funciones de onda. Claramente

$$g_A^{nucl} = 2I_A + 1 \quad g_B^{(nucl)} = 2I_B + 1$$

Para cada orientación $g_A^{(n)}$ habrá una función $\psi(A)$ que depende de las coordenadas del núcleo A , luego tenemos un conjunto de funciones

$$\psi_1(A), \psi_2(A), \dots, \psi_{g_A}(A)$$

y otras tantas

$$\psi'_1(B), \psi'_2(B), \dots, \psi'_{g_B}(B)$$

correspondientes a las posibles orientaciones del núcleo B . Así, los estados nucleares posibles estarán formados por productos $\psi_j(A)\psi'_k(B)$ y la degeneración de este estado será $g_A^{(n)} g_B^{(n)}$. Entonces

$$g_{heteronuclear}^{(nucl.)} = g_A^{(n)} g_B^{(n)} \tag{8.26}$$

Para moléculas homonucleares la situación es un tanto más complicada pues $g_A^{(n)} = g_B^{(n)} = g$ y hay g^2 funciones de onda posibles para describir el estado base de la molécula. Estas g^2 funciones de onda se dividen en dos clases, simétricas en las coordenadas nucleares y las antisimétricas en dichas coordenadas. En este caso, los productos $\psi_j(A)\psi_k(B)$ también representan funciones simétricas pues intercambiando A y B , que en este caso son idénticos, no cambia el signo.

Claramente hay $g^{(n)}$ funciones de este tipo. Para obtener las otras usamos las combinaciones

$$\psi_i(A)\psi_j(B) + \psi_j(A)\psi_i(B) \quad (i \text{ y } j \text{ denotan los posibles valores de los espines}).$$

simétricas en las coordenadas nucleares de las cuales hay $\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} - 1)$, en total tendremos

$$\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} - 1) + g^{(n)} = \frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} + 1)$$

funciones de onda simétricas.

Finalmente hay $\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} - 1)$ funciones de onda antisimétricas dadas por combinaciones del tipo

$$\psi_i(A)\psi_j(B) - \psi_i(B)\psi_j(A)$$

sumando en total $[g^{(n)}]^2$

Vamos ahora a considerar las propiedades de simetría de la función de onda total de la molécula incluyendo las contribuciones translacional, electrónica, vibracional y rotacional

$$\psi_T = \psi^{(trans)}\psi^{(elec)}\psi^{(vibr)}\psi^{(rot)}\psi^{(nucl)}$$

Para ello recordemos que la mecánica cuántica establece que la función de onda total debe ser antisimétrica para núcleos de número de masa impar y simétrica si el número de masa es par. Por lo que a $\psi^{(trans)}$ respecta, es independiente de las posiciones de los núcleos y por lo tanto es simétrica. Si nos limitamos a considerar moléculas en su estado base electrónico y vibracional, esto es, suponemos que las temperaturas consideradas son suficientemente bajas para no excitar estos niveles, las propiedades de simetría de las funciones de onda estarán determinadas por las simetrías del producto $\psi^{(rot)}\psi^{(nucl)}$. Las funciones de onda rotacionales, son armónicos esféricos de orden $2j + 1$, serán simétricas aquellas para las cuales $j = 0, 2, 4, 6, \dots$ y antisimétricas aquellas para las cuales $j = 1, 3, 5, \dots$

Entonces, para una molécula homonuclear, si los núcleos tienen número de masa impar ψ_T es antisimétrica luego $\psi^{(rot)}$ simétrica implica que $\psi^{(nucl)}$ tiene que ser una de las $\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} - 1)$ combinaciones antisimétricas en tanto que si $\psi^{(rot)}$ es antisimétrica (j impar), $\psi^{(nucl)}$ deberá tomarse de una de las $\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} + 1)$ combinaciones simétricas. Esto implica que los estados rotacionales con j par estarán multiplicados por un factor adicional de $\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} - 1)$ y los que tienen j impar por un factor de $\frac{1}{2}g^{(n)}(g^{(n)} + 1)$.

Si los núcleos tienen número de masa par ψ_T es simétrica y habrá que combinar funciones de onda rotacionales simétricas con funciones de onda nucleares simétricas o bien antisimétricas ambas. En este caso los estados rotacionales con

j par y con j impar estarán multiplicados por factores en la forma inversa al caso anterior. Así pues las funciones de partición rotacionales modifican su valor con respecto a la ecuación (8.16) en la forma siguiente:

Moléculas heteronucleares

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = g_{AGB} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-\Theta_r j(j+1)/T} \quad (8.27a)$$

Moléculas homonucleares, número de masa impar:

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = \frac{1}{2} g(g-1) \sum_{j=0,2,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} + \frac{1}{2} g(g+1) \sum_{j=1,3,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} \quad (8.27b)$$

Moléculas homonucleares, número de masa par:

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = \frac{1}{2} g(g-1) \sum_{j=1,3,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} + \frac{1}{2} g(g+1) \sum_{j=2,4,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} \quad (8.27c)$$

A temperaturas ordinarias, $T \gg \Theta_r$ (inclusive bajas si excluimos al H_2 y el D_2) estas expresiones se reducen notablemente. En efecto ,

$$\begin{aligned} \sum_{j=0,2,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} &= \sum_{j=1,3,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} \\ &= \frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T} \end{aligned} \quad (8.28)$$

Usando la ecuación (8.28) vemos que a temperaturas altas, las ecuaciones (8.27) se reducen a las expresiones siguientes.

Moléculas heteronucleares:

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = g_{AGB} \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} \quad (8.29a)$$

Moléculas homonucleares

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = \frac{1}{2} g^2 \sum_{i=0}^{\infty} (2i+1) e^{-i(i+1)\frac{\Theta_r}{T}} \quad (8.29b)$$

y por lo tanto la ecuación (8.19) toma la forma final

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{\Theta_r}{3T} + \frac{1}{15} \left(\frac{\Theta_r}{T} \right)^2 + \dots \right\} \frac{g_{AGB}}{\sigma} \quad (8.30)$$

donde $\sigma = 1$ para moléculas heteronucleares y $\sigma = 2$ para moléculas homonucleares recuperando así el factor de simetría de la estadística clásica, esto es

$$\mathfrak{z}_{mol}^{(rot)} = \frac{T}{\Theta_r} \frac{g_A g_B}{\sigma} \quad (8.31)$$

y si el núcleo tiene espín cero (caso clásico) $g_A = g_B = 1$ tenemos el resultado del problema 1, o sea, el resultado clásico.

Es importante hacer notar que los resultados arriba obtenidos, válidos para el estado base vibracional son aplicables a cualquier otro estado vibracional con una ψ simétrica. Si la ψ del estado vibracional es antisimétrica, y la molécula homonuclear, las funciones propias para el estado rotacional y nucleares tendrán que combinarse de manera opuesta a la aquí obtenida. Entonces, los factores $\frac{1}{2}g(g-1)$ y $\frac{1}{2}g(g+1)$ deberán intercambiarse en la función de partición rotacional, sin embargo, en el límite clásico la ecuación (8.30) seguirá siendo válida.

Conviene en este punto resumir todos los resultados hasta aquí obtenidos para moléculas diatómicas (excluyendo H_2 , D_2 y HD), incluyendo las contribuciones translacional, rotacional, electrónica y nuclear. Si llamamos ω_0 a la degeneración del estado base electrónico tenemos que:

$$\mathfrak{z}_{molec}(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V \omega_0 \frac{T}{\Theta_r} \left\{ 1 + \frac{\Theta_r}{3T} + \dots \right\} \frac{g_A g_B}{\sigma} \quad (8.32)$$

Usando la aproximación de Stirling para $\ln N!$, la función de Helmholtz F está dada por:

$$F = -kT \ln \frac{(\mathfrak{z}_{molec})^N}{N!} = -NkT \ln \mathfrak{z}_{molec} + NkT(\ln N - 1)$$

la cual, después de sustituir el valor de \mathfrak{z}_{molec} dada por (8.32) se reduce a:

$$F = NkT \left\{ \ln \frac{N}{V} - 1 \right\} - \frac{5}{2} NkT \ln T - NkT \ln \left\{ \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\Theta_r} \omega_0 \frac{g_A g_B}{\sigma} \right\} \quad (8.33)$$

La energía interna está dada por

$$U = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V, N} = \frac{5}{2} NkT \quad (8.34)$$

y la ecuación de estado

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \frac{NkT}{V} \text{ o bien} \quad (8.35)$$

$$pV = NkT$$

la ecuación del gas ideal.

También, obtenemos los resultados esperados para las capacidades caloríficas, a saber,

$$C_V = \frac{5}{2}Nk, \quad C_P = \frac{7}{2}Nk, \quad \frac{C_P}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.4 \quad (8.36)$$

que concuerdan con los resultados experimentales a temperaturas ordinarias ($T \sim 300$). Las ecuaciones (8.33), (8.34) y (8.35) son válidas solamente si $T \gg \Theta_r$. Cuando esto no ocurre es necesario tomar en cuenta las correcciones proporcionadas por la función de partición rotacional. Los resultados los dejamos como un ejercicio para el lector (problemas 8.4 y 8.5).

Una vez esclarecido el problema de la simetría nuclear en una molécula diatómica, regresamos a la discrepancia observada entre los resultados teórico-experimentales para el H_2 y el D_2 . Como en este caso a bajas temperaturas $T < \Theta_r$ estos sistemas se encuentran en su fase gaseosa, tenemos que recurrir a expresiones completas para la función de partición rotacional y con ellos calcular $C_V^{(rot)}$.

En el caso del hidrógeno, $I = 1/2$, el espín del protón, por lo tanto $g = 2$ y ψ_T es antisimétrica. Por otra parte, una molécula podrá tener un espín total de 0, correspondiente a dos espines antiparalelos, llamada *parahidrógeno* o bien los dos espines paralelos con espín total de uno, *orto-hidrógeno*. Así, para el espín total de la molécula $g_{H_2} = 2I + 1$ tenemos que $g_{O-H_2} = 3$ y $g_{P-H_2} = 1$.

Por otra parte como $g = 2$ el peso estadístico 3 proviene de el término $\frac{1}{2}g(g+1)$ que corresponde a una función de onda nuclear simétrica, en tanto que el peso estadístico 1 corresponde al término $\frac{1}{2}g(g-1)$ y a una función nuclear antisimétrica.

De acuerdo con la ecuación (8.27b) la función de partición rotacional para el H_2 sería

$$j_{mol}^{(rot)} = 1 \sum_{j(par)} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} + 3 \sum_{j(impar)} (2j+1)e^{-j(j+1)\frac{\Theta_r}{T}} \quad (8.37)$$

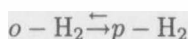
Si calculamos ahora

$$C_V^{(rot)} = C_V^{(para)} + 3C_V^{(orto)} \quad (8.38)$$

el resultado que se obtiene discrepa totalmente del experimento (Fig. 8.4). Este resultado dió lugar a una paradoja que fue resuelta por Dennison en (1928). Es interesante hacer notar que en principio la ecuación (8.37) estaba, aparentemente, de acuerdo con los resultados obtenidos apartir del espectro ultravioleta del H_2 (Hori), a saber, las líneas que corresponden a transiciones entre estados antisimétricos son tres veces más intensas que aquellos que corresponden a estados descritos por funciones de onda simétricas. Recordemos que el espectro de

bandas rotacional está en el ultravioleta y por lo tanto ψ_a^{rot} está multiplicada por un factor de 3. Sin embargo hay otro dato importante y es que la ecuación (8.37) presupone que entre el orto-hidrógeno y el para-hidrógeno existe un equilibrio completo y por lo tanto puede haber un intercambio libre entre ambos tipos de moléculas a cualquier temperatura. Esto está en contradicción con el experimento, las líneas del espectro correspondientes a transiciones entre estados orto-para no sólo son muy raras sino inexistentes, indicando que el evento (spin flip) es en efecto poco común.

Consideremos en efecto la conversión orto-para de acuerdo con la reacción



Entonces, en equilibrio las concentraciones relativas están dadas por (de acuerdo con (8.37))

$$\frac{o - \text{H}_2}{p - \text{H}_2} = \frac{3 \sum_{j=1,3,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T}}{\sum_{j=0,2,\dots} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta_r/T}} \xrightarrow{T \gg \Theta_r} \frac{3}{1}$$

a temperaturas altas ($\sim 300 \text{ K}$) la razón entre orto y para hidrógeno es en efecto de 3 a 1 de acuerdo con los resultados espectrales citados. A $T \sim 0 \text{ K}$ todo el hidrógeno está en su forma para, la conversión a orto siendo, de acuerdo con la rareza del evento inversión en el espín, es un proceso sumamente lento. Esto condujo a Dennison a suponer que a una temperatura dada, el hidrógeno se comporta como una *mezcla* de dos gases independientes en las proporciones de 3 a 1 y por lo tanto en una mol de gas $3/4$ partes consisten de moléculas orto y $1/4$ de moléculas para. Así pues,

$$\mathfrak{z}_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = \frac{3}{4} \mathfrak{z}_{O-\text{H}_2}^{(\text{rot})} + \frac{1}{4} \mathfrak{z}_{p-\text{H}_2}^{(\text{rot})}$$

y de acuerdo con esta ecuación

$$C_V^{(\text{rot})} = \frac{3}{4} C_V^{O-\text{H}_2} + \frac{1}{4} C_V^{p-\text{H}_2} \quad (8.39)$$

Los resultados teóricos obtenidos para $C_V^{(\text{rot})}$ calculados con (8.39) concuerdan muy bien con los experimentales probando así la hipótesis de Dennison. Una confirmación adicional a esta teoría fué obtenida en 1929 por Bonhoeffer y Har-teck los cuales, mediante el uso de carbón activado como catalizador pudieron preparar una mezcla de orto y para hidrógeno en proporciones arbitrarias x y $1-x$ correspondientes a una temperatura dada. La presencia del catalizador, debido a la lentitud de la conversión permite que dichas proporciones se mantengan inalteradas un tiempo largo. Mediciones del calor específico de estas mezclas por Clausius, Eucken y Hiller mostraron que concordaban satisfactoriamente con la expresión teórica:

$$C_V^{(\text{rot})} = x C_V^{O-\text{H}_2} + (1-x) C_V^{p-\text{H}_2} \quad (8.40)$$

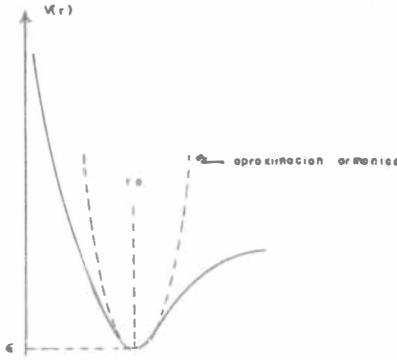


Figura 8.5 Potencial interatómico de una molécula diatómica, ϵ es la energía de la configuración más estable y r_0 la distancia correspondiente

8.3 Contribución vibracional

La energía potencial entre los átomos de una molécula diatómica puede representarse, cualitativamente, por una curva como la mostrada en la figura 8.5. Para distancias r no muy grandes comparadas con la distancia de mayor estabilidad, podemos calcular la energía potencial haciendo un desarrollo de Taylor de la función $V(r)$ alrededor de $V(r_0)$ así obtenemos

$$V(r) = V(r_0) + (r - r_0) \left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_0} + \frac{1}{2} (r - r_0)^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_0} + \dots$$

donde, $\left(\frac{\partial V}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 0$

Entonces,

$$V(r) = \text{const} + \frac{1}{2} k (r - r_0)^2 + \dots$$

En primera aproximación podemos despreciar todos los términos de orden superior a $(r - r_0)^2$ y tenemos efectivamente un potencial correspondiente a un oscilador armónico como lo muestra la curva punteada en la figura 8.5. (una parábola). La ecuación que describe el movimiento de los átomos en este potencial es bien conocida en la mecánica cuántica, a saber,

$$\frac{d^2 \psi}{dr^2} + (a - b^2 r^2) \psi = 0 \quad (8.41)$$

donde

$$a = \frac{2\mu\epsilon}{\hbar^2} \quad b = \frac{K}{\hbar\nu}$$

siendo $K \equiv \left(\frac{d^2 V(r)}{dr^2} \right)_{r=r_0}$ la constante de restitución y μ la masa reducida de la molécula.

Las funciones propias de este problema son bien conocidas, los polinomios de Hermite $H_n(\xi)$, $\xi = \sqrt{b}x$ donde H_n es una función par si n es par e impar si n a su vez es impar. Los valores propios correspondientes están dados por

$$\epsilon_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad n = 0, 1, \dots \quad (8.42)$$

siendo ν la frecuencia de la vibración clásica,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (8.43)$$

Los estados cuyos valores propios están dados por ϵ_n son no degenerados y por tanto la función de partición vibracional está dada por

$$\delta_{molec}^{(vibr)} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{h\nu}{kT}(n+1/2)} \quad (8.44)$$

Si definimos una temperatura vibracional característica de cada molécula Θ_ν como

$$\Theta_\nu = \frac{h\nu}{k} = \frac{h}{2\pi k} \sqrt{\frac{K}{\mu}} \quad (8.45)$$

y cuyos valores numéricos para diferentes moléculas están dados en la Tabla II, observamos de inmediato que $\Theta_\nu \gg \Theta_r$ y en efecto, solamente para temperaturas relativamente altas son excitables los grados de libertad vibracionales.

Contrariamente a la función de partición rotacional, la evaluación de la suma que aparece en (8.44) es trivial dando como resultado

$$\delta_{molec}^{(vibr)} = \frac{e^{-\frac{1}{2}\Theta_\nu/T}}{1 - e^{-\Theta_\nu/T}} \quad (8.46)$$

La contribución vibracional a las funciones termodinámicas es fácil de obtener. En efecto,

$$F^{(vibr)} = -NkT \ln \delta_{molec}^{(vibr)} = \frac{1}{2}Nh\nu + NkT \ln(1 - e^{-\Theta_\nu/T}) \quad (8.47)$$

$$U^{(vibr)} = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right] = \frac{1}{2}Nh\nu + N \frac{h\nu}{e^{\Theta_\nu/T} - 1} \quad (8.48)$$

$$C^{vibr} = \frac{\partial U}{\partial T} = Nk \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_\nu/T}}{(e^{\Theta_\nu/T} - 1)^2} \quad (8.49)$$

Los casos límite de esta última ecuación son:

$$C_V^{(vibr)} = \begin{cases} Nk & \text{para } T \gg \Theta_\nu \text{ (valor clásico)} \\ Nk \left(\frac{\Theta_\nu}{T} \right)^2 e^{-\Theta_\nu/T} & T \ll \Theta_\nu \end{cases} \quad (8.50)$$

luego $C_V^{(\text{vibr})} \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ K. Nótese que el valor clásico de $C_V^{(\text{vibr})}$ se alcanza a temperaturas del orden de 10^4 K y en ese caso $C_V^T = \frac{7}{2}Nk$ [c.f. fig. 8.3]. Por otra parte en el cero absoluto, $U^{(\text{vibr})} = \frac{1}{2}N\hbar\nu$, esto es, las oscilaciones corresponden a las del nivel vibracional de más baja energía. Esta energía, llamada del punto cero, muestra que en el cero absoluto, el sistema *no* está en reposo absoluto contrariamente a lo que se suponía antes del advenimiento de la mecánica cuántica.

Así pues, a temperaturas T tales que Θ_ν/T no sean despreciables, todas las funciones termodinámicas deducidas en la sección anterior deberán modificarse incluyendo las contribuciones indicadas en las ecs. (8.46)-(8.49). La función de partición completa, excluyendo los grados de libertad electrónicos y que discutiremos en seguida, estará dada por

$$z_{\text{molec}}(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\Theta_r} (1 - e^{-\Theta_\nu/T})^{-1} \omega_0 \frac{g_A g_B}{\sigma} e^{-\frac{1}{2} \frac{E_0}{kT}} \quad (8.51)$$

donde $z_{\text{molec}}^{(\text{rot})}$ se ha tomado como su expresión clásica pues a temperaturas para las cuales $T \sim \Theta_\nu$ los grados de libertad rotacionales estarán totalmente excitados.

8.4 Contribución electrónica

Denotemos por \mathbf{L} el momento angular orbital de los electrones de valencia de una molécula diatómica cuya magnitud es $[l(l+1)]^{1/2}\hbar$. Este vector, análogamente al vector \mathbf{L} en un átomo, precesiona alrededor del eje nuclear [ver fig. 8.6] y su proyección $\mathbf{\Lambda}$ es un vector cuantizado de acuerdo con la ecuación

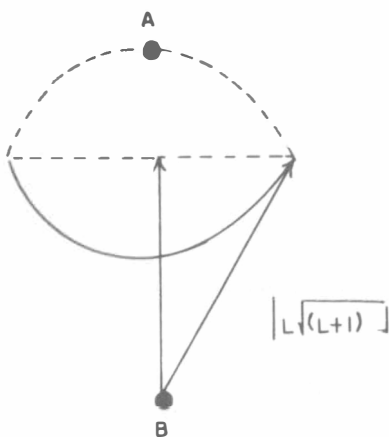
$$\mathbf{\Lambda} = \Lambda \hbar \quad \Lambda = 0, 1, 2, \dots$$

donde Λ es el número cuántico electrónico para la molécula y es el equivalente más cercano a L en un átomo. Los estados moleculares se clasifican por su valor Λ de acuerdo con la tabla:

$\Lambda:$	0	1	2	3...
Estado	Σ	Π	Δ	$\Phi \dots$

El momento angular mecánico de los núcleos en rotación se representa por \mathbf{N} , en general no cuantizado por no conmutar con H_{Tot} , y éste se puede combinar con \mathbf{L} para dar el momento angular total de la molécula. Para estados Σ , como $\Lambda = 0$, $J = N$ y tenemos que en el estado de base de la molécula la única contribución rotacional proviene de la rotación de los núcleos y ésta es la que hemos supuesto vigente hasta ahora.

En ausencia de espines los estados moleculares son singuletes y se designan por $^1\Sigma$, $^1\Pi$, etc., El estado $^1\Sigma$ es el más simple de todos pues el espín electrónico


Figura 8.6

Precesión del vector L alrededor del eje nuclear en una molécula diatómica.

es nulo, el momento angular electrónico es nulo y por lo tanto la molécula corresponde al rotor rígido discutido con anterioridad.

Cuando aparece la rotación de los núcleos y los espines electrónicos son diferentes de cero entonces surgen ciertas complicaciones que no estudiaremos aquí. Baste decir que para estados con $\Lambda = 1$ aparece un doblete que permite considerarlos como estados doblemente degenerados y para los cuales $\omega^{el} = 2$. Si $S \neq 0$ se obtienen multipletes electrónicos de los cuales, como ilustración daremos un ejemplo. Una molécula en su estado Π tiene una proyección $\Lambda = 1$ sobre el eje nuclear y cada estado es un doblete. Si el espín de la molécula es $\frac{1}{2}$ tenemos un estado con un momento angular total $\Lambda + |\Sigma| = \frac{3}{2}$ si Λ y S son paralelos y $\Lambda - |\Sigma| = \frac{1}{2}$ si son antiparalelos. Así existen dos niveles de energía, cada uno siendo un doblete ($\omega^{el} = 2$) representados por ${}^2\Pi_{3/2}$ y ${}^2\Pi_{1/2}$.

Si una molécula diatómica tiene entonces un estado excitado electrónico de baja energía ya no es válido suponer que $\mathfrak{z}^{(el)} = \text{constante}$. En este caso, tomando por conveniencia como cero la energía del nivel mas bajo, tendremos que

$$\mathfrak{z}_{molec}^{(el)} = \omega_0^{(el)} + \omega_1^{(el)} e^{-\epsilon_1/kT} + \omega_2^{(el)} e^{-\epsilon_2/kT} + \dots$$

y para un solo nivel

$$\mathfrak{z}_{molec}^{(el)} = \omega_0^{(el)} + \omega_1^{(el)} e^{-\epsilon_1/kT}. \quad (8.52)$$

La contribución a las funciones termodinámicas provenientes de la ecuación (8.52) son inmediatas. En efecto,

$$F^{(el)} = -NkT \ln(\omega_0^{el} + \omega_1^{el} e^{-\epsilon/kT}) \quad (8.53)$$

y

$$U = \frac{N\epsilon_1 \omega_1^{el}}{\omega_0^{el} + \omega_1^{el} e^{-\epsilon_1/kT}} e^{-\epsilon_1/kT} \quad (8.54)$$

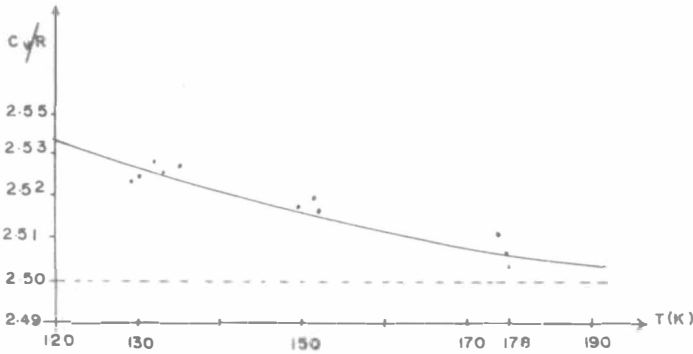


Figura 8.7 Los valores experimentales para C_V del NO encontradas por Eucken y d'Or (puntos) y la curva teórica obtenido de (8.56) en el intervalo prescrito

y finalmente

$$C_V^{(el)} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \frac{\omega(\epsilon_1/kT)^2 e^{-\epsilon_1/kT}}{[\omega e^{\epsilon_1/kT} + 1]^2} \quad (8.55)$$

donde $\omega = \frac{\omega_0^{el}}{\omega_1^{el}}$.

Para gases diatómicos, solamente el NO y el O₂ presentan contribuciones observables al calor específico electrónico. Para el primero, el estado base es un estado $^2 \Pi_{1/2}$ en tanto que el otro miembro del doblete $^2 \Pi_{3/2}$ está separado del primero por 0.0154 e.v, o sea $\frac{\epsilon_1}{k} = 178^0K$. A estas temperaturas, se debe observar una contribución del calor específico electrónico a C_V total. Como $\Theta_r \sim 2.5^0K$, para temperaturas de este orden

$$\frac{C_V^{(NO)}}{Nk} = \frac{5}{2} + \frac{(\epsilon_1/kT)^2}{[e^{\epsilon_1/kT} + 1]^2} e^{-\epsilon_1/kT} \quad (8.56)$$

ya que $\omega_0^{el} = \omega_1^{el} = 2$. Ahora bien, el máximo de la función que aparece en la ecuación (8.53) ocurre para $\epsilon_1/kT \simeq 2.4$ y el valor de $C_V^{(el)}$ en este máximo es de $0.44Nk$. Los resultados experimentales encontrados por Eucken y d'Or en el intervalo $120 \leq T \leq 180^0K$ muestran la concordancia con la teoría (Fig. 8.7).

En el caso de la molécula de O₂ el estado base es un estado de triplete $^3 \sum(\omega_0^{el} = 3)$ el siguiente estado excitado es uno $^1 \Delta(\omega_1^{el} = 2)$. Para estos niveles $\Delta\epsilon = 0.97$ ev. que corresponden a una temperatura de 11,300 K. En este caso los estados vibracionales del O₂ también están excitados y la forma para el calor específico es un poco más complicada. en efecto, tenemos que

$$\frac{C_V^{(O_2)}}{R} = \frac{5}{2} + \frac{\frac{3}{2}(\epsilon_1/kT)^2}{[\frac{3}{2}e^{\epsilon_1/kT} + 1]^2} + \left(\frac{\Theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_v/T}}{(e^{\Theta_v/T} - 1)^2} \quad (8.57)$$

La máxima contribución ocurre a 5000 K que ha sido comprobado explotando ozono en la bomba de un calorímetro, aunque los resultados así obtenidos deben de interpretarse cuidadosamente [Ver ref. (4)pag. 105].

8.5 Gases Poliatómicos

En el caso de sistemas formados por moléculas poliatómicas la dificultad esencial estriba en la caracterización de sus grados de libertad, particularmente los internos, aún dentro de la aproximación de no considerar todos los modos normales de vibración, v.gr., si suponemos a la molécula no rígida. Con objeto de no alargar demasiado este tratamiento vamos a suponer aquí que las moléculas son rígidas, refiriendo a la literatura, específicamente referencias (2) y (5), al lector interesado en ver la forma de tratar con grados de libertad internos.

En cualquier caso, supondremos que la temperatura rotacional característica es pequeña, comparada con el intervalo de temperaturas en el que el sistema esté en fase gaseosa; de manera que la contribución de los grados de libertad rotacionales se puede considerar en su límite clásicos.

a): Contribución rotacional: Suponiendo a la molécula rígida las moléculas poliatómicas pueden clasificarse en lineales o no lineales dependiendo de si los núcleos de los diversos átomos que la forman se encuentran o no en una línea recta. Si la molécula es lineal, su función de partición es completamente análoga a la de una molécula diatómica.

$$\delta_{molec}^{(rot)} = \frac{T}{\sigma \Theta_r} \prod_i g_i \quad (8.58)$$

donde $\sigma = 2$ si la molécula tiene un centro de simetría, $\sigma = 1$ si no lo tiene y g_i es la contribución de la degeneración correspondiente al espín del i -ésimo núcleo. Por conveniencia introduciremos en la contribución rotacional la correspondiente a la de los niveles nucleares.

Para una molécula no lineal hay tres grados de libertad rotacionales que pueden describirse por los tres ángulos de Euler θ , ϕ y ψ . Llamando p_θ , p_ϕ y p_ψ a los tres impulso conjugados, la energía de la molécula puede expresarse como²

$$\epsilon^{rot} = \frac{1}{2A \text{sen}^2 \theta} [(p_\phi - p_\psi \cos \theta) \cos \psi - p_\theta \text{sen} \theta \text{sen} \psi]^2 + \frac{1}{2B \text{sen}^2 \theta} [(p_\phi - p_\psi \cos \theta) \text{sen} \psi + p_\theta \text{sen} \theta \cos \psi]^2 + \frac{1}{2C} p_\psi^2 \quad (8.59)$$

donde A , B y C son los momentos de inercia con respecto a los tres ejes principales.

Entonces,

$$\delta_{rot}^{(molec.)} = \frac{1}{h^3} \int \dots \int e^{-\frac{\epsilon^{rot}}{kT}} dp_\theta dp_\phi dp_\psi d\theta d\phi d\psi \quad (8.60)$$

²El lector no familiarizado con la rotación de un cuerpo rígido puede consultar el excelente libro *Classical Mechanics* por H. Goldstein, Addison-Wesley, 1950, Cap. V

cuya evaluación aparentemente es un tanto complicada. Sin embargo es posible mediante una transformación simple reducir la integral que aparece en la ecuación (8.60). Hagamos

$$\begin{aligned}\xi &= p_\theta \operatorname{sen} \psi - \frac{\cos \psi}{\operatorname{sen} \theta} (p_\phi - p_\psi \cos \theta) \\ \eta &= \frac{\operatorname{sen} \psi}{\operatorname{sen} \theta} (p_\phi - p_\psi \cos \theta) + p_\theta \cos \psi \\ \zeta &= p_\psi\end{aligned}\quad (8.61)$$

Sustituyendo las ecs. (8.61) en (8.59) obtenemos que

$$\epsilon^{\text{rot}} = \frac{1}{2A} \xi^2 + \frac{1}{2B} \eta^2 + \frac{1}{2C} \zeta^2 \quad (8.62)$$

y como además el Jacobiano de la transformación es $(\operatorname{sen} \theta)^{-1}$, la ecuación (8.60) se transforma en una expresión sumamente simple,

$$\begin{aligned}\delta_{\text{mol}}^{(\text{rot})} &= h^{-3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2/2AkT} d\xi \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\eta^2/2BkT} d\eta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\zeta^2/2CkT} d\zeta \\ &\quad \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \operatorname{sen} \theta d\theta d\psi d\phi \\ &= (\pi ABC)^{1/2} \left(\frac{2kT}{\hbar^2} \right)^{3/2}\end{aligned}\quad (8.63)$$

ya que los intervalos de variación de ξ , η y ζ son los mismos que para las p 's pues son proporcionales a ellos.

La ecuación (8.63) es correcta siempre y cuando la molécula no posea centros de simetría, esto es, si después de girarla por $0 \leq \theta \leq \pi$; $0 \leq \phi \leq 2\pi$ y $0 \leq \psi \leq 2\pi$ regresa a su configuración inicial. Si σ es el número de veces que la molécula retorna a esa configuración durante las citadas rotaciones, entonces la ecuación (8.63) se transforma en

$$\delta_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = \frac{(\pi ABC)^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{2kT}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \prod_{i=1}^r g_i \quad (8.64)$$

donde g_i es la contribución correspondiente a la degeneración del estado base del i -ésimo núcleo de la molécula. Por ejemplo, para la molécula de H_2O (triángulo isósceles) $\sigma = 2$, para el NH_3 (pirámide triangular), $\sigma = 3$, para el C_2H_4 (rectángulo) $\sigma = 4$ para el CH_4 (tetraedro regular), $\sigma = 12$ y para el benceno (hexágono regular) $\sigma = 12$.

b. Contribución vibracional: Una molécula poliatómica que consiste de n átomos tiene $3n$ grados de libertad espaciales, i.e., se requieren $3n$ coordenadas

independientes para especificar las posiciones de estos átomos con respecto a un sistema de coordenadas dadas. Bajo la hipótesis de que la molécula es rígida, 3 de éstas coordenadas son requeridas para especificar la posición del centro de masa y 3 más (o dos) para especificar la orientación de la molécula en el espacio si es no lineal (si es lineal). Así pues hay $3n - 6$ coordenadas para moléculas no lineales y $3n - 5$ para moléculas lineales disponibles para especificar las coordenadas internas y por consiguiente tenemos otros tantos modos normales de vibración. Cada uno de estos modos oscila con una frecuencia ν a la cual está asociada una temperatura característica de la vibración $\Theta_\nu = h\nu/k$. Entonces,

$$\delta_{molec}^{(vibr.)} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\nu_i}/T}} \quad (\text{moléculas no lineales}) \quad (8.65a)$$

$$\delta_{molec}^{(vibr.)} = \prod_{i=1}^{3n-5} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\nu_i}/T}} \quad (\text{moléculas lineales}) \quad (8.65b)$$

suponiendo que todas ellas sean no degeneradas, de lo contrario habrá que contar la frecuencia que corresponda al modo degenerado tantas veces como sea necesario.

Con este modelo sobre-simplificado de una molécula poliatómica y de nuevo, suponiendo que el estado base electrónico no está excitado, las funciones de partición pueden escribirse de inmediato:

$$\delta_{molec}(T, V) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2} V}{h^3} \frac{T}{\sigma \Theta_r} \prod_i \left(1 - e^{-\Theta_{\nu_i}/T}\right)^{-1} \omega_0 \prod_j g_j \quad (8.66a)$$

para moléculas rígidas lineales, y

$$\delta_{molec}(T, V) = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} V \frac{(\pi ABC)^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{2kT}{\hbar^2}\right)^{3/2} \prod_i (1 - e^{-\Theta_{\nu_i}/T})^{-1} \omega_0 \prod_j g_j \quad (8.66b)$$

para moléculas rígidas no lineales. En estas ecuaciones $m = \sum_i m_i$, la masa total de la molécula y ω_0 la degeneración del estado base electrónico.

El cálculo de las funciones termodinámicas a partir de las ecuaciones (8.66a) y (8.66b) es directo y no daremos aquí los detalles. Baste decir que para los calores específicos se obtienen los siguientes resultados:

Moléculas lineales:

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{5}{2} + \sum_i \frac{(\Theta_{\nu_i}/2T)^2}{\text{sen } h^2 \left(\frac{\Theta_{\nu_i}}{2T}\right)} \quad (8.67a)$$

Moléculas no lineales:

$$\frac{C_V}{Nk} = 3 + \sum_i \frac{(\Theta_{\nu_i}/2T)^2}{\text{sen } h^2 \left(\frac{\Theta_{\nu_i}}{2T}\right)} \quad (8.67b)$$

Es claro de estos resultados, que cualquier modo para el cual $\Theta_\nu \ll T$ contribuirá a C_V , en tanto que en el caso contrario no habrá contribución alguna. Así pues para determinar que modos vibracionales contribuyen a C_V a una temperatura dada es necesario conocer las ν 's de los espectros vibracionales de la molécula. Por ejemplo para $T \sim 300$ K los modos que contribuyen a C_V están comprendidos entre 100 cm^{-1} y 2000 cm^{-1} aunque ν 's con valores menores a 300 cm^{-1} rara vez se encuentran.

No vamos a intentar aquí dar una comparación entre los resultados teóricos que se obtienen de las ecs. (8.67) con el experimento. Baste decir que para moléculas poliatómicas sencillas como el CO_2 , NH_3 , CH_4 , N_2O , etc. los modos normales de vibración se pueden determinar con relativa facilidad de sus espectros Raman e infrarrojos y los calores específicos calculados de las ecuaciones (8.67) concuerdan satisfactoriamente con el experimento. En moléculas más complicadas como el etano $\text{CH}_3\text{-CH}_3$, etileno $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ etc., estos modelos no son adecuados debido a los grados de libertad internos que no se han tomado en cuenta al suponer la molécula como un cuerpo rígido. Por ejemplo en el caso del $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ una de las coordenadas normales corresponde a rotaciones iguales y opuestas de los grupos CH_3 alrededor del eje de la molécula. Esta rotación no es, sin embargo, una rotación libre sino que la energía potencial de la molécula tiene máximos y mínimos dependiendo de las configuraciones relativas. Así pues las rotaciones están "restringidas", por una barrera de potencial cuya magnitud no puede determinarse a priori debido a la complejidad del problema. Resumiendo, para moléculas complicadas donde la rigidez es una hipótesis inadecuada hay que resolver primero un problema "mecánico" consistente en interpretar los datos espectrales, Raman, infrarrojo o ultra-violeta para conocer la configuración de la molécula y determinar sus grados de libertad internos, antes de resolver el problema estadístico que en principio es un tanto simple. El primero, sin embargo, es difícil y hasta la fecha es materia de investigación en moléculas complicadas. El lector interesado en ampliar sus conocimientos a este respecto, puede consultar las referencias 2 y 5, respectivamente, donde se encuentran tratamientos exhaustivos acerca de este tema.

Referencias

1. Atomic Physics, Max Born (Hafner Publ. Co. Nueva York, 1957).
2. Spectra of Diatomic Molecules, G. Herzberg (Van Nostrand Publishing Co. 2nd. ed. Nueva York, 1950).
3. Statistical Mechanics, J.E. Mayer y M. G. Mayer (John Wiley & Sons. Nueva York 2da. ed., 1975).
4. Statistical Thermodynamics, R. H. Fowler y E.A. Guggenheim (Cambridge University Press, Cambridge 2nd. ed., 1952).

5. Statistical Thermodynamics, D.A. Mc Quarrie; (Harper & Row Publishers New York, 1973).

Problemas

- Usar la ecuación (8.10) para ϵ^{rot} y mostrar que la función de partición rotacional clásica es igual a $\frac{T}{\sigma\Theta_r}$ donde $\sigma = 1$ para moléculas heteronucleares y $\sigma = 2$ para moléculas homonucleares, σ es el llamado factor de simetría de la molécula.
- Para $T \ll \Theta_r$ tomar

$$z_{\text{molec}}^{(\text{rot})} = 1 + 3e^{-2\Theta_r/T} + 5e^{-6\Theta_r/T}$$

para calcular las funciones F y U a bajas temperaturas y demostrar que $C_V^{(\text{rot})}$ está dada por la ecuación (8.25).

- Usar la fórmula de Euler-MacLaurin para demostrar la ecuación (8.28). Sugerión: Evaluar $\sum_{j(\text{par})}$ y mostrar que es igual a $\frac{1}{2} \sum_{j=0}^{\infty}$. [Ver ref. (3) pags. 153 y 154].
- Llamado F_{id} y U_{id} a los resultados indicados por las ecuaciones (8.33) y (8.34) respectivamente, mostrar que para Θ_r/T no despreciable respecto a la unidad,

$$F = F_{id} - k\Theta_r \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{90} + \frac{\Theta_r}{T} + 0 \left(\frac{1}{T^2} \right) \right\}$$

$$U = U_{id} - k\Theta_r \left\{ \frac{1}{3} + \frac{1}{45} \frac{\Theta_r}{T} + \dots \right\}$$

$$\frac{C_V}{Nk} = \frac{5}{2} + \frac{1}{45} \frac{\Theta_r^2}{T^2} + \dots$$

- Usar las ecuaciones (8.33) y (8.35) para mostrar que la entropía de un gas diatómico ideal ($T \gg \Theta_r$) está dado por:

$$\frac{S}{Nk} = \ln \frac{T^{7/2}}{p} + \ln \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} + \ln \frac{1}{\sigma\Theta_r} + \ln(\omega_0 g_A g_B) + \frac{7}{2}$$

Calcular también una expresión para el potencial químico μ .

- a. Para el D_2 , $I = 1$ de manera que $g = 3$. Encontrar la expresión para el calor específico rotacional de esta molécula. b): Mostrar que para $T \ll \Theta_r$, el valor de la relación $o - D_2/p - D_2 = 2$. c): Para $T \ll \Theta_r$ en equilibrio mostrar que todo el deuterio se encuentra prácticamente en la forma orto.

7. a. Usar la ecuación (8.51) para obtener las funciones F , S y U , de una molécula diatómica. Calcular el potencial químico μ . b. Demostrar que

$$C_V = k \left\{ \frac{5}{2} + \frac{1}{2} \frac{(\Theta_v/T)^2}{\sinh^2 \left(\frac{\Theta_v}{2T} \right)} \right\}$$

8. Usar la expresión para la función de partición clásica y demostrar que para un oscilador armónico, $z^{(clas)} = \frac{T}{\Theta_v}$. Encontrar las funciones termodinámicas para un sistema de N osciladores unidimensionales.
9. a. Demostrar que la ecuación (8.55) para $C_V^{(el.)}$ tiene un máximo para $\frac{\epsilon}{kT} \sim 2.4$ si $\omega = 1$ y en general depende de ω . b. Mostrar que los valores máximos alcanzados por $C_V^{(el.)}$ son $0.44Nk$ si $\omega = 1$ y $0.76Nk$ si $\omega = 2$. c. ¿Cuál es el valor máximo de $C_V^{(el.)}$ para el caso del oxígeno?
10. Usar las ecuaciones (8.61) para obtener la ecuación (8.62) y probar que $J \left(\frac{\xi, \eta, \zeta}{p_\theta, p_\phi, p_\psi} \right) = (\sin \theta)^{-1}$.
11. Obtener las ecuaciones (8.67a) y (8.67b) para los calores específicos de una molécula poliatómica rígida.
12. El CO_2 es una molécula lineal $\text{O} = \text{C} = \text{O}$ que tiene cuatro frecuencias vibracionales³, a saber, $\nu_1 = 1.337 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 667 \text{ cm}^{-1}$ (doblemente degenerada) y $\nu_3 = 2,349 \text{ cm}^{-1}$. Mostrar que $C^{vib}/NK = 1.05$ a 317 K y calcular C_V y C_p a esta temperatura. El valor observado para $C^{(obs.)}/Nk = 4.53$. Discutir el resultado físicamente.
13. Mostrar que la entropía rotacional para un gas diatómico en la aproximación clásica puede escribirse como

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

donde σ es el factor de simetría. Calcular esta función a 300 K para el H_2 , D_2 , HCl , CO y O_2 usando los datos de la tabla II. ¿qué puede decir de estos resultados?

14. Demostrar que $\gamma = C_p/C_V$ para las moléculas poliatómicas nunca puede ser < 1 y que su valor máximo para un gas poliatómico ideal es $5/3$.
15. Para el O_2 , $\Theta_{vibr.} = 2230 \text{ K}$. Calcular C_p a las temperaturas indicadas en la siguiente tabla y comparar con los datos ahí prescritos:

$T(K)$	500	1000	1500	2000	2500	3000
$C_p (Kcal/molK)$	7.429	8.335	8.739	9.024	9.280	9.518

³Recordar que $1 \text{ cm}^{-1} = 1.240 \times 10^{-4} \text{ e.v.}$ o que éstas ν son realmente λ^{-1} y para obtener ν en seg^{-1} hay que multiplicar por c

Si hay discordancia entre los valores obtenidos y los de la tabla, explicar porqué?

16. Para la molécula de amoníaco NH_3 , se afirma que a 300 K, $C_V = 3.3Nk$. Con los datos existentes en la literatura compruebe o rectifique esta aseveración.
17. Ir a la literatura y buscar los datos pertinentes para calcular la entropía del CO_2 , CH_4 y H_2O a 25°C y 1 atm. de presión. Los resultados experimentales en unidad de entropía (u.e.) son 51.0, 44.5 y 48.8 (1 u.e. \equiv 1 cal/mol-K).

Capítulo 9

Sistemas formados por partículas interactuantes. Las ideas de J. W. Gibbs

9.1 Generalidades

En todos los capítulos anteriores hemos considerado sistemas formados por partículas independientes, simplificación que se refleja en el cálculo de las funciones termodinámicas, en particular de la entropía, al imponer la condición de que el macroestado que hace la máxima suma de todos ellos debe satisfacer la restricción

$$\sum n_i \epsilon_i = E = \text{const.} \quad (9.1)$$

lo cual implica que el sistema mecánicamente conservativo representa el estado de aislamiento del sistema termodinámico y que E se identifica con la energía interna U . Las variables intensivas se introducen en la forma ya discutida y dada por las ecuaciones (6-26) y (6-27). No obstante el inobjetable poder del método hay por lo menos dos situaciones prácticas que no se pueden incluir en el esquema:

a. Las energías de las partículas incluyen la energía de interacción entre ellas y por consiguiente la ecuación (9.1) deja de ser válida.

b. El sistema en observación se encuentra en un estado *diferente* al impuesto por las restricciones que se imponen sobre las variables extensivas, esto

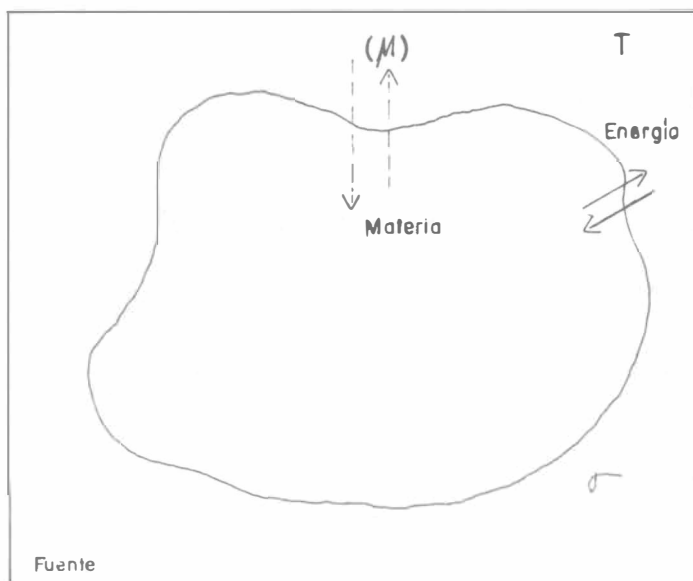


Figura 9.1 Sistema termodinámico σ en equilibrio térmico con un recipiente o fuente térmica a la temperatura T . Las paredes de σ diatérmicas por necesidad permiten un intercambio de energía. Si las paredes son además permeables hay equilibrio químico y hay intercambio de materia. La fuente térmica está caracterizada por un potencial químico μ

es, deja de ser un sistema termodinámicamente aislado y cerrado permitiéndole interactuar de alguna forma con sus alrededores. Por ejemplo (ver fig. 9.1), puede estar inmerso en un baño térmico (la atmósfera) a una temperatura T y tener paredes diatérmicas que le permitan intercambiar energía con el baño manteniendo, obviamente, su temperatura constante. Si además las paredes son permeables y el baño además de térmico es químico, ésto es, contiene un número enorme (infinito) de partículas, el sistema puede intercambiar masa también a un potencial químico μ fijo e igual al del baño (o fuente). En este caso no sólo la energía no es constante, tampoco lo es el número de partículas. No obstante por ser un sistema en equilibrio, abordable para su estudio con la metodología de la termodinámica clásica, se debe poder identificar tanto la energía (interna) como su composición en equilibrio. Es evidente que esta identificación tiene que surgir de la concepción probabilística empleada para la descripción microscópica del sistema.

Curiosamente, no fué sino hasta los albores de este siglo que se estableció una metodología clara y precisa para tratar este tipo de situaciones, y ésta surgió del trabajo de J.W. Gibbs, el físico teórico de mayor renombre que tuvieron los EUA en el siglo pasado. Las ideas originales de este autor, publicadas en su interesante, original, pero difícil obra, (Ver ref. (1)) parten de la formulación hamiltoniana de la mecánica clásica que es tema de un tratamiento más avanzado (refs. (2)-(6)). Sin embargo, en su contenido básico son relativamente simples y pueden expresarse en términos de los resultados obtenidos en los capítulos

anteriores. Recordemos que para un sistema de N partículas independientes,

$$U \Leftrightarrow E = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (9.2)$$

donde \mathfrak{z} es la función de partición

$$\mathfrak{z} = \sum_i g_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9.3)$$

con $\beta = (kT)^{-1}$. De acuerdo con (9.2) la energía por partícula ($\langle \epsilon \rangle$) está dada por

$$\langle \epsilon \rangle \equiv \frac{E}{N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (9.4)$$

Esta ecuación establece que si cada ente independiente de un sistema es una molécula cuyos niveles de energía $\{\epsilon_i\}$ corresponden a sus estados estacionarios determinados por la solución de la ecuación

$$\mathcal{H}\varphi_n = \epsilon_n \varphi_n$$

\mathcal{H} siendo el hamiltoniano de la molécula, entonces la energía por partícula depende sólo de la derivada logarítmica de la función \mathfrak{z} . Lo que se le ocurrió a Gibbs esencialmente fue concebir a un sistema entero comportándose como una molécula. Su argumento es entonces pensar que tenemos una colección arbitrariamente grande de sistemas macroscópicos todos idénticos entre sí, esto es que todos estén en equilibrio térmico (T fija) con el mismo volumen V y la misma composición N . Claramente sus energías están determinadas por las posibles soluciones de la ecuación

$$\mathcal{H}_N \Psi_i(N) = E_i \Psi_i(N)$$

donde \mathcal{H}_N es el Hamiltoniano de las N partículas del sistema, *incluyendo interacciones*. Dado que el número de sistemas, llámesele \mathcal{N} , es arbitrario y el espectro de energías de todos los miembros de la colección es el mismo, por ser idénticos entre sí, podemos pensar que si N_i es el número de sistemas de esa colección con energía E_i ,

$$\sum_i N_i E_i = \mathcal{E} = \text{const.} \quad (9.5)$$

en analogía con la ecuación (9.1). Si ahora llamamos Ω_i a la degeneración de cada nivel del sistema de N partículas, podemos definir una función, que llamaremos Z , como

$$Z \equiv \sum_i \Omega_i e^{-E_i/kT} \quad (9.6)$$

ya que *todos* los sistemas de la colección están a la misma temperatura y por lo tanto la energía promedio por sistema $\langle E \rangle$ estará dada por

$$\langle E \rangle = \frac{\mathcal{E}}{N} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (9.7)$$

El significado de Ω_i es ahora transparente: el número total de estados de un sistema de la colección compatible con una energía dada E_i , V y N . ¡Pero este es precisamente el concepto de Ω de los capítulos anteriores, el número total de macroestados determinados por E , V y N ! La diferencia es que su valor *no* puede calcularse por los métodos seguidos porque ahora la ecuación (9.1) ya no se satisface. No obstante, podemos seguir pensando que en equilibrio Ω tiene un máximo para una cierta distribución cuyas características no son importantes de momento. El punto esencial es que debido al hecho que Ω es un número enorme podemos escribir formalmente que,

$$Z = \int_0^{\infty} \Omega(E, V, N) e^{-\beta E} dE \quad (9.8)$$

y que $\Omega e^{-\beta E}$ tiene un máximo para un cierto valor de $E = \tilde{E}$. A la colección de \mathcal{N} sistemas idénticos caracterizados por las ecuaciones (9.7) y (9.8) lo llamó Gibbs "ensemble" o conjunto representativo. En el caso particular de este conjunto representando a \mathcal{N} sistemas en equilibrio térmico entre sí, se dice que es un "conjunto canónico". Para mostrar sus propiedades, vamos a evaluar la función Z . Para eso escribimos que

$$\Omega e^{-\beta E} = e^{-\beta E + \ln \Omega(E)} \equiv e^{f(E)} \quad (9.9)$$

y desarrollemos $f(E)$ en serie de Taylor alrededor de $E = \tilde{E}$. Tenemos entonces,

$$\begin{aligned} f(E) = & -\beta \tilde{E} + \ln \Omega(\tilde{E}) + (E - \tilde{E}) \left(-\beta + \frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} \\ & + \frac{(E - \tilde{E})^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2} \right)_{E=\tilde{E}} + \dots \end{aligned}$$

Para que la función $f(E)$ tenga un valor extremo en $E = \tilde{E}$, $\left(\frac{df(E)}{dE} \right)_{E=\tilde{E}} = 0$ luego

$$-\beta + \frac{\partial \ln \Omega(\tilde{E})}{\partial E} = 0$$

esto es,

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} = \beta$$

Si ahora, como antes, suponemos que en el equilibrio S , la entropía es función de Ω ,

$$S = k \ln \Omega(\tilde{E}, N, V)$$

tenemos que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{E=\tilde{E}} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{N,V} = k\beta = \frac{1}{T} \quad (9.10)$$

donde sin mayor preámbulo estamos identificando a \tilde{E} con la energía interna del sistema lo cual justificaremos con mayor detalle posteriormente. Note el lector que esto no es del todo obvio porque ya introducimos $\langle E \rangle$ por medio de la ecuación (9.7) y también podríamos pensar que es la energía promedio la que es identificable con U . Así la ecuación para $f(E)$ se reduce a:

$$f(E) = -\beta\tilde{E} + \ln \Omega(\tilde{E}) + \frac{(E - \tilde{E})^2}{2} \left(\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2}\right)_{\tilde{E}}$$

o bien

$$f(E) = \ln \left\{ e^{-\frac{(E-\tilde{E})^2}{2}\lambda + f(\tilde{E})} \right\}$$

donde

$$\lambda \equiv -\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega(E)}{\partial E^2}\right)_{E=\tilde{E}} = -\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_{E=\tilde{E}}$$

Pero de acuerdo con la ecuación (9.10),

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial E}\right)_{E=\tilde{E}} = -\frac{1}{kT^2} \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{E=\tilde{E}} \quad (9.11)$$

Recordando que $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ y que hemos identificado \tilde{E} con U obtenemos que

$$\lambda = \frac{1}{kT^2 C_V} > 0$$

ya que $C_V > 0$. Entonces, definiendo $g(E) \equiv e^{f(E)}$

$$g(E) = g(\tilde{E}) e^{-\frac{\lambda(E-\tilde{E})^2}{2}} \quad \lambda > 0 \quad (9.12)$$

que es una distribución Gaussiana centrada alrededor de $E = \tilde{E}$. [Ver Fig. 9.2] Pero por ser una distribución de probabilidad, claramente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(E) dE = 1$$

luego de la ecuación (9.12),

$$g(\tilde{E}) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\lambda\frac{(\tilde{E}-E)^2}{2}} dE = 1$$

y por lo tanto,

$$g(\tilde{E}) = \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} \quad (9.13)$$

Además

$$\langle E \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} E g(E) dE = \int_{-\infty}^{+\infty} (\tilde{E} + x) e^{-\frac{\lambda}{2} x^2} dx \cdot \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi}} = \tilde{E} \quad (9.14)$$

La ecuación (9.14) es un resultado muy importante: en efecto el valor promedio de la energía es igual al valor máximo \tilde{E} luego hemos probado que la identificación de la última con U es consistente con la ecuación (9.7). Pero en termostática U tiene un valor único en tanto que aquí hay una fluctuación en su valor por provenir de una distribución. En efecto,

$$\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \lambda^{-1} \quad (9.15)$$

por ser Gaussiana la distribución, luego la desviación media está dada por

$$\Delta^* E \equiv (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2)^{1/2} = \lambda^{-1/2}$$

Para estimar órdenes de magnitud recordemos la ec. (3.2) para un gas ideal

$$S = k \ln \Omega_{\text{máx}} = Nk \ln \left(\frac{2\pi mkT}{h^3} \right)^{3/2} V + \frac{U}{T} - k \ln N!$$

Como para un gas ideal

$$U = \frac{3}{2} NkT = E$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} S &= Nk \ln U^{3/2} V + f(N) \\ &= k \ln E^{3N/2} V + f(N) \end{aligned}$$

o sea que

$$\Omega \sim E^{\frac{fN}{2}}$$

donde f es el número de grados de libertad de cada molécula.

Entonces

$$\ln \Omega \simeq \frac{f}{2} N \ln E$$

y

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \right)_{E=\tilde{E}} = \frac{fN}{2\langle E \rangle}$$

y por lo tanto,

$$\lambda = \frac{fN}{2\langle E \rangle^2}$$

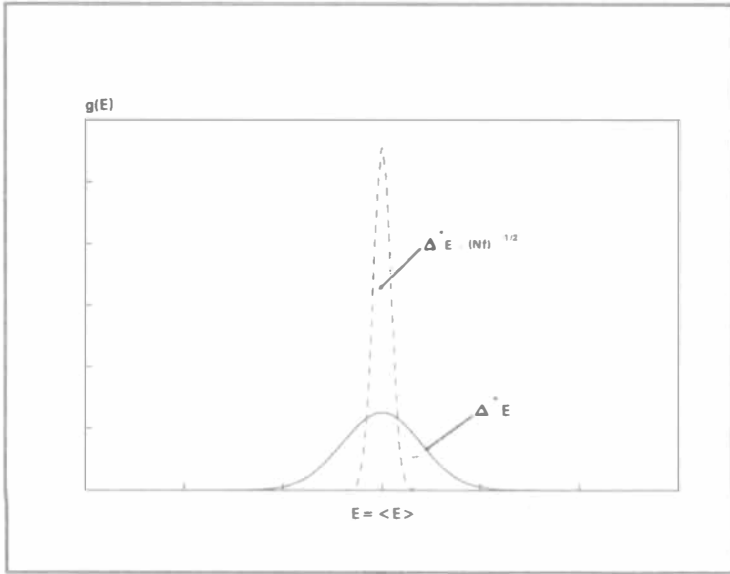


Figura 9.2 Para un conjunto canónico $g(E)$ es una función que caracteriza la forma en que la energía E está distribuida entre los elementos del conjunto. De acuerdo con la ecuación (9.12) dicha distribución es una curva Gaussiana centrada en \bar{E} , el valor de la energía para el cual $g(E)$ es máxima. Además $\bar{E} = \langle E \rangle$.

Entonces

$$\Delta^* E \cong \frac{\langle E \rangle \Delta^* E}{(\frac{fN}{2})^{1/2} \langle E \rangle} \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{fN}{2}}} \sim 10^{-12}$$

es decir, de la probabilidad de encontrar un valor de la energía diferente de \bar{E} por unidad de energía es de 10^{-12} . Así pues la función $g(E)$ es una distribución Gaussiana normal, i.e., casi una delta de Dirac centrada alrededor de $E = \bar{E} = \bar{E}$. Este análisis conduce pues al resultado de que para calcular Z basta evaluar Z en $E = \bar{E}$, por un teorema bien conocido de cálculo integral, luego

$$\ln Z = \ln \Omega(\bar{E}, V, N) - \beta \bar{E} \tag{9.16}$$

o bien

$$k \ln Z = S(U, V, N) - \frac{U}{T}$$

y por lo tanto,

$$F = -kT \ln Z \tag{9.17}$$

Esto es, desde un punto de vista formal o matemático, la transformada de Laplace de $\Omega(E, V, N)$ en la variable E y que genera una función Z cuyo logaritmo multiplicado por $-kT$ es precisamente igual a la función generatriz de una transformación de Legendre que nos lleva de la representación U, V, N a la representación T, V, N . A esta función Z se le llama función de *partición*

canónica y es representativa de un sistema formado por partículas con o sin interacciones que se encuentra en equilibrio térmico con sus alrededores.

Veamos como para un sistema de partículas independientes, este resultado se reduce a los encontrados anteriormente. En efecto,

$$Z = \sum_j \Omega_j e^{-E_j/kT}$$

donde, clásicamente,

$$\Omega_j = \sum_{\{n_i\}} \prod_i \frac{N!}{n_i!}$$

sujeta a las restricciones:

$$\sum_i n_i = N \quad \sum_i n_i \epsilon_i = E_j$$

Pero ahora todos los valores de E_j son permisibles luego

$$Z = \sum''_{\{n_i\}} \frac{N!}{\prod_i n_i!} e^{-\beta \sum_k n_k \epsilon_k}$$

\sum'' solo restringida a que $\sum n_i = N$.

De este modo,

$$Z = \sum''_{\{n_i\}} \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_i!} \prod_k e^{-\beta \epsilon_k n_k}$$

que por el teorema multinomial, del álgebra se reduce a

$$Z = (e^{-\beta \epsilon_1} + e^{-\beta \epsilon_2} + \dots + e^{-\beta \epsilon_k} + \dots)^N$$

$$Z = \left(\sum_j e^{-\beta \epsilon_j} \right)^N = \mathfrak{z}^N$$

y si ahora dividimos por el factor cuántico $N!$ para tomar en cuenta correctamente el límite clásico de las estadísticas cuánticas,

$$Z = \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} \tag{9.18}$$

y por lo tanto

$$F = kT \ln Z = -kT \ln \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} \tag{9.19}$$

Es importante señalar que la expresión correcta para Z en el límite clásico usando el lenguaje de las variables del espacio fase es también inmediata. Como en este caso

$$\Omega(E, V, N) \iff \frac{1}{N!h^{3N}} dpdq \quad (9.20)$$

ya que los microestados del sistema corresponden a todas las regiones del espacio fase que contienen puntos compatibles con E, V y N , entonces,

$$Z(\beta, N, V) = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta E(p,q)} dpdq \quad (9.21)$$

donde, en general

$$E(p, q) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \Phi(q_1, \dots, q_N) \quad (20)$$

y

$$dp \equiv dp_1 \dots dp_N; \quad dq = dq_1 \dots dq_N$$

La ecuación (9.20) será de mucha utilidad posteriormente. Esta claro que en esta ecuación los factores $(N!)^{-1}$ y $(h^{3N})^{-1}$ son de origen cuántico y no clásico.

La interpretación física de estos resultados es importante: Si nosotros utilizamos a una colección de sistemas (N arbitrario y tan grande como se quiera) para representar el comportamiento de un sistema real en equilibrio térmico con sus alrededores, estos sistemas intercambian energía entre sí pero en el equilibrio su energía promedio está dada por un valor $\langle E \rangle$ que corresponde al máximo en una distribución de energía que es gaussiana y normal y por ende es el valor unívoco que podemos asociar a la energía interna U .

Véase por último que estos resultados son completamente generales en cuanto al sistema para estudiar, pues E_i o en su defecto E en la expresión clásica representa la energía *total* del sistema independientemente de si hay o no interacciones entre las partículas.

9.2 Relación con la Termodinámica Clásica

De acuerdo con los resultados obtenidos, podemos ahora usar la forma de la función de partición canónica

$$Z = \sum_i \Omega_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{suma sobre estados}) \quad (9.6)$$

para obtener una conexión más explícita con las leyes de la termodinámica clásica. Vale de paso hacer notar que esta forma de escribir a Z puede sustituirse por una suma sobre niveles de energía. En efecto, tenemos que

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (\text{suma sobre niveles})$$

donde cada término ahora aparece repetido Ω_i veces.

Insistimos en señalar que la ec.(9.6) puede utilizarse para describir el contenido estadístico del conjunto canónico en términos de probabilidades, si aceptamos la definición de ésta como una frecuencia de eventos. En efecto, la probabilidad de encontrar un sistema tomado al azar del conjunto con un cierto valor de su energía E_i se puede definir como

$$P_i \equiv \frac{\Omega_i e^{-\beta E_i}}{Z} \quad (9.23)$$

donde obviamente, $P_i > 0$ y $\sum_i P_i = 1$. Entonces

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (9.24)$$

que es la ec.(9.7) que nos sirvió de punto de partida para introducir las ideas de Gibbs.

El otro punto importante de este tratamiento concierne al concepto de las fluctuaciones esperadas en las variables no constreñidas por el observador. Como ya hemos dicho antes, en un sistema en contacto térmico con sus alrededores, T es constante y la energía E es una variable cuyo valor fluctúa alrededor del máximo $\bar{E} = \langle E \rangle$. Contrario al contenido de la termostática donde las variables termodinámicas no exhiben fluctuaciones estadísticas, en este tratamiento la energía interna $U = \bar{E} = \langle E \rangle$ fluctúa alrededor de su valor \bar{E} . Es pues imprescindible convencerse que estas fluctuaciones son en general, inobservables para justificar el significado mismo de la variable termostática. En el caso de la energía tenemos que

$$\langle E^2 \rangle \equiv \frac{\sum_i E_i^2 \Omega_i e^{-\beta E_i}}{Z} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}$$

y $\langle E \rangle^2 = \left(\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \right)^2$ Por otra parte

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \right) &= -\frac{1}{Z^2} \left(\frac{\partial Z}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2} \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 \end{aligned}$$

y usando la ec. (9.24)

$$\begin{aligned} \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \langle E \rangle \\ &= -\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \beta} = kT^2 C_V \end{aligned}$$

Usando la definición de Δ^*E (c.f. ec. (9.15)), la desviación media por unidad de energía será,

$$\frac{\Delta^*E}{\langle E \rangle} = \frac{(kT^2 C_V)^{1/2}}{\langle E \rangle} \quad (9.25)$$

Para estimar órdenes de magnitud para un gas ideal $C_V = \frac{3}{2}Nk$, $\langle E \rangle = \frac{3}{2}NkT$ y

$$\frac{\Delta^*E}{\langle E \rangle} = \sqrt{\frac{2}{3N}} \sim 10^{-12}$$

lo cual muestra que $U = \langle E \rangle = \bar{E}$ está unívocamente determinada hasta una billonésima parte, desviación que para sistemas con N grandes, es inobservable. Este resultado ya lo habíamos deducido antes sin exhibirlo en forma tan contundente.

Veamos ahora la conexión entre las premisas del conjunto canónico y las leyes de la termostática. Supongamos que la única restricción geométrica impuesta al sistema sea que su volumen se varíe por dV , como en un proceso cuasiestático. Entonces el cambio en el r -ésimo nivel de energía será

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial V} dV$$

de modo que el trabajo realizado por el sistema como resultado de esta variación está dado por la suma sobre todos los niveles multiplicada por la probabilidad de ocurrencia de cada nivel

$$\langle \delta'W \rangle = \frac{1}{Z} \sum_r e^{-\beta E_r} \left(-\frac{\partial E_r}{\partial V} \right) dV$$

luego

$$\langle \delta'W \rangle = p dV \quad (9.26)$$

si identificamos a la presión con

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (9.27)$$

Por otra parte, $\ln Z$ depende de todas las variables independientes T , V y N . Si pensamos en un proceso cuasiestático para el cual β se incremente en $d\beta$, V en dV y N sea constante,

$$\begin{aligned} d \ln Z &= \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \right)_{U,N} d\beta \\ &= \beta \langle \delta'W \rangle - \langle E \rangle d\beta \\ &= \beta \langle \delta'W \rangle - d(\langle E \rangle \beta) + \beta d\langle E \rangle \end{aligned}$$

y por lo tanto,

$$d(\ln Z + \beta(E)) = \beta(\delta'W) + d(E) = \beta d'Q$$

la última igualdad proveniente de la definición termostática de calor. Esto implica que como T^{-1} es un factor integrante de la diferencial inexacta $d'Q$ ambas expresiones son compatibles si ($\beta d'Q = TdS$)

$$\frac{k}{\beta k}(\ln Z + \beta(E)) = TdS$$

o que

$$S = k(\ln Z + \beta(E)) \quad (9.28)$$

y

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (9.29)$$

Estos resultados, aunque ya obtenidos antes, muestran la compatibilidad entre la naturaleza intrínsecamente estadística del conjunto canónico y las leyes de la termostática. Claramente, como $\langle E \rangle = U$ la ec. (9.28) no es otra cosa más que la expresión para la función de Helmholtz en términos de Z ,

$$F = -kT \ln Z \quad (9.30)$$

Para terminar con este capítulo estudiaremos otro ejemplo del método de Gibbs aplicado ahora al *mismo* sistema termodinámico pero en condiciones diferentes. Vamos a eliminar la restricción de paredes impermeables y permitir que se intercambie materia con sus alrededores ahora concebidos, no solo como una fuente térmica a la temperatura T sino también como una fuente química caracterizada por un potencial químico μ (la variable intensiva asociada con N). Las ideas de Gibbs aplicadas a esta condición de observación son igualmente simples que en el caso anterior: no solo la energía E , ahora la población N es una variable fluctuante cuyo valor en equilibrio corresponderá al máximo de una distribución que también esperamos, sea Gaussiana como en el caso de la energía. El problema es como, sin entrar en argumentos muy elaborados, podemos intuir, como en el caso del conjunto canónico, la manera de obtener un conjunto representativo para el estado de equilibrio del sistema. Para ello procedemos por analogía con el caso anterior, tomando en cuenta que ahora los elementos de nuestro sistema tienen diferentes *poblaciones* ya que N es variable. Esto complica un poco la imagen del conjunto representativo pues la población de moléculas en cada sistema no es constante. De esta forma la composición del conjunto tiene que caracterizarse a través de una colección idéntica de sistemas de los cuales conocemos su temperatura T , volumen V y potencial químico μ . Como para cada N fija la función de partición está dada por $Z(T, V, N)$ para tomar en cuenta que N es variable podemos definir una función Ξ (ver ec. (9.6)) tal que

$$\Xi(T, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} Z(T, V, N) e^{\alpha N} \quad (9.31)$$

donde α es un parámetro indeterminado que juega aquí el papel de β en la ec. (9.8). La población promedio de los sistemas que forman este conjunto está dada por

$$\langle N \rangle = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} NZ(T, V, N)e^{\alpha N}}{\Xi} = \left(\frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi \right)_{T, V} \quad (9.32)$$

que es una ecuación idéntica en contenido a la ec. (9.24). De hecho, podría definirse también una probabilidad asociada a un estado dado de un sistema del conjunto pero esto es innecesario.

Ahora suponemos que, como en el caso anterior $Z(T, V, \tilde{N})$ tiene un máximo en $N = \tilde{N}$ y por lo tanto,

$$\Xi(T, V, \mu) = \max_{\langle N \rangle} [Z(T, V, N)e^{\alpha N}]$$

donde la condición del máximo está dada por

$$\frac{d}{dN} \{e^{\alpha N} Z(T, V, N)\}_{N=\tilde{N}} = 0$$

lo cual implica de inmediato que $\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{N=\tilde{N}} + \alpha = 0$ usando ahora el resultado,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T, V} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T, V} \quad (9.33)$$

de acuerdo con la ec. (9.17), vemos, como era de esperarse, que

$$\alpha = \frac{\mu}{kT} \quad (9.34)$$

y por lo tanto,

$$\begin{aligned} \ln \Xi(T, V, \mu) &= \ln Z(T, V, \tilde{N}) + \alpha \tilde{N} \\ &= \frac{\mu \tilde{N}}{kT} + \ln Z(T, V, \tilde{N}) \end{aligned}$$

y finalmente

$$kT \ln \Xi = \mu \tilde{N} - F \quad (9.35)$$

Este último paso requiere de una dosis de cautela. \tilde{N} es el valor de N para el cual Z tiene un máximo y sin mayor consideración lo estamos asociando con el valor de N en el equilibrio para así poder usar (9.17). Pero también hemos definido $\langle N \rangle$ según (9.32) y no hemos mostrado que $\tilde{N} = \langle N \rangle$ y tampoco que $\Delta^* N$ es despreciable i.e., la distribución de las poblaciones en los sistemas del conjunto es una Gaussiana normal. El lector puede fácilmente verificar estas aseveraciones siguiendo un método estrictamente análogo al usado en el caso anterior para la energía (ver problema (3)). Si aceptamos este resultado entonces $\mu \langle N \rangle = \mu \tilde{N} \equiv G$ por definición, y como $G - F = pV$ tenemos que

$$pV = kT \ln \Xi(T, V, \mu) \quad (9.36)$$

que coincide con el bien conocido hecho de que en la representación T, V y μ en termostática pV es el potencial termodinámico (problema (4)). Nótese primero, la similitud entre la ecuación (9.36) y la ecuación (5-) deducida para los sistemas de bosones y fermiones independientes. La comparación entre ambas muestra que *sin* proponerlo como objetivo, lo que se calculó en el capítulo 5 fué la función Ξ para estos sistemas. En segundo lugar, al igual que en el caso de los bosones y fermiones, la ec. (9.36) *no* es la ecuación de estado del sistema pues contiene al potencial químico μ . La ecuación que lo determina como función de N, T y V es la ec. (9.32) que ahora puede reescribirse como

$$\langle N \rangle = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (9.37)$$

donde hemos hecho uso de la definición de α . Finalmente, del resultado del problema (4) puede verse de inmediato que,

$$S(T, V, \mu) = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + k \ln \Xi \quad (9.38)$$

que es la ecuación para la entropía. Las ecuaciones (9.36)–(9.38) determinan *todas* las funciones termodinámicas del sistema pues $G = \mu \langle N \rangle$, $F = G - pV$ y $U = F - TS$. Así pues un sistema termodinámico en un estado en el cual intercambia materia y energía con sus alrededores puede visualizarse a través de una colección de sistemas de composición variable, en número infinitamente grande y todas poseyendo poblaciones y energías diferentes. A este conjunto se le llama “gran canónico”. Para un estudio más detallado de sus propiedades referimos al lector a las referencias (2) y (3) al final del capítulo.

Para convencernos de que las fluctuaciones en la composición de nuestro sistema abierto son despreciables partimos de las ec. (9.6) escrita como suma sobre niveles, y la ec. (9.31)

$$\langle N \rangle \Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j N e^{(\mu N - E_j)/kT}$$

que diferenciamos con respecto a μ para obtener:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \Xi + \frac{\langle N \rangle}{kT} \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j N e^{(\mu N - E_j)/kT} \\ = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j N^2 e^{(\mu N - E_j)/kT} \cdot \frac{1}{kT} \end{aligned}$$

que dividida entre la Ξ genera el resultado,

$$kT \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

y por lo tanto,

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{kT}{\langle N \rangle^2} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} \quad (9.39)$$

Ahora bien, del resultado del problema (4) sabemos que

$$d(pV) = SdT + pdV + Nd\mu$$

y a temperatura constante

$$Vdp = Nd\mu$$

ó

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_T = \frac{V}{N} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Llamando $v = V/N$, el volumen por partícula y usando la regla de la cadena es fácil ver que,

$$\left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \right)_{T,V} = - \frac{\langle N \rangle^3}{V^2} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T,V} \quad (9.40)$$

donde hemos identificado N con $\langle N \rangle$. Substituyendo (9.40) en (9.39) y usando la definición de compresibilidad isotérmica κ_T , obtenemos finalmente que

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle^2} = \frac{kT}{V} \kappa_T \quad (9.41)$$

Para un gas ideal $\kappa_T = 1/p = V/NkT$ y por lo tanto

$$\frac{\Delta^* N}{\langle N \rangle} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sim 10^{-12}$$

las fluctuaciones alrededor del pico de la distribución gaussiana para la población de los sistemas es normal, esto es $\langle N \rangle = \tilde{N} = N_{\text{termod.}}$ es una asociación plenamente justificada en sistemas para los cuales N es grande.

Estos dos ejemplos exhiben con toda claridad el poder del método de Gibbs: cómo aprovechar óptimamente la información que un observador dispone de un sistema en equilibrio para poder predecir sus propiedades. De acuerdo con dicha información uno puede construir una función, la función de partición correspondiente, a partir de la cual se puede obtener toda la información que uno desee. La forma de la función depende del estado del sistema, esto es, de las restricciones que se le impongan externamente.

Este hecho se palpa de manera indiscutible si uno examina las ecuaciones (9.6) y (9.31). Matemáticamente son transformadas de Laplace de una función que depende de la variable que se quiere eliminar, la energía en el caso de Ω y la composición en el caso de Z (¡por eso es discreta!). La función resultante depende del parámetro de la transformación y su significado lo determina la condición de equilibrio. El sistema físico es el mismo, solo estamos cambiando de

representación, operación que en termostática se realiza a través de las transformaciones de Legendre. Estamos hablando pues de diferentes estados del mismo sistema y no de diferentes sistemas como suele pensarse comunmente. De aquí se obtiene una regla práctica: para calcular funciones termodinámicas de un sistema dado, uno solo debe guiarse por el lenguaje, esto es la representación que desea o conviene usar ya que es el *estado* del sistema el que impone la guía de cálculo *no* el sistema mismo.

Por otra parte, como los sistemas que integran el correspondiente conjunto son sistemas macroscópicos, son un tanto distinguibles entre si y la naturaleza cuántica de las moléculas que componen al sistema sólo se va a reflejar en el cálculo de las funciones Ω , Z ó Ξ como ya vimos en el primero de ellos, pero la relación entre estas funciones y las variables termodinámicas es la expresada en los resultados de este capítulo. El lector podrá apreciar este punto con más detalle si evalúa directamente la función de partición gran canónica para un sistema de bosones y de fermiones independientes (ver problema (6)).

Referencias

1. J. W. Gibbs; Elementary Principles in Statistical Mechanics (Dover Publications, New York 1960).
2. R. Becker; Theory of Heat (Springer Verlag Berlin 2a. ed. 1967).
3. L. García-Colín; Mecánica Estadística Vol. I (Notas Mimeografiadas U.A.M-I, 1974).
4. R. C. Tolman; The Principles of Statistical Mechanics, (Oxford University Press, Oxford, 1938).
5. K. Huang; Statistical Mechanics (John Wiley & Sons. 2a. ed., 1987).
6. H. B. Callen; Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics (John Wiley & Sons 2a. ed., 1985).

Problemas

1. Considere a una molécula como un sistema inmerso en el "baño térmico" suministrado por las $N - 1$ moléculas restantes y utilice el conjunto canónico para deducir la ley de distribución de Maxwell-Boltzmann.
2. Sea $P_j(N)$ la probabilidad de encontrar un sistema tomado al azar del conjunto gran canónico que tenga E_j y composición N . De la ecuación (9.32), claramente,

$$P_j(N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta E_j + \alpha N}$$

Escriba a la energía y la composición promedio del sistema en términos de $P_j(N)$ y muestre que

$$S = -k \sum_{N=0}^{\infty} \sum_j P_j(N) \ln P_j(N)$$

¿Qué interpretación física tienen estos resultados?

3. Defina $f(N) \equiv e^{\alpha N} Z(T, V, N)$ y muestre que es una distribución gaussiana centrada en el valor máximo de $N \equiv \tilde{N}$.
4. Muestre que para un sistema abierto en equilibrio, (pV) es el potencial termodinámico en la representación μ, T y V y que $N = \left(\frac{\partial(pV)}{\partial\mu} \right)_{T,V}$.
5. Deduzca la ecuación (9.40) del texto.
6. Evalúe *directamente* la función de partición gran canónica para sistemas de N bosones y fermiones independientes y compare sus resultados con los obtenidos en el capítulo 4.
7. Calcule la función de partición gran canónica para un gas ideal *clásico*.
8. ¿Cómo son las fluctuaciones en la energía en un sistema abierto e isotérmico representado por el conjunto gran canónico? ¿por qué?
9. ¿Cómo argumentaría la validez de la ley cero de la termostática en el caso de un sistema isotérmico y cerrado?
10. Imagine un sistema cuyo estado está definido por las restricciones p, T y N , i.e., el volumen no está fijo ni la energía tampoco. ¿Puede sugerir una función de partición y un conjunto representativo que describa sus propiedades? Este es el llamado conjunto isotérmico-isobárico.
11. Calcule las fluctuaciones en el volumen $\frac{\Delta \cdot V}{\langle V \rangle}$ para el sistema del problema anterior y discuta su significado.
12. Demuestre el principio de equipartición de la energía generalizada, para un hamiltoniano arbitrario $H = H(\mathbf{p}_i, \xi_i)$ donde las \mathbf{p}_i 's son los ímpetus y las ξ_i 's las coordenadas de posición

$$\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \left\langle \xi_i \frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right\rangle = kT$$

() denotando un promedio sobre el conjunto canónico.

13. Obtener la ecuación (9.38) ¿Cómo se calcula U en el caso de un sistema abierto?
14. Deduzca la ecuación (9.27) de la ecuación (9.17).

Capítulo 10

Sólidos Cristalinos

10.1 Introducción.

Este capítulo estará dedicado al estudio de sistemas en los cuales la densidad de partículas deja de ser pequeña de manera que no es posible hacer algunas de las hipótesis de los capítulos anteriores, en particular aquellas que permiten desprestigiar las interacciones entre las partículas que lo forman. No comenzaremos por tratar el problema de gases densos y de líquidos, como la lógica hubiese insinuado, sino que consideraremos aquí sistemas en su fase sólida. Si bien es cierto que en este caso las distancias interatómicas son las más pequeñas y por lo tanto las fuerzas que entre ellas se ejercen son las más intensas, el problema se simplifica notablemente debido a la periodicidad de la estructura que los caracteriza, imponiendo sobre el sistema un orden, por llamarlo así, perfecto.

Supondremos, como lo han confirmado análisis por rayos X, difracción de neutrones y otros métodos, que los sólidos en su fase estable, esto es en equilibrio están formados por cristales, el macrocristal siendo una superposición de pequeños cristales obedeciendo la misma estructura que la impuesta por el elemento más pequeño del mismo o sea la celda elemental. En esta celda los átomos ocupan las esquinas y/o centros geométricos de una figura regular que por superposición dan lugar a la estructura macroscópica. Así, en un cristal cúbico, y por simplicidad nos limitaremos a considerar estos aquí, los átomos ocupan, en su posición de equilibrio, los vértices de un cubo regular. Estas posiciones de equilibrio se escogen de hecho como aquellas para las cuales la fuerza neta que actúa sobre un átomo colocado en una de ellas, es idénticamente nula. Se suele referir a estas posiciones como los "sitios" de la malla del cristal. Sin embargo, aunque la estructura de un cristal es rígida los átomos que ocupan los sitios de la malla no son estáticos. Los núcleos, debido a su mayor masa pueden considerarse fijos en

estos sitios pero los electrones ligados a ellos, pueden concebirse como ejecutando un movimiento muy rápido alrededor de sus posiciones de equilibrio, conocido como las vibraciones de la malla. Desde luego en ciertos fenómenos como el de la conductividad eléctrica en metales, es necesario considerar a los electrones periféricos que se han separado de sus núcleos, pero no nos preocuparemos de estos casos aquí.

En nuestro tratamiento de las propiedades térmicas de cristales supondremos que los núcleos están en su estado base, los átomos también se encuentran en su estado electrónico base (porque $T_{\text{fusión}} \ll T_{\text{excit. electr.}}$) y consideraremos las vibraciones de la malla para un cristal monatómico de estructura cúbica, refiriendo al lector a tratados exhaustivos sobre el tema para estudiar estructuras más complicadas que en realidad dificultan el álgebra más no contienen mayores nociones físicas que este caso simple.

10.2 Tratamiento Clásico. Vibraciones Armónicas

Consideremos un arreglo regular de N átomos dispuestos en una malla cúbica y cada átomo vibrando alrededor de su posición de equilibrio con amplitud pequeña comparada con la distancia interatómica. Vamos a designar por ξ_i la coordenada de posición de un átomo ($i = 1, \dots, 3N$) de masa m . Entonces el Hamiltoniano clásico del cristal toma la forma

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2m} p_i^2 + \Phi(\xi_i) \quad (10.1)$$

donde $p_i = m\dot{\xi}_i$ y $\Phi(\xi_i)$ es la energía potencial del sistema la cual tiene un mínimo para la configuración de equilibrio, i.e., para $\xi_i = 0$ ($i = 1, \dots, 3N$). Para vibraciones pequeñas y tomando $\Phi(0) = 0$ por convención, podemos desarrollar Φ en una serie de Taylor obteniendo

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \eta=1}^{3N} \Phi_{\mu\eta} \xi_\nu \xi_\mu \quad (10.2)$$

donde

$$\Phi_{\mu\eta} = \Phi_{\eta\mu} = \left(\frac{\partial^2 \Phi(\xi_i)}{\partial \xi_\eta \partial \xi_\mu} \right)_{\xi_1, \dots, \xi_{3N}=0}$$

Entonces,

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} \Phi_{ij} \xi_i \xi_j \quad (10.3)$$

despreciando términos cúbicos (anarmónicos) y de orden superior en ξ . Esta forma del Hamiltoniano ya es suficiente para deducir las propiedades térmicas

del cristal. En efecto, como H es una función cuadrática homogénea en las coordenadas,

$$\sum_k \xi_k \frac{\partial H}{\partial \xi_k} = 2\Phi; \quad \sum_j p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} = 2E_{cin}$$

y por el principio de equipartición generalizado¹, sabemos que

$$\left\langle p_j \frac{\partial H}{\partial p_j} \right\rangle = \left\langle \xi_j \frac{\partial H}{\partial \xi_j} \right\rangle = kT$$

luego

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} 3NkT \quad \langle \Phi \rangle = \frac{1}{2} 3NkT$$

y por consiguiente, la energía interna $U = 3NkT$ lo cual implica que el calor específico por mol de un cristal es constante e igual a $3R$, la famosa ecuación de Dulong-Petit. Esta ecuación, como es bien sabido, falla a temperaturas bajas pero para la mayoría de los cristales es válida a temperatura ambiente. Sin embargo aún en estas condiciones la aproximación armónica, e.g. ecuación (10.3) no explica la expansión térmica de los cristales. En efecto, es un ejercicio simple para el lector mostrar que $\langle \xi_j \rangle = 0$ para toda j implicando que en promedio las posiciones de la malla no dependen de la temperatura. Como veremos, estas fallas son subsanadas al tratar el problema cuánticamente.

La dinámica de un sistema descrito por el Hamiltoniano definido por la ecuación (10.3) es muy simple y conviene examinarlo aquí con más detalle. De hecho mostraremos que un cristal en la aproximación armónica se comporta como un sistema de $3N$ osciladores armónicos independientes. En efecto, las ecuaciones de movimiento están dadas por

$$m\ddot{\xi}_j = -\frac{\partial \Phi}{\partial \xi_j} = -\sum_i \Phi_{ji} \xi_j \quad (10.4)$$

por la simetría de los coeficientes Φ_{ji} . Podemos resolver estas ecuaciones suponiendo que todos los átomos oscilan con la misma frecuencia angular ω , esto es, suponiendo que

$$\xi_j = a_j \text{sen } \omega t \quad (10.5)$$

y al tiempo $t = 0$, todos pasan por su posición de equilibrio.

Sustituyendo (10.5) en (10.4) obtenemos un sistema de $3N$ ecuaciones acopladas,

$$m\omega^2 a_j = \sum_{i=1}^{3N} \Phi_{ji} a_i \quad (10.6)$$

¹Ver problema 12 Cap. 9

que tiene solución distinta de la trivial solo si el determinante del sistema es nulo,

$$|m\omega^2\delta_{ij} - \Phi_{ij}| = 0 \quad (10.7)$$

que es una ecuación de grado $3N$ en ω^2 . Las $3N$ soluciones independientes dan las frecuencias propias del sistema. Si sustituímos cualesquiera de estas frecuencias digamos ω_r en la ecuación (10.6) podemos determinar un vector propio $(a_1^{(r)}, a_2^{(r)}, \dots, a_{3N}^{(r)})$ de amplitudes que caracterizan la forma particular de la vibración. Sin embargo, estas amplitudes contienen todavía un factor constante que podemos fijar normalizándolas convenientemente de manera que:

$$\sum_{i=1}^{3N} a_i^{(r)} a_i^{(r)} = 1 \quad (10.8)$$

y más aún podemos exigir que estos vectores forman una base ortonormal de vectores del espacio $3N$ dimensional. Así pues,

$$\sum_{i=1}^{3N} a_i^{(r)} a_i^{(r')} = \delta_{r,r'} \quad (\text{para toda } r, r') \quad (10.9a)$$

$$\sum_{r=1}^{3N} a_i^{(r)} a_{i'}^{(r)} = \delta_{i,i'} \quad (\text{para toda } i, i') \quad (10.9b)$$

siendo (10.8) un caso particular de (10.9a).

Definimos ahora las “coordenadas normales” del sistema como

$$\eta_r \equiv \sum_{i=1}^{3N} a_i^{(r)} \xi_i \quad (10.10a)$$

que es equivalente, usando la ecuación (10.9a) a

$$\xi_i = \sum_{r=1}^{3N} a_i^{(r)} \eta_r \quad (10.10b)$$

i.e., las coordenadas normales son combinaciones lineales de los desplazamientos ξ_i . Haciendo uso de las ecs. (10.10b)(10.9a,b) y (10.6) es fácil mostrar que las ecuaciones de movimiento (10.4) se transforman en

$$m\ddot{\eta}_r = -m\omega_r^2\eta_r \quad (11)$$

correspondientes a un Hamiltoniano

$$H = \sum_r \left(\frac{p_r^2}{2m} + \frac{m\omega_r^2}{2} \eta_r^2 \right) \quad (10.12)$$

con $p_r = m\dot{\eta}_r$, esto es, a un sistema de $3N$ osciladores independientes vibrando con frecuencias angulares ω_r . Conviene hacer notar que en la práctica, para un cristal libre 6 de estas frecuencias son cero, 3 correspondientes a las translaciones y 3 a las rotaciones del cristal como unidad.

Es conveniente apuntar al hecho de que la ecuación (10.12) automáticamente conduce a los valores para la energía interna y el calor específico del cristal mencionados anteriormente usando directamente el principio de equipartición de la energía para cada uno de los $6N$ términos cuadráticos que intervienen en el Hamiltoniano. Esta transformación desde el punto de vista de la mecánica estadística clásica, no afecta las propiedades termodinámicas a altas temperaturas. Cuánticamente, ya que *ahora podemos cuantizar* el hamiltoniano dado por la ecuación (10.12), las funciones termodinámicas pueden calcularse invocando la propiedad de las funciones de partición para sistemas formados por partículas independientes, citada en el capítulo anterior. En efecto, la energía total de nuestro sistema es igual a la energía de $3N$ osciladores armónicos uni-dimensionales cada uno oscilando con una frecuencia angular ω_r . Entonces:

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \mathfrak{z}_i$$

donde \mathfrak{z}_i es la función de partición para el oscilador de frecuencia $\nu_i = (2\pi)^{-1}\omega_i$ y el factor $(N!)^{-1}$ no aparece por tratarse de partículas distinguibles, i.e., cada oscilador puede distinguirse de cualquier otro por el *sitio* particular que ocupa en la malla cristalina. Por las ecuaciones (2.25) y (2.26) tenemos que

$$\mathfrak{z}_r = e^{-h\nu_r/2kT} (1 - e^{-h\nu_r/kT})^{-1} \quad (r = 1, \dots, 3N) \quad (10.13)$$

y

$$Z = \prod_{r=1}^{3N} e^{-h\nu_r/2kT} (1 - e^{-h\nu_r/kT})^{-1}$$

luego la función de Helmholtz estará dada por:

$$F = -kT \ln Z = U_0 + kT \sum_{r=1}^{3N} \ln(1 - e^{-h\nu_r/kT}) \quad (10.14)$$

donde $U_0 = \sum \frac{1}{2} h\nu_r$ es la energía del punto cero del cristal. Así, U , S , etc., pueden en principio calcularse a partir de la ecuación (10.14) cuando conozcamos las frecuencias propias del cristal ν_r . Sin embargo, es precisamente en este punto donde surgen las dificultades de orden práctico pues la determinación de estas frecuencias es casi imposible. Así pues, es necesario recurrir a modelos más o menos simplificados para poder calcular la suma que aparece en la ecuación (10.14), y estos modelos los discutiremos en las secciones subsecuentes.

10.3 Modelos de Einstein y Debye

Antes de comenzar el tratamiento detallado de estos modelos, conviene hacer notar una propiedad importante e interesante de los modos normales de un sólido cristalino, contenida en la ecuación (10.14). Si usamos la ecuación de Gibbs-Helmholtz para la energía promedio (energía interna) vemos que

$$\langle E \rangle = -T^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{F}{T} \right) \right]_{V,N} = U_0 + \sum_{r=1}^{3N} \frac{h\nu_r}{e^{h\nu_r/kT} - 1}$$

y por lo tanto,

$$\langle E \rangle = \sum_{r=1}^{3N} h\nu_r \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{h\nu_r/kT} - 1} \right) = \sum_{r=1}^{3N} h\nu_r (\langle n_r \rangle + 1/2) \quad (10.15)$$

donde $\langle n_r \rangle$ es el número promedio de modos normales con frecuencia ν_r . Véase que

$$\langle n_r \rangle = \frac{1}{e^{h\nu_r/kT} - 1}$$

obedece a la estadística de Bose-Einstein con $\mu = 0$ implicando que $\sum_r \langle n_r \rangle$ no es una constante, esto es, los modos normales “cuantizados” no se conservan. Esta cuantización de los modos normales de vibración de un sólido cristalino da lugar a una representación de la dinámica del cristal en términos de excitaciones (cuasi-partículas) caracterizadas por $\langle n_r \rangle$ y con energía $h\nu_r$ que obedecen a una estadística de Bose. A la excitación elemental con energía $h\nu_r$ se le llama “fonón”. Así pues, los fonones en un cristal se comportan en forma idéntica, estadísticamente, que los fotones en un campo de radiación. Si designamos por $\langle \epsilon(\nu, T) \rangle$ la energía promedio de una de estas excitaciones, tenemos que

$$\langle \epsilon(\nu, T) \rangle = h\nu \left[n(\nu, T) + \frac{1}{2} \right] = \frac{1}{2} h\nu + \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} \quad (10.16)$$

Si ahora introducimos una función $g(\nu)$ tal que $g(\nu)d\nu$ sea el número de frecuencias contenidas entre ν y $\nu + d\nu$ (espectro de frecuencias), entonces

$$\langle E \rangle = \int \langle \epsilon(\nu, T) \rangle g(\nu) d\nu \quad (10.17)$$

Este resultado, como en el caso de la radiación del cuerpo negro, implica que para conocer las propiedades térmicas de un cristal basta conocer su espectro de frecuencias y no otras propiedades específicas de las oscilaciones.

El modelo más simple que se ha propuesto es debido a Einstein y consiste en concebir al cristal como un conjunto de $3N$ osciladores, independientes entre sí vibrando con la misma frecuencia ν_E , la frecuencia de Einstein.

En este caso, la función de Helmholtz para el sistema es muy simple,

$$F = \frac{3}{2}Nk\Theta_E + 3NkT \ln(1 - e^{-\Theta_E/T}) \quad (10.18)$$

y

$$\langle E \rangle \equiv U = \frac{3}{2}Nk\Theta_E + \frac{3Nk\Theta_E}{e^{\Theta_E/T} - 1} \quad (10.19)$$

donde

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

es la temperatura característica de Einstein. El calor específico del cristal se obtiene fácilmente de la ecuación (10.19)

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{N,V} = 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{\Theta_E/T} (e^{\Theta_E/T} - 1)^{-2} \quad (10.20)$$

La ecuación (10.20) muestra que cuando $T \gg \Theta_E$, temperaturas altas,

$$\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} \sim \frac{e^{\Theta_E/T}}{(\Theta_E/T)^2} \sim \frac{T^2}{\Theta_E^2}$$

y $C_V \rightarrow 3Nk$ que es el resultado clásico. Por otra parte, para temperaturas bajas $T \ll \Theta_E$ vemos que

$$C_V \cong 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\Theta_E/T}$$

que tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$ en una forma aproximadamente exponencial. Sin embargo, el modelo de Einstein no concuerda con los resultados experimentales a bajas temperaturas, $C_V \rightarrow 0$ siguiendo una ley cúbica y no exponencial. Esto, desde luego, es una consecuencia de haber supuesto un espectro de frecuencias

$$g(\nu)d\nu = 3N\delta(\nu - \nu_E)d\nu$$

implicando que debajo de la temperatura característica del cristal, todos los modos normales se congelan simultáneamente lo que en la realidad no ocurre con las frecuencias cortas las cuales persisten después de que las altas han desaparecido.

En 1912-13 P. Debye y simultáneamente M. Born y T. von Karman propusieron que el espectro de frecuencias $g(\nu)$ debería calcularse directamente de las propiedades del cristal. El modelo de Debye, aunque menos fiel que el segundo y que discutiremos posteriormente, parte de la hipótesis de que el espectro de frecuencias está dado esencialmente por las ondas elásticas que pueden excitarse en un cristal y que para vibraciones pequeñas, corresponden a ondas sonoras. En consecuencia, las características de éste espectro, pueden obtenerse a partir

de las constantes elásticas del cristal. La forma misma del espectro puede obtenerse, por lo menos para el caso de un cristal cúbico de manera muy simple. Sea L la longitud de una arista del cristal. Para tener una onda periódica de longitud λ en la fronteras,

$$L = \frac{n_1}{2} \lambda \quad n_1 = 1, 2, \dots$$

de manera que en las tres direcciones posibles tenemos que

$$L = \frac{n_i}{2} \lambda \quad n_i = 1, \dots \quad (i = 1, 2, 3).$$

Entonces

$$n_1^2 + n_2^2 + n_3^2 = n^2 = 4L^2 \left(\frac{\nu}{c} \right)^2$$

determina la distancia al origen de un punto n_1, n_2, n_3 en el espacio de estos números. Como hay una frecuencia por octante de esfera unitaria, el número de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ esta contenido en el octante positivo de una chaqueta esférica de espesor dn , y por lo tanto, será igual a ($n = \frac{2L\nu}{c}$):

$$g(\nu)d\nu = \frac{1}{8} \cdot 4\pi n^2 dn = 4\pi \frac{V\nu^2}{c^3} d\nu$$

con $V = L^3$, el volumen del cristal. Sin embargo, un medio elástico isotrópico permite la propagación de ondas longitudinales y transversales estas últimas teniendo dos direcciones de polarización independientes. Llamando C_t y C_l a las respectivas velocidades de propagación, tenemos finalmente que

$$g(\nu)d\nu = 4\pi V \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right) \nu^2 d\nu \quad (10.21)$$

como la expresión propuesta por Debye para el espectro de frecuencias de un sólido cristalino tratado como un medio elástico. Por otro lado, para tomar en cuenta la periodicidad en la estructura del sólido se propone la existencia de una frecuencia máxima ν_D de manera que garantice que el máximo de frecuencias en el medio será $3N$. Entonces,

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu)d\nu = 3N \quad (10.22)$$

Substituyendo (10.21) en (10.22) encontramos que

$$\nu_D^3 = \frac{9N}{4\pi V} \left(\frac{1}{C_l^3} + \frac{2}{C_t^3} \right)^{-1} \quad (10.23)$$

y por consiguiente

$$g(\nu)d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu. \quad (10.24)$$

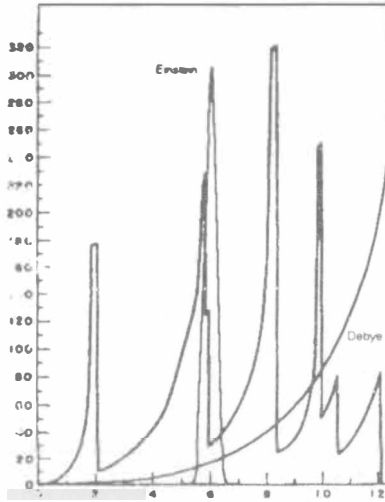


Figura 10.1 Comparación entre los espectros de frecuencias de Einstein y Debye con el espectro del sodio. Las unidades de $g(\nu)$ son arbitrarias. La figura experimental está tomada del artículo de A.B. Bathia; *Phys. Rev.* 97, 363 (1955).

Es claro que ν_D se puede determinar a partir de las propiedades elásticas del cristal. La comparación entre los espectros de Einstein y Debye con un espectro real, se muestran en la figura 10.1.

Con el espectro de frecuencias determinado por la ecuación (10.24), podemos calcular todas las funciones termodinámicas. Para ello introducimos la temperatura característica de Debye Θ_D como

$$\Theta_D \equiv \frac{h\nu_D}{k} \tag{10.25}$$

La sustitución de (10.24) en (10.14) y (10.25) conduce inmediatamente al resultado

$$F = U_0^{(D)} + \frac{9NkT}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^2 \ln(1 - e^{h\nu/kT}) d\nu \tag{10.26}$$

donde

$$U_0^{(D)} = \frac{1}{2} h \frac{9N}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_D} \nu^3 d\nu = \frac{9}{8} Nk\Theta_D \tag{10.27}$$

es la energía del punto cero para este modelo.

De las ecuaciones (10.15) y (10.24),

$$U = U_0^{(D)} + \frac{9Nh}{\nu_D^3} \int_0^{\nu_0} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

y haciendo $\frac{h\nu}{kT} = x$, esta expresión se transforma en

$$U = U_0^{(D)} + 9NkT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

o bien

$$U = U_0^{(D)} + 3NkTD(\Theta_D/T) \quad (10.28)$$

donde $D(\Theta_D/T)$ es la función de Debye, definida como

$$D(\Theta_D/T) \equiv 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (10.29)$$

que ha sido ampliamente discutida y tabulada en la literatura. Podemos sin embargo, encontrar las expresiones límites para U a temperaturas altas y bajas. Si $T \gg \Theta_D$, esto es, estamos en la región "clásica", $e^x - 1 \simeq x$ y fácilmente vemos que $D(\Theta_D/T) \rightarrow 1$ luego

$$U = U_0^{(D)} + 3NkT \quad (10.30)$$

que es la expresión clásica.

Para temperaturas bajas $T \ll \Theta_D$ podemos substituir el límite superior de la integral por ∞ sin cometer un serio error, y en ese caso,

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \frac{\pi^4}{15}$$

luego

$$U = U_0^{(D)} + \frac{9\pi^4}{15} NkT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (10.31)$$

y en este límite

$$C_V = \frac{12\pi^4}{15} Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (10.32)$$

dando la esperada ley cúbica para el calor específico en función de T a bajas temperaturas. La fórmula completa para C_V puede obtenerse a partir de la ecuación (10.28) notando que

$$\frac{d}{dT} D(\Theta_D/T) = \frac{3D(\Theta_D/T)}{T} - 3 \frac{\Theta_D}{T^2} (e^{\Theta_D/T} - 1)^{-1}.$$

El resultado que se obtiene es:

$$C_V = 3Nk \left\{ 4D(\Theta_D/T) - \frac{3\Theta_D}{T} (e^{\Theta_D/T} - 1)^{-1} \right\} \quad (10.33)$$

Esta ecuación hace ver que el calor específico por mol de un sólido cristalino es una función universal de Θ_D/T y diferentes sólidos con diferentes valores de Θ_D/T tienen el mismo calor específico, esto es, los sólidos monatómicos cristalinos obedecen una ley de los estados correspondientes. Por otra parte, la aproximación de Debye da una concordancia con el experimento que es excelente [Ver curvas experimentales en ref. (2) pag. 248 y ref. (4) pag. 145].

Sin embargo, los resultados proporcionados por el modelo de Debye no son tan halagadores como parece indicar el párrafo anterior, a tal grado de que a pesar de que C_V se comporta como T^3 a bajas temperaturas el modelo es incapaz de predecir con precisión el comportamiento térmico de un cristal. En efecto, la ecuación (10.33) deducida bajo la hipótesis de que Θ_D no depende de T puede ajustarse a las curvas experimentales obtenidas para una gran cantidad de sólidos tanto metálicos (Pb, Ag, Zn, Cu, Al, etc.) como para sales como KCl, NaCl, CaF₂, etc. Supongamos que medimos C_V a una temperatura dada y escogemos Θ_D de manera que, a esa temperatura C_V calculado a partir de la ecuación (10.33) concuerde con el valor experimental. Si tomamos varias temperaturas y procedemos de esta manera encontramos una relación $\Theta_D(T)$. De acuerdo con la teoría de Debye $\Theta_D(T) \equiv \text{const.}$ pero en la práctica no ocurre así. De hecho, en la región donde es supuestamente válida la ley cúbica en T para C_V , Θ_D varía fuertemente y en metales como el Li, Ag y Bi llega a exhibir un máximo o un mínimo [c.f. ref. (4) pag. 146]. Existen varios factores que podrían influir en este comportamiento.

- i. En metales a bajas temperaturas, se manifiesta la contribución electrónica a C_V como discutimos en el capítulo 6.
- ii. ν_D no es independiente de T ya que C_l y C_t dependen de las constantes elásticas, las cuales a su vez pueden variar con la temperatura.
- iii. la aproximación de Debye $g(\nu) \sim \nu^2$ es inadecuada.

Por lo que al punto (i) respecta, en efecto se ha encontrado que el comportamiento de $C_V \sim T^3$ aparece pero a temperaturas tan bajas que el efecto queda enmascarado por la contribución electrónica que es proporcional a T . Este punto, sin embargo, no es suficiente para tomar en cuenta la dependencia de Θ_D con T . El punto (ii) conduce a una variación en Θ_D pero que es un porcentaje muy bajo de la dependencia de Θ_D con T y siempre de manera que Θ_D disminuye cuando T aumenta lo que no concuerda con el experimento. Así pues en la región $C_V \sim T^3$ el espectro de frecuencias propuesto por Debye no es suficiente para explicar las propiedades térmicas de cristales, esencialmente porque ignora las ondas elásticas de alta frecuencia y que son las que predominan a bajas temperaturas donde los efectos cuánticos no son despreciables.

Otra indicación de la forma inadecuada del modelo de Debye para explicar las propiedades térmicas de los sólidos cristalinos, se obtiene a través de la famosa relación de Grüneisen. En 1908 y en forma empírica Grüneisen enunció una ley estableciendo que la relación entre el coeficiente de expansión de un sólido

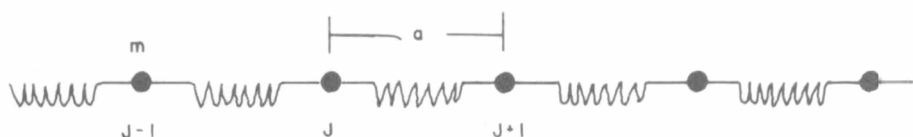


Figura 10.2 Cadena lineal formada por N átomos iguales de masa m que interactúan sólo con sus vecinos próximos más cercanos. a es la distancia de equilibrio entre átomos.

isotrópico y su calor específico es independiente de T , v. gr.

$$\frac{\alpha}{C_V} = \text{const.} = \Gamma$$

donde $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ y Γ es la constante de Grüneisen. De acuerdo con el modelo de Debye y suponiendo a) que Θ_D depende de V puesto que ν_D depende de V y b): que $U = -NE_0 + \frac{3}{8}Nk\Theta_D$, siendo E_0 la energía de cohesión del cristal v. gr. la energía del cristal con todos sus átomos separados una distancia infinita, depende de V y no de T (por la convención de usar E_0 como la energía de cohesión); puede demostrarse (ver problema (4)) que la ecuación de estado del cristal está dada por:

$$p = -\frac{\partial U_0}{\partial V} - \frac{\Theta'_D}{\Theta_D}(u - u_0) \quad (10.34)$$

donde $u = \frac{U}{V}$ y $\Theta'_D = \frac{\partial \Theta_D}{\partial \ln V}$, $v = \frac{V}{N}$.

Experimentalmente se encuentra que el coeficiente de expansión volumétrica está dado por

$$\alpha = \Gamma \kappa \frac{C_V}{U} \quad (10.35)$$

donde Γ es la constante de Grüneisen y que en el modelo de Debye es igual a $-\nu \frac{\Theta'_D}{\Theta_D} = \frac{1}{3}$.

Estos resultados no concuerdan con el experimento del cual se ve que $\Gamma \sim 2$ y es razonablemente constante a temperaturas altas, pero a medida que T decrece Γ decrece considerablemente y tiende a valores del orden de la unidad. Así pues para intentar explicar el comportamiento térmico de cristales a bajas temperaturas, es necesario mejorar el cálculo de $g(\nu)$, lo cual haremos en la siguiente sección para un sistema muy simple, siguiendo a Born y von Kármán.

10.4 Modelo de Born y von Kármán. Espectro de Frecuencias.

Como ya indicamos anteriormente el cálculo de las funciones termodinámicas de un cristal está supeditado al conocimiento de su espectro de frecuencias. Sin embargo, el cálculo de dicho espectro está muy lejos de ser trivial y constituye todo un capítulo especializado de las vibraciones de la malla cristalina. Ilustramos aquí el caso simplificado de un cristal en una dimensión (cadena lineal) y referiremos al lector o los textos especializados sobre la materia para el tratamiento de cristales en tres dimensiones ²

El modelo de un cristal en una dimensión fué resuelto en 1912-13 por Born y von Kármán. Consideremos un número N de átomos de masa m , concebidos como masas puntuales dispuestas regularmente en una sola dirección, digamos el eje x . Sea a la distancia entre dos átomos consecutivos cuando se encuentran en su posición de equilibrio de manera que sus coordenadas instantáneas sean $X_j = (j - 1)a + \xi_j$ donde ξ_j representa el desplazamiento del j -ésimo átomo de su posición de equilibrio ($j = 1, 2, \dots, N$). Más aún supondremos que un átomo solamente interacciona con sus dos vecinos más próximos mediante una fuerza elástica con constante restitutiva K , de acuerdo con la ley de Hooke (Fig. 10.2). Claramente, la ecuación de movimiento para el j -ésimo átomo estará dada por

$$m \frac{d^2 X_j}{dt^2} = -K(X_j - X_{j-1}) - K(X_j - X_{j+1}) \quad (10.36)$$

para $j = 2, 3, \dots, N - 1$. Evidentemente el primero y último átomo de la cadena obedecen diferentes ecuaciones ya que solo tienen un vecino más cercano. Sin embargo, la ecuación (10.36) es válida también para los dos átomos ubicados en los extremos de la cadena si concebimos ésta como una de longitud infinita e imponemos una condición de periodicidad a saber, que

$$\xi_n = \xi_{n+N} \quad \text{para toda } n \quad (10.37)$$

llamada la condición de frontera de Born y von Kármán. Es posible demostrar que en tanto N sea muy grande el espectro de frecuencias $g(\nu)$ será independiente de esta (y en general de cualquier) condición a la frontera, pero nos abstendremos de dar aquí esta demostración. (Ver Born & Huang loc. cit.). Así pues, (10.36) se puede reescribir como

$$m \frac{d^2 \xi_j}{dt^2} = -K(2\xi_j - \xi_{j-1} - \xi_{j+1}) \quad (j = 1, \dots, N) \quad (10.38)$$

La solución a esta ecuación es fácil de obtener. Hagamos

$$\xi_j = A \sin 2\pi(j\sigma a - \nu t) \quad (10.39)$$

²M. Born y K. Huang; "Dynamical Theory of Cristal Lattices" Oxford, Univ. Press (1954) A.A. Maradudin, E.W. Montroll y G. H. Weiss; "Harmonic Theory of Lattice Vibrations" Academic Press Inc. (1963).

siendo ν la frecuencia y σ el número de onda. Substituyendo (10.39) en (10.38) vemos que la primera es la solución de la segunda si σ y ν obedecen la relación

$$4\pi^2\nu^2m = 2K(1 - \cos 2\pi\sigma a) = 4K \text{sen}^2 \pi\sigma a \quad (10.40)$$

esto es (10.39) es una onda plana con número de onda σ y frecuencia ν . De la ecuación (10.40)

$$\nu(\sigma) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{K}{m} \right)^{1/2} |\text{sen } \pi\sigma a| \quad (10.41)$$

de manera que la frecuencia ν es función de σ y por lo tanto (10.41) representa la curva de *dispersión* del cristal infinito. Sin embargo, el número de onda σ no es arbitrario en el caso de una cadena lineal pues debe satisfacerse la ecuación (10.37). así pues,

$$\text{sen } 2\pi(j\sigma a - \nu t) = \text{sen } 2\pi((j + N)\sigma a - \nu t)$$

lo cual se cumple solamente si

$$\sigma Na = r \quad r = 0, \pm 1, \dots$$

o bien que

$$\sigma_r = \frac{r}{Na} \quad (10.42)$$

de manera que para cada valor de r tenemos una frecuencia posible ν_r de acuerdo con la ecuación (10.41).

A modo de estudiar las características de la curva de dispersión observamos que como (10.39) es una onda plana, al sustituir σ por $\sigma + \frac{1}{a}$ no obtenemos una nueva onda luego, por conveniencia podemos limitar el intervalo de σa , $-\frac{1}{2a} \leq \sigma \leq \frac{1}{2a}$ de manera que r en la ecuación (10.42) solo podrá tomar valores de $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm(\frac{N}{2} - 1), \pm\frac{N}{2}$ suponiendo, por simplicidad que N es par. En esta forma las frecuencias propias ν_r estarán dadas por

$$\nu_r = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \left| \text{sen } \frac{r\pi}{N} \right| \quad (10.43a)$$

con una frecuencia máxima

$$\nu_{\text{max}} = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{K}{m}} \quad (10.43b)$$

Graficando la ecuación (10.41) obtenemos la fig. 10.3 donde la curva continua corresponde a la cadena infinita y los puntos denotan las frecuencias propias de una cadena discreta. Las líneas rectas corresponden a la relación de dispersión

$$\nu = c\sigma \quad (10.44)$$

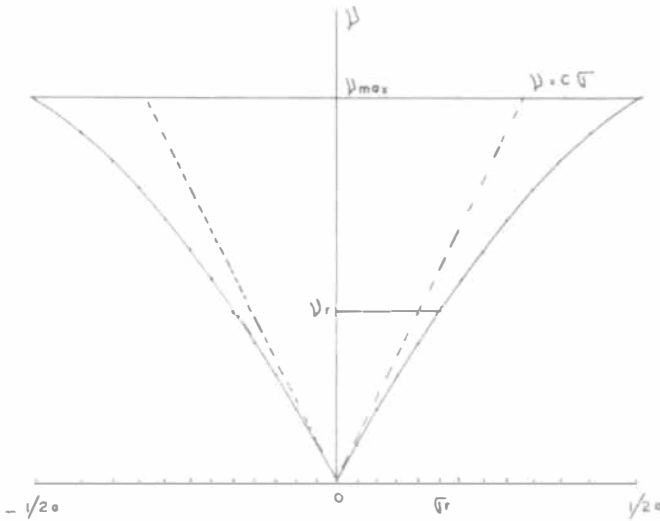


Figura 10.3 La relación de dispersión para las vibraciones de una cadena lineal, la curva sólida corresponde a una cadena infinita, los puntos a una cadena finita y la curva quebrada representa la relación de dispersión $\nu = c\sigma$

donde c es una constante.

Claramente, si N es muy grande el espectro discreto en la fig. 10.3 tiende a aproximarse cada vez más al espectro continuo y por lo tanto podemos calcular $g(\nu)$. De la ecuación (10.42) vemos que el número de vibraciones poseyendo números de onda contenidos entre σ y $\sigma + d\sigma$ es igual a $Nad\sigma$ y un número igual entre $-\sigma$, $-\sigma - d\sigma$ luego entre ν y $\nu + d\nu$ el número de frecuencias será:

$$g(\nu)d\nu = 2Nad\sigma$$

Por otra parte, de la ecuación (10.41)

$$\frac{d\sigma}{d\nu} = \frac{1}{\pi a}(\nu_{\text{máx}}^2 - \nu^2)^{-1/2}$$

y por consiguiente

$$g(\nu)d\nu = \frac{2N}{\pi}(\nu_{\text{máx}}^2 - \nu^2)^{-1/2}d\nu \tag{10.45}$$

es el espectro de frecuencias deseado para el cristal unidimensional. La gráfica de este espectro está dada en la figura 10.4, donde podemos ver que tiende al infinito cuando $\nu \rightarrow \nu_{\text{máx}}$ y para $\nu = 0$ tiene un valor constante igual a $\frac{2N}{\pi}(\nu_{\text{máx}})^{-1}$. En esta figura también se compara este espectro con el correspondiente al modelo Debye para una cadena lineal. Para obtener los resultados de Debye, consideramos el límite de pequeñas oscilaciones, esto es, números de onda tales que $\sigma a \ll 1$ (σ pequeño, λ muy grande). En este caso ξ_j cambia muy poco de un átomo a otro de manera que $ja \rightarrow x$ siendo x una variable continua y por consiguiente

$$\xi = A \text{ sen } 2\pi(\sigma x - \nu t)$$

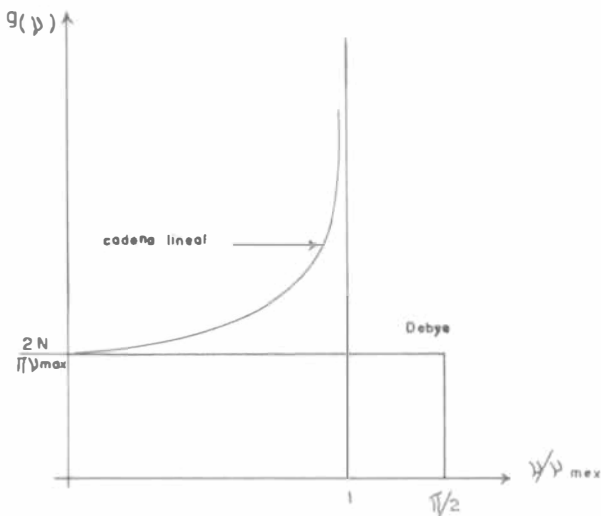


Figura 10.4 Espectro de frecuencias para una cadena lineal comparado con el espectro de Debye (curva punteada)

que para grandes longitudes de onda describe una onda plana en un medio continuo. La velocidad de propagación de las ondas está dada por $c = \frac{\nu}{\sigma}$ donde, por la ecuación (10.41) para σa pequeña

$$\nu(\sigma) \cong \nu_{\max} \pi \sigma a = a \sqrt{\frac{K}{m}} \sigma \tag{10.45a}$$

luego $c = a \sqrt{\frac{K}{m}}$. Este resultado es obvio: las ondas en esta aproximación, ven a la cadena de átomos como una cuerda continua y por consiguiente se propagan como ondas acústicas. Estas ondas dan lugar a las vibraciones acústicas del cristal.

El espectro de frecuencias en esta aproximación se obtiene de la ecuación (10.45) despreciando ν con respecto a ν_{\max} ($\nu_{\max} \gg \nu$). Obtenemos entonces que:

$$g(\nu) d\nu = \frac{2N}{\pi \nu_{\max}} d\nu. \tag{10.46}$$

A partir de esta expresión, la aproximación de Debye se obtiene de inmediato. En efecto, como ν es proporcional a σ para garantizar que solo existen N frecuencias propias en el sistema se introduce la frecuencia de Debye ν_D de manera tal que

$$\int_0^{\nu_D} g(\nu) d\nu = N$$

de donde obtenemos inmediatamente, usando (10.46) que

$$\nu_D = \frac{\pi}{2} \nu_{\max} \tag{10.47}$$

De esta ecuación y de la ecuación (10.45a), vemos que,

$$\nu_D = \pi a \nu_{\max} \sigma_D = \frac{\pi}{2} \nu_{\max}$$

o sea que

$$\sigma_D = \frac{1}{2a}$$

el número de onda máximo es igual en ambos casos pero la frecuencia máxima en el modelo de Debye es $\frac{\pi}{2}$ veces mayor que en el modelo exacto. Este fué el gran mérito de Born y von Kármán, a saber, que se dieron cuenta de la diferencia entre imponer un límite superior sobre σ y no sobre ν . Solamente cuando $\nu \ll \nu_{\max}$, en el límite de bajas frecuencias, el modelo de Debye es correcto lo cual ocurre a bajas temperaturas. Este resultado ha sido deducido sobre la base de que cada sitio de la malla está ocupado por un átomo, pero si el número de ocupacion es mayor, $g(\nu) d\nu$ cambia apareciendo explícitamente dos valores de ν para cada valor de σ , uno da lugar a la "rama acústica" y otro a la "rama óptica" del cristal, cada una correspondiendo a los intervalos de bajas y altas frecuencias, respectivamente (ver Prob. (7)). Por último vale la pena indicar que la extensión de este modelo a tres dimensiones, manteniendo la aproximación armónica, es desde el punto de vista físico similar al modelo simple aquí considerado, pero un tanto más complicado matemáticamente. No profundizaremos mas aquí sobre este caso refiriendo al lector a la referencia (2), sección 64 para una introducción elemental al problema.

Referencias

1. G.H Wannier, Statistical Physics, John Wiley & Sons (1967) Cap. 13. Reeditado por Dover Publications Inc. Mineola, N.Y. 1989
2. R. Becker, Theory of Heat, Springer Verlag New York (1967) 2a. Ed. Cap. V.
3. J.E. Mayer & M.G. Mayer; Statistical Mechanics, John Wiley & Sons (1940) Cap. 11.
4. R.H. Fowler & E.A. Guggenheim; Statistical Thermodynamics, Cambridge Univ. Press (1955).
5. L.D. Landau & E.M. Lifshitz; Statistical Physics, Addison Wesley (1959), Cap. 6.
6. A. H. Wilson, Thermodynamics and Statistical Mechanics, Cambridge Univ. Press (1959).
7. R. Kubo; Statistical Mechanics. North Holland Publ. Co. (1966), p. 116.

Problemas

- Obtener las ecuaciones (10.11) y (10.12).
- a. Los niveles de energía para un oscilador armónico isotrópico tridimensional están dados por $\epsilon_n = (n + 3/2)h\nu$, $n = 0, 1, \dots$. Mostrar que el n -ésimo nivel tiene un grado de degeneración igual a $(n + 1)(n + 2)$. b. Calcular la función de partición para N osciladores y relacionar el resultado con el obtenido a partir del modelo de Einstein.
- a. Usar directamente la definición de la función de Debye para mostrar que a temperaturas altas, $\frac{\Theta_D}{T} \ll 1$

$$D(x) = \frac{1}{3} - \frac{x}{8} + \frac{x^2}{60} + 0(x^4) \quad x = \frac{\Theta_D}{T}$$

y a bajas temperaturas, $\frac{\Theta_D}{T} \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{15} \frac{1}{x^3} - e^{-x}(1 + 0(x))$$

(sugestión: usar $\int_0^x f(x)dx = \int_0^\infty f(x)dx - \int_x^\infty f(x)dx$ y desarrollar $f(x)$ en series de potencias).

b): Usar los resultados del párrafo anterior para mostrar que:

$$\frac{C_V}{Nk} = \begin{cases} 3\left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^2 + \dots\right] & \text{si } \frac{\Theta_D}{T} \ll 1 \\ \frac{12}{5} \pi^4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \left[1 - \frac{15}{4\pi^3} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^3 e^{-\Theta_D/T} + \dots\right] & \text{si } \frac{\Theta_D}{T} \gg 1 \end{cases}$$

- Obtener las ecuaciones (10.34) y (10.35) citadas en el texto y mostrar que para el modelo de Debye, la constante de Grüneisen Γ es igual a $1/3$.
- Los valores de las velocidades de propagación transversal y longitudinal están relacionadas con las constantes elásticas del medio. Estas constantes pueden tomarse como β la compresibilidad y σ , la relación de Poisson, en cuyo caso

$$C_t^2 = \frac{3(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)\beta\rho} \quad C_l^2 = \frac{3(1 - 2\sigma)}{2(1 + \sigma)\beta\rho}$$

donde ρ es la densidad. Para varios metales, ρ , σ y β están dados en la tabla siguiente así como el valor de Θ_D obtenido de la curva experimental de C_V

Substancia	ρ en grs/cm ³	$\beta \times 10^{12}$ cm ² /dinas	σ	Θ_D exp.
Al	2.71	1.36	0.337	398
Cu	8.96	0.74	0.334	315
Ag	10.53	0.92	0.379	215
Pb	11.32	2.0	0.446	88

Calcular los valores de Θ_D de la ecuación que la relaciona con C_t y C_l , comparar los resultados con los valores experimentales y discutirlos a la luz del modelo de Debye.

6. Usar la ecuación para ondas planas en una cuerda, con condiciones a la frontera periódicas con periodo $L = Na$ para obtener directamente el espectro de frecuencias de una cadena lineal en la aproximación de Debye.
7. Considérese una cadena lineal que consiste de dos tipos de átomos con masas distintas M y m , dos átomos consecutivos separados, en equilibrio, una distancia a . Suponiendo una interacción elástica con una constante restitutiva K , entre vecinos más cercanos, mostrar que las frecuencias están dadas por

$$4\pi^2\nu^2 = \frac{K}{mM} \{ (M + m) \pm [M^2 + m^2 + 2mM \cos 2\sigma a]^{1/2} \}$$

donde $\sigma = \frac{\pi}{Na} r$, $|r| = 0, 1, \dots, \frac{N}{2}$. Usar este resultado para obtener las ramas óptica y acústica de $\nu(\sigma)$ para $M = 2m$ y para $M \gg m$. En el primer caso, hacer una gráfica en el intervalo $-\frac{1}{4\sigma} \leq a \leq \frac{1}{4\sigma}$.

8. Utilice la ecuación (10.26) para mostrar que la entropía de un cristal en el modelo de Debye es

$$S = \frac{12Nk}{\nu_D^3 T} \int_0^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\beta h\nu} - 1} - 3Nk \ln(1 - e^{-h\nu_D/kT}) + k \ln g_0$$

donde g_0 es la degeneración del estado base. A bajas temperaturas $T \ll \Theta_D$ mostrar que esta expresión se reduce a

$$S = k \ln g_0 + \frac{4}{5} \pi^4 Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3.$$

9. Mostrar que la ecuación de estado para un sólido cristalino en el modelo de Debye está dada por

$$p = \frac{9}{8} Nk \frac{d\Theta_D}{dV} - 9Nk \frac{d\Theta_D}{dV} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^4 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

10. Usar el resultado del problema anterior y la ecuación (10.33) para C_V , para mostrar que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \frac{C_V}{V} \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}$$

y que

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{K_T C_V}{V} \frac{d \ln \Theta_D}{d \ln V}$$

donde K_T es la compresibilidad isotérmica. La constante de Grüneisen Γ se define como

$$\alpha = \Gamma \frac{K_T C_V}{v^*}$$

donde $v^* = \frac{M}{\rho}$ es el volumen molar y ρ la densidad, M el peso molecular. Mostrar que para el modelo de Debye, $\Gamma = 3^{-1}$.

11. Deducir la ecuación de Nernst-Lindemann,

$$\frac{C_p^* - C_v^*}{C_v^*} = \Lambda C_v^* T$$

donde $\Lambda = \Gamma^2 \frac{K_T}{v^*}$.

12. Mostrar explícitamente que $C_V(T)$ para el modelo de Debye obedece una ley de estados correspondientes.
13. La temperatura característica de Debye para el diamante es de 1843°K y la de Einstein es de 1450°K. El valor experimental de C_v para este material a 207°K es de 2.68×10^3 joules/kg·mol°K. Calcular C_v a esta temperatura de las ecuaciones de Debye y Einstein y comparar con el experimento. Dar una interpretación física del resultado.
14. Los valores experimentales para C_v del Cadmio a bajas temperaturas son los siguientes,

$T^\circ\text{K}$	1	2	10	20	25	30	40	50	100
C_v (cal/mol°K)	2.16×10^{-4}	8.9×10^{-4}	0.216	1.24	1.78	2.31	3.15	3.80	5.28

- ¿Obedece C_v la ley de Debye ($C_v \sim T^3$) para $T \ll 2^\circ\text{K}$?
 - Suponiendo que $\Theta_D = 135^\circ\text{K}$, ¿concuerdan los datos teóricos y experimentales para C_v ? (Calcular un par de valores para C_v).
15. Usar la ecuación para ondas planas en una cuerda vibrando, con condiciones periódicas a la frontera co periodo $L = Na$ para obtener directamente el espectro de frecuencias de una cadena lineal en la aproximación de Debye.
16. El modelo de un sólido cristalino de Debye se caracteriza porque el espectro de frecuencias es proporcional a ν^2 . (cf. Ec. 10.21). ¿Que ocurre si $g(\nu) \sim \nu^k$, $k > 2$? Calcule la energía interna y el calor específico de este sistema.

Capítulo 11

Gases imperfectos y región crítica

Consideremos ahora el comportamiento termodinámico de gases imperfectos, esto es, sistemas en los cuales las partículas interactúan entre sí a través de un potencial intermolecular que en general tiene las características señaladas en la figura 11.1 (gases no polares) y que puede describirse a través de la fórmula de Lennard-Jones

$$\phi(r) = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (11.1)$$

donde r_0 es el punto donde $\phi(r) = 0$. También como

$$\left(\frac{d\phi(r)}{dr} \right)_{r=r_m} = 0, \quad (11.2)$$

entonces

$$r_m = 2^{1/6} r_0 \quad (11.3)$$

así que el potencial puede caracterizarse a través de dos parámetros r_0 , su alcance y ϵ , la profundidad del pozo atractivo.

Para calcular las funciones de partición podemos usar la expresión clásica para Z pues con excepción del He^4 y el H_2 a bajas temperaturas y densidades altas todos los gases tienen un parámetro de degeneración mucho mayor que uno

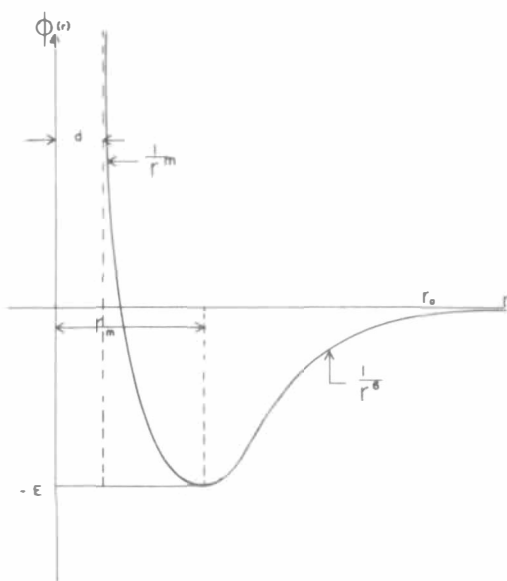


Figura 11.1 Forma típica de un potencial intermolecular para átomos de gases nobles. La parte repulsiva r^{-m} es usualmente dada con $11 \leq m \leq 13$. Si $m = 12$ el potencial se llama de Lenard-Jones.

TABLA I

Gas	$T_c(K)$	$p_c(\text{atm.})$	$\frac{v_m}{N} \times 10^{22} \text{cm}^3$	$\frac{Z_{tr}}{N}$
Helio, He	5.3	2.26	0.96	1.8
Argón, Ar	151	48	1.25	11200.0
Hidrógeno, H ₂	33.3	12.8	1.08	6
Oxígeno, O ₂	154.4	49.7	1.23	8000
Vap. agua H ₂ O	647.4	218	0.93	22000.0

Entonces:

$$Z = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta H(\mathbf{p}, \mathbf{r})} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \dots d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (11.4)$$

Si ahora suponemos que

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) \quad (11.5)$$

la integral sobre las p 's no es más que la función de partición del gas clásico,

$$\left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \equiv \frac{1}{\lambda^3}$$

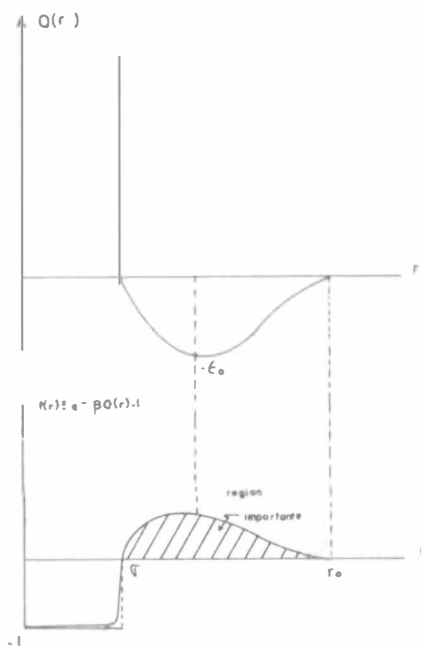


Figura 11.2 Gráfica comparativa entre el potencial intramolecular $\phi(r)$ y la función de Mayer $f(r) = e^{-\beta\phi(r)} - 1$, $\beta = (kT)^{-1}$.

donde λ es la longitud de onda térmica de Broglie y por lo tanto,

$$Z = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int \dots \int e^{-\beta \sum_{i,j} \phi(r_{ij})} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (11.6)$$

$$\equiv \frac{1}{\lambda^{3N} N!} Q(\beta) \quad (11.7)$$

donde $Q(\beta)$ es la llamada función de partición configuracional y es la medida por la cual el comportamiento del sistema difiere del comportamiento de un gas perfecto.

Para integrar la función de partición configuracional seguiremos el método de Mayer¹ que es válido a densidades menores que la densidad crítica. Notemos que

$$e^{-\beta \sum_{i < j} \phi(r_{ij})} = \prod_{i < j} e^{-\beta \phi(r_{ij})} \quad (11.8)$$

y $\phi(r_{ij})$ es ∞ para $r < d$, tiene un mínimo en r_m (ver fig. 11.2) y después de r_0 se hace cero. Entonces, las contribuciones de estos factores a la integral de configuración provienen de aquellos cúmulos de moléculas que están todas dentro

¹Ver ref. (1)

del alcance mutuo de sus potenciales intermoleculares. Para poner en evidencia este hecho, definimos una función

$$f(r_{ij}) \equiv e^{-\beta\phi(r_{ij})} - 1 \quad (11.9)$$

de modo que $f(r_{ij}) = -1$ para $r_{ij} \leq d$ tiene un máximo en r_m y tiende rápidamente a cero cuando $\phi(r_{ij})$ tiende a cero (ver fig. 11.2). Entonces,

$$\sum_{i < j} e^{-\beta\phi(r_{ij})} = \prod_{i < j} (1 + f_{ij}) = 1 + \sum_{i < j} f_{ij} + \sum_{i < j} \sum_{k < \ell} f_{ij} f_{k\ell}, \text{ etc.}$$

de manera que

$$Q(\beta) = V^N + \sum_{i < j} \int \cdots \int f_{ij} dr_1 \cdots dr_N + \sum_{i < j} \sum_{k < \ell} \int \cdots \int f_{ij} f_{k\ell} dr_1 \cdots dr_N \quad (11.10)$$

el primer término corresponde a un gas ideal, el segundo dá las correcciones por interacciones binarias, etc. Si por el momento consideramos sólo la primera corrección al gas ideal vemos que

$$\begin{aligned} \sum_{i < j} \int f_{ij} dr_1 \cdots dr_N &= \frac{N(N-1)}{2} \int \int f(r_{12}) dr_1 dr_2 \cdot V^{N-2} \\ &= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-2} \int f(r) dr \int dr_1 \\ &= \frac{N(N-1)}{2} V^{N-1} 4\pi \int_0^\infty f(r) \cdot r^2 dr \end{aligned}$$

Llamemos

$$b_2(T) = \int_0^\infty f(r) 4\pi r^2 dr \quad (11.11)$$

y

$$\ln Z = -\ln \lambda^{3N} N! + \ln[V^N + \frac{N^2}{2} V^{N-1} b_2 + \cdots]$$

luego

$$\ln Q(\beta) = N \ln V + \ln[1 + \frac{N^2}{2V} b_2 + \cdots]$$

Como el factor $\ln \lambda^{3N} N!$ no depende de V , la ecuación de estado del gas está dada por

$$\begin{aligned} p &= kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right) = kT \left\{ \frac{N}{V} + \frac{1}{1 + \frac{N^2}{2V} b_2} \left(\frac{-N^2}{2V^2} b_2 \right) + \cdots \right\} \\ &= kT \left\{ \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} b_2 \left(1 - \frac{N^2}{2V} b_2 + \cdots \right) \right\} \\ &= kT \left\{ \frac{N}{V} - \frac{N^2}{2V^2} b_2 \right\} \end{aligned}$$

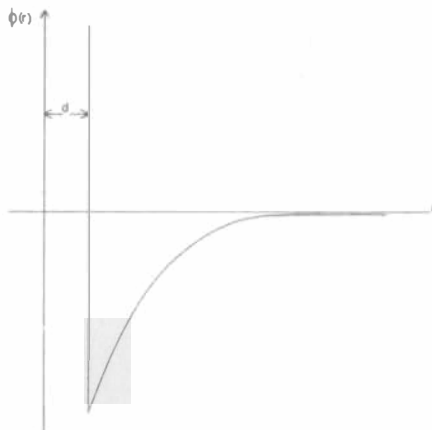


Figura 11.3 Potencial de Van der Waals. En realidad la parte atractiva es muy débil y sólo tiende a cero asintóticamente.

que finalmente puede escribirse como

$$p = nkT + n^2 kTB(T) + \dots, \quad (11.12)$$

donde

$$B(T) \equiv -\frac{b_2(T)}{2} = -\frac{1}{2} \int_0^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) 4\pi r^2 dr \quad (11.13)$$

es el llamado segundo coeficiente de virial para el gas imperfecto. Cabe notar que esta deducción es inconsistente pues $\frac{N^2}{2V} b_2$ se considera el término dominante para desprestigiar los otros y después para llevar a cabo el desarrollo binomial se supone que

$$\frac{N^2}{2V} b_2 < 1$$

o sea

$$\frac{n}{2} |B(T)| < \frac{1}{N}$$

que es despreciable frente a la unidad. Sin embargo, la ecuación resultante es excepcionalmente útil y adecuada sobre todo a densidades moderadas.

Veamos ahora como para un potencial intermolecular aún más simplificado, $B(T)$ conduce a la ecuación de Van der Waals. Substituyamos el potencial real por el representado en la figura 11.3. Entonces

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r \leq d \\ \rightarrow 0 & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (11.14)$$

$$B(T) = \frac{1}{2} \int_0^d 4\pi r^2 dr - \frac{1}{2} \int_d^\infty (e^{-\beta\phi(r)} - 1) \cdot 4\pi r^2 dr$$

La primera integral se realiza de inmediato y para la segunda tomamos su cuenta que entre $d < r < \infty$ el potencial tiende a cero (14) y la exponencial puede desarrollarse de manera que

$$B(T) = \frac{2}{3}\pi d^3 + \frac{1}{kT} \int_d^\infty \phi(r) 2\pi r^2 dr = \frac{2}{3}\pi d^3 - \frac{a'}{kT}$$

donde

$$a' = - \int_d^\infty \phi(r) 2\pi r^2 dr$$

Notemos que $\frac{2}{3}\pi d^3 = 4V_0$, $V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3$ el volumen de una molécula de diámetro $d = 2R$ considerado como esfera rígida. A este término le llamaremos b' luego

$$B(T) = b' - \frac{a'}{kT} \quad (11.15)$$

y

$$p = nkT + n^2(b' - \frac{a'}{kT})kT$$

$$p + a'n^2 = nkT(1 + b'n) \simeq \frac{nkT}{1 - nb'}$$

si $b'n < 1$.

Entonces

$$(p + a'n^2)(\frac{1}{n} - b') = kT$$

En términos del volumen molar V^* , introducimos el número Avogadro N_0 y escribimos que,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{N}{N_0} \cdot \frac{N_0}{V} = \frac{\nu N_0}{V} = \frac{N_0}{v^*}$$

$$(p + a' \frac{N_0^2}{v^{*2}})(\frac{v^*}{N_0} - b') = kT$$

o llamando

$$a \equiv a' N_0^2 \quad b' N_0 = b \quad (11.16)$$

$$\left(p + \frac{a}{v^{*2}}\right)(v^* - b) = RT \quad (11.17)$$

que es la ecuación de Van der Waals. Nótese que

$$a = N_0^2 \int_d^\infty \phi(r) \cdot 2\pi r^2 dr = \frac{N_0(N_0 - 1)}{2} \int_d^\infty \phi(r) \cdot 4\pi r^2 dr \quad (11.18)$$

es la energía potencial promedio entre todos los pares de partículas que se encuentran en el volumen V . En efecto, la probabilidad de que una partícula esté a una distancia entre r y $r + dr$ de otra tomada arbitrariamente es $\frac{4\pi r^2 dr}{V}$. Si la energía potencial es $\phi(r)$, entre estas partículas hay una energía potencial $\phi(r) \cdot \frac{4\pi r^2 dr}{V}$. Integrando entre d é ∞ y multiplicando por el número de pares de moléculas que por V obtenemos a , o sea, es una medida de la energía potencial promedio que hay entre cada pareja de moléculas.

Por esta razón a la ecuación de Van der Waals se le llama una teoría de campo promedio; esencialmente substituye la energía potencial de cada molécula en el campo de las demás por una energía promedio que es la misma para todas. La ecuación de Van der Waals puede deducirse directamente de la ecuación de la función $Q(\beta)$ bajo esta hipótesis.*

Vamos ahora a discutir dos usos muy importantes de la ecuación para el segundo coeficiente del virial. Si $\phi(r)$ es conocido, $B(T)$ se puede calcular. Alternativamente, $B(T)$ se puede medir con mucha precisión y por tanto puede usarse esa fórmula para determinar $\phi(r)$. Sin embargo, por razones de analiticidad de $\phi(r)$ ninguno de los dos métodos se usa en la actualidad. Lo que se hace es una hipótesis respecto de $\phi(r)$ y luego determinar cuáles son los parámetros ϵ y r_m que mejor ajuste dan a los resultados experimentales. Con ese valor de $\phi(r)$ se calcula el tercer coeficiente del virial y el resultado a su vez se compara con determinaciones experimentales. Los resultados aunque aceptables muestran claramente lo primitivo del método ya que se han ignorado todos los términos de orden superior en la ec. (11.10). En seguida veamos, como segundo punto, un aspecto muy importante de la teoría del gas imperfecto conocido como la *ley de los estados correspondientes*. Hay una clase de potenciales intermoleculares, como el de Lennard-Jones, que contienen sólo dos parámetros que varían de gas a gas. Estos potenciales son de la forma

$$\phi(r) = \epsilon f\left(\frac{r}{r_m}\right) \quad (11.19)$$

y las funciones termodinámicas obtenidas a partir de ellas dependen de tres constantes, ϵ , r_m y k (ó $R = N_0 k$). La función de partición clásica dada por la ec. (11.4) se puede expresar, para cada clase de gases cuyas propiedades moleculares están descritas por (11.19) con la misma forma de f , en términos de parámetros adimensionales refiriendo todas las longitudes a r_m y energías a ϵ .

Hagamos,

$$\mathbf{r}_i = r_m \mathbf{r}_i^*, \quad \frac{kT}{\epsilon} = (\beta\epsilon)^{-1} = T^* \quad (11.20)$$

*Ver Cap. 10. Ref. (3) citada Cap. 2 y problema 4.

Entonces, la ec. (11.4) puede reescribirse como,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int \dots \int e^{\sum_{i < j} \beta \phi(r_i - r_j)} dr_1^* \dots dr_n^* r_m^{3N} \\ &= \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k T r_m^2}{h^2} \right)^{3N/2} \int_{v_m/r_m^3} dr_1^* \dots \int dr_N^* e^{-\sum_{i < j} \phi(r_i^* - r_j^*)/T^*} \\ F &= -kT \ln \left(\frac{2\pi m k T r_m^2}{h^2} \right)^{3N/2} - kT \ln \frac{1}{N!} \int dr_1^* \dots \int dr_N^* e^{-\sum_{ij} \frac{\phi(r_{ij}^*)}{T^*}} \end{aligned}$$

y usando la definición de volumen molar $v^* = \nu^{-1}V$,

$$p = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial v^*} \right) \frac{\partial v^*}{\partial V} = - \left(\frac{\partial F}{\partial v_m} \right) \text{ para una mol } (\nu = 1)$$

y

$$p = \frac{\epsilon}{N_0 r_m^3} \left(\frac{kT}{\epsilon} \right) \frac{\partial}{\partial (v_m/N_0 r_m^3)} \ln \frac{1}{N!} \int dr_1^* \dots \int dr_N^* e^{-\sum_{i < j} \phi(r_{ij}^*)/T^*} \quad (11.21)$$

donde la integral sólo depende de los parámetros adimensionales v_m/r_m^3 y T^* . Además es idéntica para todos los gases que obedezcan el mismo potencial por pares $\phi(r_{ij})$.

Así, todas las propiedades termodinámicas de clases de gases, pueden expresarse en términos de funciones universales si se emplean variables adimensionales adecuadas. Cuando este es el caso se dice que el sistema obedece la ley de estados correspondientes. Dos gases de una clase en estados descritos por los mismos parámetros se dice que están en estados correspondientes porque la relación entre ellos son iguales aunque sus presiones o temperaturas sean diferentes. Para mayores detalles el lector puede consultar las referencias (3) y (4) del cap. 2.

Volviendo a la ec. (11.10), en la cual arbitrariamente ignoramos todos los términos que contienen productos de f_{ij} se puede uno preguntar sobre su importancia en el cálculo de funciones termodinámicas y sobre la dificultad que implica su evaluación. Por ejemplo, el tercer coeficiente del virial $B_3(T)$ proviene del término

$$\sum_{ij} \sum_{kl} \int f_{ij} f_{kl} dr_1 \dots dr_N$$

obviamente, con $i \neq j$ y $k \neq l$ y el término $f_{12} f_{23} f_{31}$ que representa la interacción simultánea de 3 partículas tomadas de dos en dos. El resto de los términos pueden expresarse en términos de la función $b_2(T)$ definida en la ec. (11.11) y así mostrar que

$$B_3(T) = -\frac{1}{3V} \int \int \int f_{12} f_{13} f_{23} dr_1 dr_2 dr_3 \quad (11.22)$$

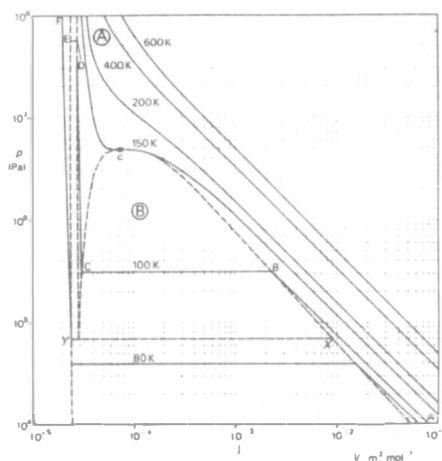


Figura 11.4 Las isotermas del Argón (líneas sólidas) graficadas en un sistema log-log. La curva punteada $XBCc$ es la curva de coexistencia, c es el punto crítico. XY representa la porción horizontal de una isoterma en la región heterogénea B . A es la región del fluido homogéneo. DE es la porción de una isoterma donde coexisten el sólido y el líquido.

esto es, solo las interacciones simultáneas entre las tres partículas subsisten de las muchas posibilidades. La demostración de la ecuación (11.22) se deja como un ejercicio, mencionando de paso que es el caso más simple de un resultado general del método de Mayer para evaluar la serie completa (ver refs. (1) y (2)). Sin embargo, el uso de la ecuación de estado implícita en el método, por ser un desarrollo en series de potencias de la densidad sólo es útil a densidades bajas y moderadas, para asegurar su rápida convergencia, pero es totalmente inaplicable en la vecindad del punto crítico así como en la fase líquida. Por estas razones su estudio detallado se ha visto reducido a casos muy concretos y de poco interés general.

Las consideraciones anteriores desembocan de una manera natural en una pregunta cuyo contenido proviene de la termostática clásica misma: ¿hasta qué punto es posible deducir del conocimiento de los potenciales intermoleculares las propiedades pVT de una sustancia pura? En una versión simplificada, esto se reduce a calcular la forma de las isotermas para dicho sistema tal y como se exhiben en la figura 11.4.

Es evidente que debajo de la isoterma crítica este cálculo requiere que las isotermas exhiban las discontinuidades matemáticas inherentes a la región heterogénea donde gas y líquido coexisten en equilibrio e inclusive aquellas que sabemos experimentalmente caracterizan al punto crítico, el punto donde cesan de coexistir las fases líquida y gaseosa.

La respuesta satisfactoria a ésta interrogante sigue siendo un reto a los físicos y fisicoquímicos dedicados a estas cuestiones. Una exposición muy ex-

tensa y completa de este problema se encuentra en otra obra del autor* y no la repetiremos aquí. Basta reafirmar lo que hasta hoy se sabe del problema. Si la función de partición $Z(T, V, N)$ y por ende la ecuación de estado de ella derivable, son funciones analíticas de la temperatura y la densidad, la predicción sobre cómo se comporta la sustancia, el gas en este caso, en la vecindad de $T = T_c$, $\rho = \rho_c$ no dependen de la naturaleza de la sustancia misma y las funciones termodinámicas escogidas para describir dicho comportamiento, exhiben discontinuidades que pueden caracterizarse por expresiones algebraicas cuya estructura contiene ciertos exponentes cuyos valores no concuerdan con el experimento. De ahí que en la última década se hayan propuesto modelos un tanto ad-hoc para intentar describir y entender estos fenómenos, sin que la última palabra haya sido pronunciada. Algunos de los puntos que carecen de una explicación satisfactoria son:

- i. Los modelos propuestos para entender una transición de fase se han asociado a sistemas en fase condensada (sólida) cuya estructura exhibe una disposición geométrica regular. Para el caso de líquidos dichos modelos son inaplicables.
- ii. La fase líquida como veremos más adelante, se resiste a ser atacada por el camino de la función de partición.
- iii. Se desconoce la forma analítica de la curva de fusión y su extrapolación a la región de altas presiones.
- iv. No se ha obtenido una explicación microscópica del punto triple.
- v. El caso de mezclas binarias y multicomponentes es prácticamente un problema abierto.
- vi. La idea del campo promedio introducida por Van der Waals en la obtención de su ecuación subsiste como pilar en los modelos que se emplean para superar estas deficiencias, y sin embargo, su validez es un tanto cuestionable.

Para mayores referencias sobre este tema se sugiere al lector ver el Cap. 14 de la ref. (2) citada en el capítulo 2 y toda la literatura ahí mencionada.

Referencias

1. J. E. Mayer y M.G. Mayer; *Statistical Mechanics* (John Wiley & Sons 2nd. ed. 1975).
2. L. García Colín S; *Mecánica Estadística* (Notas mimeografiadas UAM-Iztapalapa, 1975).

*Ver ref. 1 cap. 2

3. D.A. Mc. Quarrie; Statistical Thermodynamics (Harper & Row, New York 1973) cap.15
4. J. O. Hirschfelder, C.F. Curtiss and R. B. Bird; Molecular Theory of Liquids and Gases (John Wiley & Sons 2nd. Ed. New York) 1964.

Problemas

1. Consultar la literatura para dar una derivación de la ec. (11.22) del texto.
2. Exprese la ecuación de Van der Waals como un desarrollo en el virial y calcule explícitamente los coeficientes.
3. ¿Podría ud. modificar la forma del potencial intermolecular dada en la fig. 10.3 para obtener la ecuación de Van der Waals sin afectar la naturaleza de la ecuación? Discuta su respuesta con precisión.
4. Considere la integral de configuración para un gas imperfecto y sustituya la energía potencial $\sum_{i < j} \phi(r_{ij})$ por una energía potencial promedio $\phi_e(\mathbf{r})$ que representa el potencial promedio que $N - 1$ moléculas ejerce sobre una molécula arbitraria del gas. Muestre entonces que

$$Q(\beta) = \left[\int_V e^{-\beta\phi_e(\mathbf{r})} d\mathbf{r} \right]^N$$

- b. Sea V_e la región del recipiente V en la cual, debido a la repulsión entre las moléculas $\phi_e(\mathbf{r}) \rightarrow 0$ De argumentos para ver que

$$Q(\beta) \simeq \left[(V - V_e) e^{-\beta\langle\phi_e\rangle} \right]^N$$

donde $\langle\phi_e\rangle$ es un promedio efectivo constante de ϕ_e .

- c. Muestre que

$$\langle\phi_e\rangle \cong \frac{1}{2} N \langle u \rangle$$

donde $\langle u \rangle = \frac{1}{V} \int_{\sigma}^R u(r) 4\pi r^2 dr$, σ siendo el diámetro de la coraza rígida del potencial intermolecular y R una distancia arbitraria ($R > \sigma$) entre la molécula arbitraria y otra cualquiera del gas. Además, muestre también que $NV_e =$ Volumen excluido total excluido de las moléculas, de modo que $V_e = b'N$, $b = 4v_0$, $v_0 =$ volumen de una molécula concebida como esfera dura.

- d. Use el valor resultante de $Q(\beta)$ para obtener la ecuación de estado de Van der Waals y discuta la *física* detrás de la deducción.

- 5 Calcular el segundo coeficiente del virial para un gas imperfecto cuyas moléculas interaccionan a través del potencial de Sutherland,

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -C \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 & r \geq \sigma \end{cases}$$

siendo σ el diámetro de una esfera rígida y C una constante. Suponer que $kT \gg C$. Calcular la ecuación de estado y C_V .

6. Calcular el segundo coeficiente del virial para un gas cuyas moléculas interaccionan de acuerdo con un potencial de pozo cuadrado,

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon_0 & \sigma \leq r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases}$$

donde σ es el diámetro de la esfera rígida y r_0 el alcance del potencial. Suponiendo que $\epsilon_0/kT < 1$, obtener los valores de las constantes a y b de la ecuación de Van der Waals en términos de σ_0 , r_0 , ϵ_0 y N_0 , el número de Avogadro. Dar la interpretación física de ellas.

7. Usando una función de partición configuracional conteniendo términos que incluyen interacciones binarias en un gas real, deducir una expresión para el calor específico del gas a volumen constante y su potencial químico.
8. Calcular las funciones termodinámicas de un gas formado por “esferas suaves”, esto es que interaccionan a través del potencial

$$\phi(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ -c/r^5 & r > \sigma \end{cases}$$

c siendo una constante y σ el diámetro de la esfera dura.

9. ¿Tiene sentido valuar el segundo coeficiente del virial para un gas formado por partículas cargadas, positivas o negativas, y $\phi(r)$ fuese el potencial electrostático?. Explique su respuesta.
10. El Ar tiene una temperatura crítica de -122°C y una presión crítica de 44 atm. Su peso molecular es de 40 g/mol.
- Calcular su densidad crítica aproximada usando la ecuación de Van der Waals.
 - Determinar las constantes a y b y estimar el radio de un átomo de argón.
 - Para muchos gases, el factor de compresibilidad $Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$ es de 0.29. Calcular la densidad crítica del argón y comparar con (a). Explicar.
11. Deducir la forma del tercer coeficiente virial para un gas formado por esferas duras.

12. ¿Cuál es el mayor obstáculo que encontraría ud. en usar las ideas del campo promedio (problema 4) para deducir una ecuación de estado diferente a la ecuación de Van der Waals?.
13. El segundo coeficiente del virial para el Kriptón como función de la temperatura está dado por

$T(K)$	273	323	373	423	473	523	573
$B(T) \text{ cm}^3/\text{mol}$	-630	-42.8	-28.9	-18.8	-11.1	-5.7	-1.2

Suponiendo que el potencial de interacción es un pozo cuadrado (ver problema 6) determinar la mejor selección de los parámetros σ , r_0 y $\epsilon \equiv \frac{|\epsilon_0|}{k}$ que mejor reproduzca estos datos. σ y r_0 están dados en cms. y ϵ en K .

14. Probar que a primer orden en el volumen específico $V = V/N$; la ecuación de estado de un gas de Bosé-Einstein puede escribirse como

$$\frac{pv}{kT} = 1 - \frac{1}{2^{5/2}} \left[\frac{\lambda^3}{v} \right] + \dots$$

donde $\lambda \equiv h/(2\pi mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda térmica ¿qué interpretación tiene dicho término a la luz de la ecuación de estado del virial?

15. Calcule el valor específico, la entalpía y la entropía del gas de esferas suaves del problema 8. Usar la aproximación de Mayer hasta el segundo coeficiente del virial. Compare los resultados con los de un gas perfecto.
16. La temperatura de Boyle se define como aquella a la cual el segundo coeficiente del virial se hace cero. Calcular esta temperatura para un gas de Van der Waals y de los gases considerados en los problemas 5,6 y 8. Discutir los resultados.
17. ¿Existe un principio de estados correspondientes para un gas formado por esferas duras? Explicar.
18. Calcular la primera corrección a la ecuación de estado de un gas ideal que resulta de las interacciones intermoleculares para la función de Helmholtz F , la función de Gibbs G , la entropía S , C_v y C_p .

Capítulo 12

Propiedades eléctricas y magnéticas de la materia

El estudio del comportamiento de sistemas de muchas partículas, sea en fase gaseosa o condensada, sujetos a la influencia de campos eléctricos o magnéticos, no solo es de mucho interés conceptual, también ofrece muchas perspectivas de carácter más práctico. Por ejemplo, en el dominio de la termostática la introducción de estos campos conduce a una serie de fenómenos, como la superconductividad, ferroelectricidad, electrostricción y otros, que solo pueden describirse a través de relaciones termodinámicas generales. Su cálculo a partir de modelos microscópicos cae dentro del dominio de la mecánica estadística y es precisamente a través de dichos modelos que podemos apreciar el alcance y las limitaciones que todavía hoy prevalecen en el estudio de dichas propiedades. En este tratamiento introductorio vamos a discutir la polarización eléctrica en gases ideales, el fenómeno del paramagnetismo que se introdujo en el capítulo 2 como un ejemplo ilustrativo del poder del método de Boltzmann y finalmente el ferromagnetismo, que constituye el fenómeno típico sobre el cual están edificados todos los esfuerzos de carácter teórico que se han realizado en los últimos treinta años para entender el comportamiento de la materia en la vecindad de puntos críticos y las transiciones de fase.

1 Polarización Eléctrica

Empecemos por el fenómeno más simple que es el de la polarización eléctrica, esto es, el comportamiento de un sistema formado por N dipólos elementales en

presencia de un campo eléctrico externo. Suponemos que el sistema es un gas clásico formado por N dipólos elementales de magnitud $e_i \mathbf{r}_i$ donde e_i es la carga del i -ésimo dipólo y \mathbf{r}_i su distancia, de manera que el momento eléctrico total que llamaremos μ_e , esta dado por

$$\mu_e = \sum_{i=1}^N e_i \mathbf{r}_i \quad (12.1)$$

En presencia de un campo externo \mathbf{E} , la energía de interacción del sistema de N dipólos suponiendo que $\mathbf{E} = \hat{\mathbf{k}}E$, $\hat{\mathbf{k}}$ siendo un vector unitario a lo largo del eje z , esta dada por

$$E_I = -\mu_e \cdot \mathbf{E} = -E \sum_i e_i r_i \cos \theta_i \quad (12.2)$$

donde θ_i es el ángulo que el i -ésimo dipólo forma con $\hat{\mathbf{k}}$. Para un dipólo cualquiera, su energía total esta dada por (ver apéndice III)

$$\epsilon_{T'} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} (p_\theta^2 + \frac{p_\varphi^2}{\sin^2 \theta}) + \mu_e E \cos \theta \quad (12.3)$$

donde I es el momento de inercia del dipólo considerado como un rotor rígido. Entonces clásicamente, el momento dipolar promedio de cada molécula esta dado por

$$\langle \mu_e \rangle = \frac{\int \dots \int \mu_e \cos \theta e^{-\epsilon_{T'}/kT} dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \dots \int e^{-\epsilon_{T'}/kT} dp_x dp_y dp_z dp_\theta dp_\varphi \sin \theta d\theta d\varphi}, \quad (12.4)$$

de acuerdo con la definición de promedio estadístico a la Boltzmann. Sustituyendo (12.3) en (12.4) y cancelando las integrales sobre $dp_x dp_y dp_z$ que aparecen en el numerador y el denominador obtenemos que

$$\langle \mu_e \rangle = \frac{\mu_e \int \int e^{-(\beta/2I)p_\theta^2} dp_\theta d\varphi \int_0^\infty e^{\frac{\beta p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}} dp_\varphi \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta e^{\mu_e \beta E \cos \theta} d\theta}{\int \int e^{-(\beta/2I)p_\theta^2} dp_\theta d\varphi \int_0^\infty e^{\frac{\beta p_\varphi^2}{2I \sin^2 \theta}} dp_\varphi \int_0^\pi \sin \theta e^{\mu_e \beta E \cos \theta} d\theta}$$

cancelando los dos factores comunes obvios e integrando sobre dp_φ se reduce a

$$\begin{aligned} \langle \mu_e \rangle &= \frac{\mu_e \int_0^\pi \cos \theta \sin \theta e^{\beta \mu_e E \cos \theta} d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta e^{\beta \mu_e E \cos \theta} d\theta} \\ &= \frac{1}{E} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_{-1}^{+1} e^{\mu_e \beta E y} dy \end{aligned}$$

después de hacer $\cos \theta = y$ y reducir la expresión resultante. Llevando a cabo la integral y derivando respecto a β obtenemos finalmente que

$$\langle \mu_e \rangle = \mu_e \mathcal{L}(x) \quad (12.5)$$

donde $x \equiv \mu_e E/kT$ y $\mathcal{L}(x)$ es la función de Langevin (ver prob. 14) definida como

$$\mathcal{L}(x) \equiv \coth x - \frac{1}{x} = \begin{cases} \frac{x}{3} + \frac{x^3}{45} & \text{si } x < 1 \\ 1 & \text{si } x \gg 1 \end{cases} \quad (12.6)$$

Véase que x representa un parámetro adimensional que mide la competencia entre la energía eléctrica $\mu_e E$ y la energía térmica kT . El campo tiende a alinear los dipólos en la dirección \mathbf{k} y la energía térmica se opone a ello. Si el campo es fuerte y predomina sobre kT , $\mathcal{L}(x) \rightarrow 1$ y la polarización total P es simplemente $P = \frac{N\mu_e}{V} = n\mu_e$ (por unidad de volumen). Sin embargo, el caso interesante ocurre si el campo es débil y T es grande, $x < 1$ y por lo tanto,

$$\langle \mu_e \rangle = \frac{1}{3} \frac{\mu_e^2 E}{kT} \quad (12.7)$$

Las implicaciones de este resultado son un tanto interesantes. En efecto, en estas condiciones

$$P = \frac{N}{V} \langle \mu_e \rangle = \frac{1}{3} n \frac{\mu_e^2}{kT} \cdot E = \chi E$$

la susceptibilidad eléctrica χ está dada por

$$\chi = \frac{n\mu_e^2}{3kT} = \frac{C}{T} \quad (12.8)$$

que es idéntica en forma a la ley de Curie deducida en el capítulo 2. C es una constante cuyo valor $n\mu_e^2/3k$ puede calcularse si se conoce el valor de μ_e .

Hasta ahora solo hemos tomado en cuenta el efecto del campo externo \mathbf{E} en orientar a las moléculas en su dirección, pero éste no es el único efecto. En vista de que la molécula que forma el dipólo tiene una "nube" o distribución electrónica, ésta puede ser distorsionada por el campo y así inducir un momento dipolar adicional. Esta polarización adicional se llama o da lugar a un momento dipolar inducido μ_i el cual se supone que es proporcional a \mathbf{E} de manera que

$$P = \frac{N}{V} (\langle \mu_e \rangle + \mu_i) \quad (12.9)$$

donde

$$\mu_i = \alpha E \quad (12.10)$$

α siendo la polarizabilidad de la molécula, que hemos supuesto es polarizable en cualquier dirección, aquí en particular en la dirección de \mathbf{E} . Substituyendo ahora (12.10) y (12.7) en (12.9) obtenemos que

$$\chi = n \left(\alpha + \frac{1}{3} \frac{\mu_e^2}{kT} \right) \quad (12.11)$$

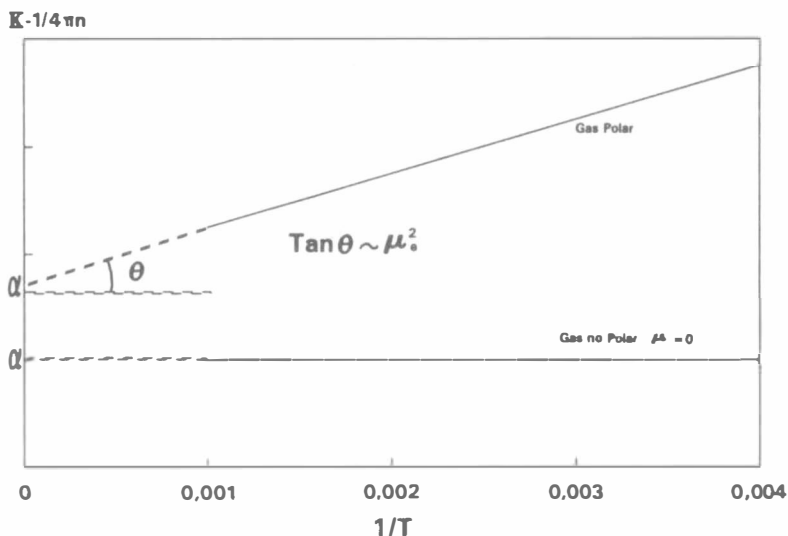


Figura 12.1 Gráfica representativa de la ecuación (12.12) para gases polares y no polares.

en lugar de la ecuación (12.8). Ahora, es conveniente relacionar la susceptibilidad χ con la constante dieléctrica del gas κ . Para ello recordemos que en unidades gaussianas

$$\mathbf{D} = \kappa \mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P} = \mathbf{E}(1 + 4\pi\chi)$$

donde \mathbf{D} es el vector de desplazamiento. De aquí resulta que $\kappa = 1 + 4\pi\chi$ que substituida en la ecuación (12.11) conduce de inmediato al resultado que

$$\frac{\kappa - 1}{4\pi n} = \alpha + \frac{1}{3} \frac{\mu_e^2}{kT} \quad (12.12)$$

una ecuación un tanto importante: Como $n = N/V$ es conocido y κ fácilmente medible, la gráfica del miembro izquierdo vs. $1/T$ da una recta cuya ordenada al origen es la polarizabilidad inducida α y la pendiente es $\frac{1}{3} \frac{\mu_e^2}{k}$ de donde se puede obtener μ_e . En el caso de gases no polares, $\mu_e = 0$ y la recta horizontal (ver fig. 12.1). Los valores de las constantes μ_e y α determinadas para varios gases a 298 K y 1 atm. de presión están dados en la tabla I. Los valores experimentales son casi idénticos a los teóricos por lo que no los hemos listado.

Dos comentarios más son pertinentes: El primero concierne a las unidades de α y μ . Si kT se expresa en ergios y V en cm^3 κ siendo un número adimensional μ_e está dado automáticamente en unidades electrostáticas (ues). Si definimos 1 Debye como 10^{-18} ues, la unidad conveniente para μ_e es precisamente el Debye, α está dada en cm^3/mol obviamente.

El segundo comentario se refiere a la validez de la aproximación lineal implicada en la ec. (12.7). Para verificarla tomemos $x = \frac{\mu_e E}{kT} = 1$ para $\mu_e = 1$ debye que es razonable de acuerdo con la tabla I y $T = 300$ K. Entonces,

$$E = \frac{1.38 \times 10^{-16} \times 300}{10^{-18}} \simeq 4.1 \times 10^4 \text{ ues.}$$

Tabla I. Polarizabilidad y momento dipolar de varios gases determinados de la ecuación (12.12).

Gas	μ (Debyes)	$\alpha \times 10^{24}$ cm ³ /mol
Ne	0	.393
Ar	0	1.623
N ₂	0	1.76
CO ₂	0	2.65
CH ₄	0	2.61
HCl	1.03	2.63
HBr	0.79	3.58
H ₂ O	1.86	1.68
CCl ₄	0	10.5
H ₂	0	0.79
NH ₃	1.47	2.26
CH ₃ Cl	1.86	4.56
CHCl ₃	1.01	8.23

Pero este número que expresa dinas por unidad de carga es igual a 12.3×10^6 volts/cm, (1ues = 300voltios); ¡un campo eléctrico de 10 millones de voltios por c.m. está muy lejos del valor del campo utilizable en el laboratorio ! $\mathcal{L} \sim \frac{1}{3}x$, es pues una aproximación muy razonable.

Los datos consignados en la tabla I son un tanto reveladores. La estructura de la molécula de agua no es H-O-H (lineal) como podría esperarse y sin embargo si lo es para el CO₂ (O=C=O). El hecho de que μ_e para el CH₄ sea cero revela la existencia de una fuerte simetría de la molécula que conforma la forma de tetrahedro de la molécula. Es evidente pues que la mecánica estadística se deja ver como una relación muy estrecha entre propiedades de estructura molecular (α y μ_e) y parámetros fenomenológicos como n y κ .

La ecuación (12.12) fue deducida bajo la hipótesis de que el gas formado por dipolos se comporta como un gas ideal lo cual se refleja no solo en el resultado que exhibe la ecuación (12.7), $\mathcal{P} = \frac{N}{V}(\mu_e)$ sino que además no hemos considerado los efectos del campo eléctrico local actuando sobre las moléculas del gas. Aún si suponemos que podemos ignorar las fuerzas intermoleculares que son importantes para gases imperfectos y para líquidos, en un sistema no diluido el campo local está producido por la presencia de los dipólos vecinos que tienen un efecto en la polarización total. La teoría microscópica para tratar este efecto es un tanto complicada y se debe a L. Onsager (ver ref. (1)) pero una teoría semi-molecular debida a Lorentz puede visualizarse de una manera relativamente simple. En efecto, en la ec. (12.9) reescrita en términos del campo externo E_{ext} , es

$$P = n\left(\alpha + \frac{1}{3} \frac{\mu_e^2}{kT}\right)E_{ext}, \quad (12.13)$$

Pero en la relación $D = \kappa E$, E es el campo promedio macroscópico que actua sobre el dieléctrico y la pregunta, en general es como relacionar este campo

con \mathbf{E}_{ext} . Esta relación se conoce como el problema del campo local y es un problema central en la teoría de dieléctricos. Para calcular esta relación de manera aproximada uno puede suponer que una molécula se comporta como una esfera hueca en el medio de las $N - 1$ moléculas restantes, las cuales se tratan como si fueran un continuo. En estas condiciones, el campo local puede suponerse igual al campo en el interior de la esfera producido por las cargas superficiales inducidas sobre su propia superficie. Es entonces un problema conocido en electrostática mostrar que dicho campo es igual a $-\frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$ y como \mathbf{P} es colineal con \mathbf{E}_{ext} ,

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\text{ext}} - \frac{4\pi}{3}\mathbf{P}$$

donde \mathbf{E} es ahora el campo macroscópico. Si ahora usamos la relación

$$\mathbf{P} = \frac{(\kappa - 1)}{4\pi}\mathbf{E} \quad (12.14)$$

obtenemos finalmente que

$$\mathbf{E}_{\text{ext}} = \frac{\kappa + 2}{3}\mathbf{E} \quad (12.15)$$

si ahora sustituimos la ecuación (12.14) en la ec. (12.13) y usamos (12.15) para eliminar \mathbf{E} obtenemos finalmente que

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa + 2} = \frac{4\pi n}{3} \left(\alpha + \frac{\mu_e^2}{3kT} \right) \quad (12.16)$$

que es la llamada ecuación de Clausius-Mosotti y es aplicable a densidades mucho más altas que la ec. (12.12). Sin embargo, en el caso de líquidos polares las interacciones entre dipolos más cercanos no es despreciable e invalida su uso, que es excelente para fluidos no polares.

2 Paramagnetismo

Veamos ahora el fenómeno del paramagnetismo que es el análogo magnético de la polarización eléctrica arriba discutida. Ya hemos discutido este fenómeno antes, en el capítulo 2 y en el caso del gas de Fermi hablamos del paramagnetismo de Pauli. Sin embargo, sin entrar en muchos detalles algebraicos conviene repasar las bases físicas de este fenómeno. En el contexto de la mecánica clásica un conjunto de N dipolos magnéticos suficientemente diluidos para despreciar la interacción dipolar, exhibe una magnetización \mathcal{M} dada por (ver problema 6)

$$\mathcal{M} = \frac{N}{V} \langle \mu_m \rangle \quad (12.18)$$

donde μ_m es el momento dipolar magnético y su promedio está por

$$\langle \mu_m \rangle = \mu_m \mathcal{L}(x) \quad (12.19)$$

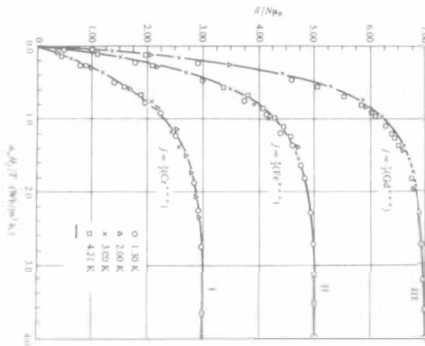


Figura 12.2 La magnetización como función de T para tres sales paramagnéticas. Las mediciones fueron hechas en el intervalo $1.3 < T < 4.2$ K (Datos tomados de W. E. Henry Phys. Rev. 88, (1952) 561).

donde ahora $x = \frac{\mu_m B}{kT}$, B siendo la inducción magnética (definida como $B\hat{k}$). Si usamos el campo magnético \mathbf{H} , $\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H}$, μ_0 siendo la susceptibilidad magnética del vacío. Si uno resuelve el problema cuánticamente, la magnetización, de acuerdo a la ec.(2-37) está dada por

$$M = \frac{N}{V} g\mu_0 J B_J(x) \tag{12.20}$$

donde todas las cantidades están definidas en el cap. 2 y $x \equiv \eta$. En el límite clásico ($\hbar \rightarrow 0$, $J \rightarrow \infty$) puede verse fácilmente que $J B_J(x) \rightarrow \mathcal{L}(x)$ y (12.20) se reduce a la ec. (12.19) (Ver problema 7). Vale también la pena mencionar que los resultados experimentales calculados con la ec. (12.20) así como la constante de Curie definida en la ec. (12.8) concuerdan satisfactoriamente con resultados experimentales para varias sales paramagnéticas. Ver Tabla II y fig. 2

Tabla II

Sal Paramagnética	M	$J(J + 1)$	Experimento	Calculada
	masa iónica en grs. del cristal		$C' (= VC) \times 10^3 \frac{m^3 K}{Kg-ion}$	$C' \times 10^3 \frac{m^3 K}{Kg-ion}$
$CrK(SO_4) \cdot 12H_2O$	499	3.75	23.12	23.62
$Fe(NH_4)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	482	8.75	55.17	55.04
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	373	15.75	98.02	98.90

Aquí la constante C' está definida como,

$$C' = \frac{NJ(J + 1)(g\mu_0)^2 \mu_m}{3k} \tag{12.21}$$

No obstante el que hayamos podido deducir ecuaciones como (12.12) o (12.20) que concuerden bien con el experimento, para el caso de sistemas eléctricos y magnéticos, y en particular los últimos, existe un problema muy sutil que debe tratarse con todo cuidado y el cual, por su naturaleza, no aparece en el caso de un sistema neutro. En este último caso es claro, de la discusión del cap. 9, que la función de partición canónica es una función que depende de T , V y N y en efecto, en esta representación la función de Helmholtz F es un potencial termodinámico, lo cual es consistente con que $F = -kT \ln Z$. Para que nosotros pudiéramos traducir de manera directa este resultado al caso de una sal paramagnética necesitaríamos conocer $F(T, \mathcal{M}, N)$, siendo \mathcal{M} la variable extensiva que substituye a V y esto es en general muy difícil pues la variable independiente natural es el campo magnético \mathbf{H} (o \mathbf{B}). En el cap. 2 eludimos el problema de justificar el uso de función de partición apropiada por que hicimos uso directamente de la definición de valor promedio y no intentamos establecer analogía alguna con las ecuaciones de la termostática. Sin embargo si se busca consistencia con dichas ecuaciones el problema aflora y no puede evitarse. Si llamamos U_m a la energía interna magnética de un sistema arbitrario y suponemos que además de trabajo pdV hay trabajo magnético, la ecuación fundamental de la termodinámica esta dada por

$$dU_m = TdS - pdV + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d\vec{\mathcal{M}} \quad (12.21)$$

donde $\mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{H}$ y $U_m = U$ - energía magnética del vacío [ver ref. (1) cap. 2]. Así como F es una función generadora de una transformación de Legendre que se usa para eliminar S de la ec. (12.21) tenemos que definir una función que elimine no sólo a la entropía sino también a $\vec{\mathcal{M}}$ la magnetización para que aparezca el campo externo $\vec{\mathcal{H}}$. Llamémosla F_m tal que,

$$F_m \equiv U_m - TS - \mu_0 \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{\mathcal{M}} \quad (12.22)$$

substituida en (12.21) dá,

$$dF_m = -SdT - pdV - \mu_0 \vec{\mathcal{M}} \cdot d\vec{\mathcal{H}} \quad (12.23)$$

y ahora, $F_m = F_m(T, V, \vec{\mathcal{H}})$. Si ahora suponemos, como se desprende la ec. (12.3), que los diferentes grados de libertad de las moléculas poseyendo un momento (eléctrico o magnético) son independientes entre sí, la energía de cada una de ellas esta dada por

$$\epsilon_T = \epsilon_{\text{cin}} + \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{mag}}$$

donde en el caso magnético

$$\epsilon_{\text{mag}} = -g\mu_0 \mu m H_z \quad (2.31)$$

De acuerdo con los resultados del cap. (9) la función de partición canónica para sistemas formado por partículas independientes.

$$Z_m = \mathfrak{z}^N$$

donde por la ec. (2-25)

$$\begin{aligned} \mathfrak{z} &= \sum_i \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{+j} e^{-(\epsilon_c + \epsilon_{rot} + \epsilon_m)/kT} \\ &= \mathfrak{z}^{(tr)} \cdot \mathfrak{z}_m \end{aligned}$$

$\mathfrak{z}^{(tr)}$ está dada por la ec. (3-2) y

$$\mathfrak{z}_m = \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{m=-j}^{+j} e^{-(\epsilon_{rot}^{(j)} + \epsilon_m)/kT} \quad (12.24)$$

es factorizable debido a la dependencia de m con j . Es importante recalcar que el número cuántico j (J en el cap. 2) que cuantiza el momento angular es el que define los valores propios de la energía rotacional [cf. cap. 8]. Así pues,

$$F_m = -NkT \ln \mathfrak{z}^{(tr)} - NkT \ln \mathfrak{z}_m \quad (12.25)$$

y como \mathfrak{z}_m depende solo de T y \mathcal{H} , el campo magnético, las funciones termodinámicas pueden calcularse de manera obvia. Si \mathcal{M} y \mathcal{H} son colineales como se ha supuesto en estos casos, de la ec. (12.23) obtenemos

$$\mathcal{M} = -\frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial F_m}{\partial \mathcal{H}} \right)_{V,T} = \frac{NkT}{\mu} \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}_m}{\partial \mathcal{H}} \right)_T \quad (12.26)$$

ya la ecuación de estado es la misma que para un gas ideal pues \mathfrak{z}_m no depende de V . Ahora bien, de (2.31),

$$\frac{\partial \epsilon_{mag}}{\partial \mathcal{H}} = -g\mu_0\mu m$$

luego

$$\frac{NkT}{\mu} \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}_m}{\partial \mathcal{H}} \right)_{T,V} = \frac{1}{\mathfrak{z}_m} \cdot N \sum_j \sum_{m=-j}^{+j} (g\mu_0 m) e^{-(\epsilon_j + \epsilon_m)/kT} = N \langle \mu \rangle = \mathcal{M} \quad (12.27)$$

que es precisamente el resultado deseado. Finalmente, es fácil comprobar que si uno calcula la entropía S como $-\left(\frac{\partial F_m}{\partial T}\right)_{H,V}$ se obtiene que

$$S = k \ln Z_m + kT \left(\frac{\partial \ln Z_m}{\partial T} \right)_{H,V} \quad (12.28)$$

y efectuando las operaciones (ver problema 8), verificar que en efecto,

$$F_m = U_m - TS - \mu_0 \vec{\mathcal{H}} \cdot \vec{\mathcal{M}}.$$

El resto del cálculo y sus consecuencias ya las vimos en el cap. 2 así que sobre repetir las aquí.

3 Ferromagnetismo

El fenómeno del ferromagnetismo es quizás es el más fascinante de todos los efectos magnéticos que exhiben ciertos materiales sólidos, con excepción de la superconductividad. Desde un punto de vista macroscópico, las principales características del ferromagnetismo son la existencia de una magnetización en ausencia de un campo externo aplicado, la existencia de una temperatura crítica, llamada la temperatura de Curie arriba de la cual la magnetización en ausencia de campo se pierde y el material se convierte en paramagnético pero el valor de la susceptibilidad es mayor que para estos materiales y finalmente que exhiben el fenómeno de histeresis, esto es, la magnetización no es una función unívoca del campo; depende de la historia de su magnetización previa. En particular, la magnetización remanente \mathcal{M}_r en la fig. 12.3, la magnetización a campo cero depende de la dirección en que la muestra llegó a su saturación en la última magnetización. La magnetización de saturación \mathcal{M}_s que aparece cuando el campo externo aumenta es reminiscente de la magnetización de saturación que exhibe en un material paramagnético y descrita por la función de Langevin. La diferencia es que en el caso de un material ferromagnético la saturación puede alcanzarse para campos no muy grandes y temperaturas accesibles.

Puesto que el fenómeno del ferromagnetismo no es reversible es necesario introducir hipótesis adicionales para que puedan aplicarse a su estudio los métodos de la termostática y la mecánica estadística. Este paso fue tomado en 1907 por P. Weiss quien supuso que en un material ferromagnético existen regiones finitas del material (bloques) que están magnetizadas debido a algún mecanismo microscópico no evidente. Estos bloques magnetizados llamados *dominios*, exhiben individualmente una curva de magnetización que difiere de las curvas de Langevin para el paramagnetismo en que posee una porción asociada con el fenómeno de magnetización espontánea a $T < T_c$ (ver fig. 12.4). De acuerdo con Weiss aquellos aspectos de la histeresis no reproducidos por las isotermas magnéticas provienen de propiedades colectivas de estos dominios magnéticos que reflejan su incapacidad para seguir cambios externos reversiblemente (ver ref. (2) al final del capítulo).

Aún a nivel de un dominio magnético individual, la existencia de una magnetización espontánea no puede explicarse a través de la interacción dipolar entre dipolos magnéticos. En efecto, la interacción de un dipolo con sus n vecinos más cercanos es $n\mu^2/r^3$ donde r es la distancia entre ellos y μ el momento magnético ($\mu \cong 10^{-20}$ ergios/gauss) Tomando $r \sim 2 \times 10^{-8}$ cm. dicha energía es del orden de 1.5×10^{-16} ergios, o sea que $\epsilon/k \sim 1K$ y sin embargo la mayoría de los materiales por ejemplo el Fe es ferromagnético a $1000K$ indicando que la energía responsable de la magnetización debe ser mil veces mayor.

La naturaleza física de la interacción ferromagnética es un producto del desarrollo de la mecánica cuántica. Si consideramos a dos electrones de sendos átomos vecinos cuyos espines son σ_1 y σ_2 respectivamente, Dirac mostró en 1929 que el principio de Pauli y la naturaleza misma del espín se combinan para dar

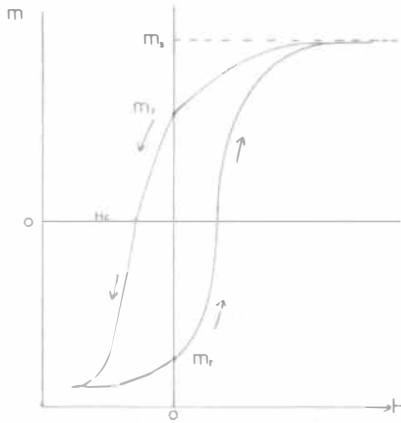


Figura 12.3 Curva de magnetización típica de un material ferromagnético. El valor de H , H_c requerido para hacer $\mathcal{M} = 0$ se llama el campo coercitivo. La curva pone de manifiesto que el fenómeno no es reversible. El área bajo la curva representa la energía convertida en calor por ciclo de histéresis

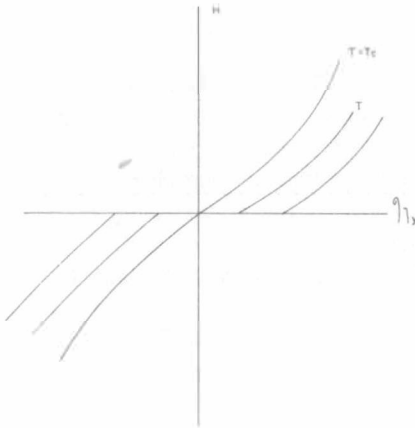


Figura 12.4 Isotermas para un material ferromagnético. A temperaturas $T < T_c$, T_c siendo la temperatura de Curie hay todo un intervalo de valores \mathcal{M} diferentes de cero para $H = 0$.

una interacción cuya magnitud es

$$\epsilon = J\sigma_1 \cdot \sigma_2$$

donde $J = J(\tau)$ que es una función de la distancia llamada energía o acoplamiento de intercambio, puede ser positiva o negativa. A cortas distancias J puede ser del orden de magnitud de la energía electrostática y decrece exponencialmente con la distancia. Fué Heisenberg quien se dió cuenta que si J es negativa el acoplamiento local de espines se puede extender a una región finita

de un cristal alineando a los espines de manera tal que genera un momento magnético resultante apreciable y ello es la causa del ferromagnetismo. (Regla de Hund). De acuerdo con este argumento la interacción que es responsable de la ocurrencia del ferromagnetismo estaría dada por

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n 2J_{kj} \sigma_j \cdot \sigma_k$$

donde $J_{kj} > 0$ y σ_i es el operador asociado con el espin del j -ésimo átomo. En presencia de campo externo $\vec{\mathcal{H}}$ la contribución a la energía de cada átomo es $-\mu \cdot \mathcal{H}$ y por lo tanto el Hamiltoniano completo tiene la forma,

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^n 2J_{kj} \sigma_j \cdot \sigma_k - g\mu_B \vec{\mathcal{H}}_0 \cdot \sum_{j=1}^N \sigma_j \mu_0 \quad (12.29)$$

μ_B es el magnetón de Bohr, g el factor de Landé n el número de vecinos más cercanos y μ_0 la susceptibilidad del vacío.

La evaluación de las funciones termodinámicas de un material ferromagnético descrito por la ecuación (12.29) sigue siendo un reto para la física del estado sólido. Varias aproximaciones y variantes se han considerado en la literatura sin que se haya logrado, sobre todo en tres dimensiones, resultados completamente satisfactorios. La aproximación más socorrida por ser la más simple consiste en substituir a los operadores σ_i por números ignorando todas sus componentes diferentes a la que resulta de proyectarlos sobre una dirección dada que generalmente se toma como la dirección del campo magnético. De esta manera, (12.29) se reduce a

$$\mathcal{H}_T = - \sum_{\langle jk \rangle} J_{jk} \sigma_j \sigma_k - g\mu_B \mathcal{H}_z \sum_{j=1}^N \sigma_j \mu_0 \quad (12.30)$$

donde ahora a cada sitio de la malla le corresponde un número $+1$ ó -1 (σ_i) y $\sum_{\langle jk \rangle}$ indica que sólo consideraremos interacciones entre vecinos más cercanos. Al modelo representado por la ecuación (12.30) se le llama el modelo de Ising cuya historia y múltiples usos está profundamente discutida por Brush (ver ref. (12)). A pesar de las enormes simplificaciones que conlleva el hamiltoniano de Ising la solución exacta del problema en 2 dimensiones fué obtenida hasta 1949 por L. Onsager y después por muchos otros investigadores, B. Kaufman, Montroll y Ward y otros para el caso simple en que $\mathcal{H} = 0$. En presencia de un campo magnético el sistema de Ising en 2 dimensiones fue resuelto en una verdadera "tour de force" matemática por Yang y Lee en 1952. En tres dimensiones sólo se conocen soluciones aproximadas o numéricas que el lector puede consultar en la bibliografía (Ver refs. (4)-(8)). La enorme ventaja del modelo de Ising es que permite estudiar la competencia entre fuerzas de correlación entre átomos (espines) de largo y de corto alcance y cuáles son sus consecuencias en las

propiedades termodinámicas del fluido (o sólido). En este tratamiento elemental abordaremos el problema utilizando la hipótesis del campo promedio introducida por P. Weiss y que es muy similar en su concepción a la utilizada por van der Waals en la deducción original de la ecuación de estado que lleva su nombre [Ver cap. 11]. La idea de Weiss es muy simple; sea j un átomo cualesquiera del cristal que llamaremos el "átomo central". Para este átomo, el hamiltoniano está dado por

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_B\mu_0\mathcal{H}_z\sigma_{j_z} - 2J\sigma_{j_z}\sum_{k=1}^n\sigma_{k_z}. \quad (12.31)$$

Supongamos ahora que la energía de interacción entre el átomo central y sus n vecinos más cercanos es la misma e igual a la magnitud de la energía producida por una interacción promedio causante de la aparición de un campo interno \mathcal{H}_m cuyo valor es desconocido. En otras palabras

$$\langle 2J\sum_{k=1}^n\sigma_{k_z} \rangle \equiv g\mu_B\mu_0\mathcal{H}_m \quad (12.32)$$

De esta manera, la ec. (12.31) puede reescribirse como

$$\mathcal{H}_j = -g\mu_0\mu_B\sigma_{j_z}(\mathcal{H}_z + \mathcal{H}_m) \quad (12.33)$$

que representa la energía de interacción del j -ésimo átomo con un campo magnético efectivo que es $(\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_m)$. Claramente, por analogía con el gas paramagnético (c.f. cap. 2) los niveles de energía de éste átomo están dados por

$$\epsilon_m = g\mu_B\mu_0(\mathcal{H} + \mathcal{H}_m)m \quad (12.34)$$

donde m varía desde $-\sigma, -\sigma + 1, \dots$ hasta $+\sigma$, esto es, ϵ_m es $2\sigma + 1$ veces degenerado. De acuerdo con los resultados del cap. 2, el valor promedio de σ_{j_z} estará dado ahora por

$$\langle \sigma_{j_z} \rangle = \sigma B_\sigma(\eta) \quad (12.35a)$$

donde

$$\eta = \frac{\mu_B\mu_0g(\mathcal{H} + \mathcal{H}_m)}{kT} \quad (12.35b)$$

y $B_\sigma(\eta)$ es la función Brillouin. Para determinar el valor de \mathcal{H}_m hacemos uso de un criterio de autoconsistencia, a saber, es imposible fijar un criterio para saber o distinguir cuál es el "átomo central", cualquiera de sus n vecinos es una candidato viable. Esto implica que

$$\left\langle \sum_{k=1}^n \sigma_{k_z} \right\rangle = \sum_{k=1}^n \langle \sigma_{k_z} \rangle = n \langle \sigma_{k_z} \rangle = n\sigma B_\sigma(\eta)$$

que de acuerdo con la ec. (12.32) dá como resultado la expresión

$$2Jn\sigma B_\sigma(\eta) = g\mu_0\mu_B\mathcal{H}_m \quad (12.36)$$

Como η depende de \mathcal{H}_m por definición, de acuerdo con la ec. (12.35b), ésta y (12.36) generan una expresión de la cual podemos calcular \mathcal{H}_m . Explícitamente,

$$B_\sigma(\eta) = \frac{kT}{2Jn\sigma} \left(\eta - \frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT} \right) \quad (12.37)$$

que en el caso particular en que $\mathcal{H} = 0$, correspondiente a la existencia de una magnetización espontánea se reduce a

$$B_\sigma(\eta) = \eta \frac{kT}{2Jn\sigma} \quad (12.38)$$

La solución de las ecuaciones (12.37) y (12.38) puede hacerse gráficamente si llamamos $y = B_\sigma(\eta)$ y graficamos y vs. η , el miembro derecho de ambas ecs. siendo sendas rectas paralelas como se muestra en la fig. 12.5. Las soluciones no triviales corresponden a los puntos A y B de la figura que permiten conocer η y a partir de la ecuación (12.35b), el valor de \mathcal{H}_m . La magnetización está dada por la ecuación (12.20)

$$\mathcal{M} = \frac{N}{V} g\mu_B \sigma B_\sigma(\eta) = \frac{N}{V} g\mu_B \langle \sigma_{j_z} \rangle \quad (12.39)$$

Examinemos en detalle el caso en que $\mathcal{H} = 0$, que de acuerdo a las curvas de la fig. (12.4) corresponden $T < T_c$ precisamente al caso en que hay magnetización espontánea. La solución no trivial, punto A en la fig. (12.5) se obtiene, si y sólo si, se satisface la condición de que la pendiente al origen de la curva de Brillouin sea mayor que la pendiente de la recta, esto es,

$$\left(\frac{dB_\sigma(\eta)}{d\eta} \right)_{\eta=0} \geq \frac{kT}{2n\sigma J}$$

Cerca del origen $\eta < 1$ y de acuerdo a las propiedades de $B_\sigma(\eta)$ (Ver apéndice IV), $B_\sigma(\eta) \cong \frac{2}{3}(\sigma + 1)$, lo cual implica que

$$T < \frac{2nJ\sigma(\sigma + 1)}{3k}, \quad (12.40)$$

ésto es sólo a temperaturas menores que el miembro derecho de la ec. (12.40) hay un valor de $\mathcal{M} \neq 0$ para $\mathcal{H} = 0$. Podemos definir la temperatura de Curie de manera obvia como

$$T_c \equiv \frac{2nJ\sigma(\sigma + 1)}{3k} \quad (12.41)$$

de modo que si $T < T_c$ hay magnetización espontánea. Debajo de esta temperatura, en un "dominio magnético" los espines están preferentemente alineados unos con otros produciendo el fenómeno de ferromagnetismo. Vease también que cuando $T \rightarrow 0$ el punto A se desplaza hacia la derecha esto es, la raíz no trivial

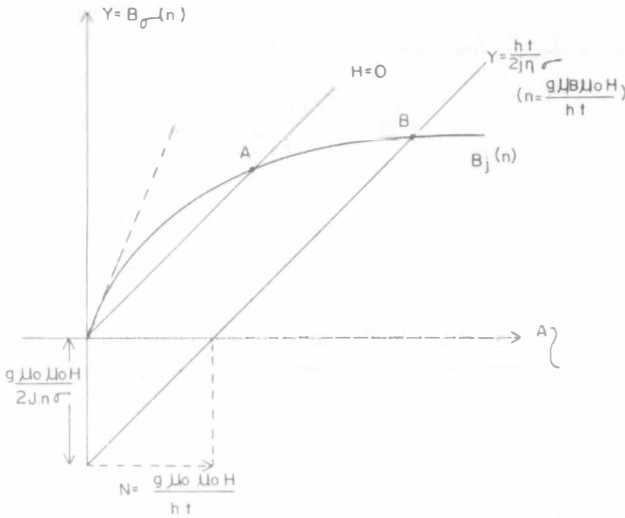


Figura 12.5 Las soluciones de las ecuaciones (12.37) y (12.38) están dadas por las intersecciones de las rectas con la curva que representa a la función de Brillouin

tiende al ∞ . En este caso $B_{\sigma}(\eta) = 1$ y la magnetización alcanza su valor de saturación \mathcal{M}_{∞} , esto es,

$$\mathcal{M}_{\infty} = \frac{N}{V} g \mu_B \sigma \tag{12.42}$$

que claramente corresponde a tener a todos los espines alineados en la dirección del campo. Para un campo externo diferente de cero el cálculo de la susceptibilidad magnética se puede llevar a cabo arriba de la temperatura crítica si suponemos que el campo es débil y $\eta < 1$.

De la ec. (12.37) obtenemos entonces que

$$\frac{1}{3} \eta (\sigma + 1) = \frac{kT}{2Jn\sigma} \left(\eta - \frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{kT} \right)$$

Sustituyendo aquí la ec. (41) para introducir T_c y despejando η se obtiene que

$$\eta = \frac{g\mu_B\mu_0\mathcal{H}}{k(T - T_c)}$$

que substituida en (12.39) da la magnetización como función de \mathcal{H} y T , la ec. conocida como de Curie-Weiss,

$$\mathcal{M} = \frac{\sigma(\sigma + 1)}{3k} \frac{N}{V} \mu_0 (g\mu_B)^2 \frac{\mathcal{H}}{T - T_c} \tag{12.43}$$

De aquí

$$\chi \equiv \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_{\mathcal{H}=0} = \frac{C_W}{T - T_C} \tag{12.44}$$

donde C_W es la constante de Curie-Weiss,

$$C_W = \frac{\sigma(\sigma + 1) N}{3k} \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \mu_0 \quad (12.45)$$

Nótese que la susceptibilidad magnética diverge como $(T - T_c)^{-1}$ cuando $T \rightarrow T_c$ un resultado que es similar al que exhibe la compresibilidad isotérmica para un gas de van der Waals.

Es interesante obtener la forma de la curva de magnetización, el análogo magnético de la curva de coexistencia en el equilibrio líquido vapor. Para ello hacemos $\mathcal{H} = 0$ y eliminamos $B_\sigma(\eta)$ de las ecs. (12.36) y (12.37), de manera que

$$B_\sigma(\eta) = \frac{g\mu_0\mu_B\mathcal{H}_m}{2nJ\sigma} = \frac{\mathcal{M}}{(g\mu_B\sigma\frac{N}{V})}$$

por lo que, llamando $v = \frac{V}{N}$,

$$\mathcal{M} = \frac{\mu_0(g\mu_B)^2\mathcal{H}_m}{2nvJ}$$

por lo que η puede expresarse en términos de \mathcal{M} , a saber, de la ec. (12.35b)

$$\eta = \frac{2nvJ\mathcal{M}}{g\mu_BkT} = \frac{3T_c}{(\sigma + 1)T} \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty}$$

la última igualdad proviniendo de las definiciones de T_c y de \mathcal{M}_∞ . Substituyendo en la ec. (12.39) obtenemos finalmente que

$$\mathcal{M} = \mathcal{M}_\infty B_\sigma \left(\frac{3T_c}{T(\sigma + 1)} \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty} \right) \quad (12.46)$$

que es una ecuación para \mathcal{M} como función de T . Ahora suponemos que $\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty} < 1$ cerca de $T = T_c$ y hacemos uso de la ec. (A-1) del apéndice (IV) para obtener

$$\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty} = \frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty} \left[\frac{T_c}{T} - \frac{27}{45} \frac{T_c^3}{T^3(\sigma + 1)^3} \left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty} \right)^2 \left(\sigma^2(\sigma + 2) + \frac{3\sigma + 1}{2} \right) + \dots \right]$$

que tiene una solución trivial $\mathcal{M}/\mathcal{M}_\infty = 0$ que no tiene ningún interés y la segunda solución que es

$$\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{M}_\infty} = A \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (12.47)$$

donde A es un coeficiente cuyo valor es

$$A = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{(\sigma + 1)^2}{(\sigma^2 + \sigma + 1/2)}} \quad (12.48)$$

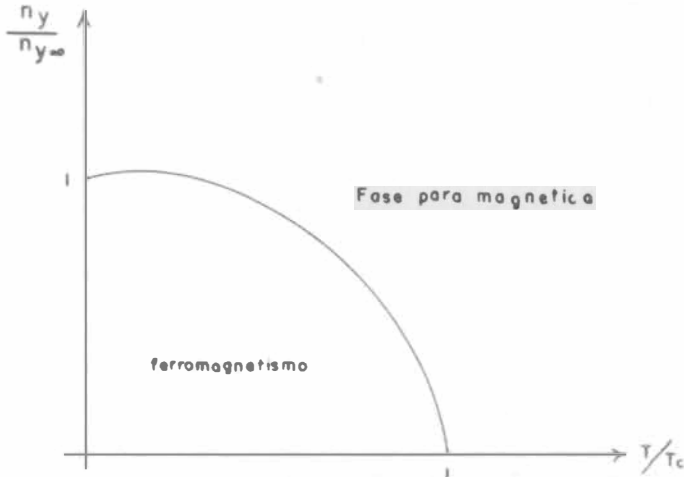


Figura 12.6 Curva de coexistencia para un material ferromagnético en el modelo de Weiss

para $\sigma = 1/2$, $A = \sqrt{3}$. La importancia de la ec. (12.47) es que exhibe, análogamente al caso de varias transiciones de fase, la curva de coexistencia entre la fase ferromagnética y la fase normal paramagnética que prevalecen para $T > T_c$ (Ver fig. 6). La forma de esta curva es idéntica a la predicha por la ecuación de van der Waals para la curva de coexistencia de las fases líquida y gaseosa.

Por último, es interesante analizar como se comporta la capacidad calorífica a magnetización constante en la vecindad de la temperatura de Curie en este modelo. Para este análisis partimos de la ecuación (12.33) para identificar a la energía interna como la energía promedio del sistema,

$$U = \langle \bar{E} \rangle = -N \langle \mathcal{H}_j \rangle = -Ng\mu_B\mu_0\mathcal{H}_m \langle \sigma_{jz} \rangle$$

en ausencia de un campo externo. Usando (12.35a),

$$U = -Ng\mu_B\mu_0\mathcal{H}_m\sigma B_\sigma(\eta) \tag{12.49}$$

Reemplazando \mathcal{H}_m y η por sus valores en función de \mathcal{M} y T de acuerdo a las fórmulas que están arriba de la ecuación (12.46) en la página 224, obtenemos que

$$U = -\frac{2nJ}{g\mu_B}VM\sigma B_\sigma\left(B\frac{\mathcal{M}}{T}\right) \tag{12.50}$$

donde $B = \frac{2n\mu J}{g\mu_B k}$. Para $T < T_c$, de hecho si $T \rightarrow 0$, $B(\infty) \rightarrow 1$ y por lo tanto a bajas temperaturas,

$$U = -\frac{2nJ}{g\mu_B}VM\sigma$$

no es una función de la temperatura y por lo tanto $C_M = 0$. Uno puede verificar este resultado directamente de la ec. (12.50) puesto que

$$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} = -\frac{2nJ}{g\mu_B}VM\sigma \left[\frac{\partial}{\partial T}B_\sigma\left(B\frac{\mathcal{M}}{T}\right)\right]_V \tag{12.51}$$

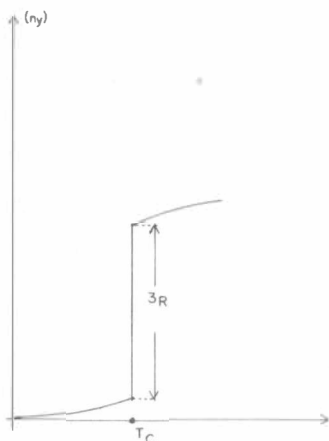


Figura 12.7 El calor específico a magnetización constante para un material ferromagnético según el modelo de Weiss

Si se calcula la derivada de la función de Brillouin y toma después el límite cuando $T \rightarrow 0$ es fácil mostrar (ver problema (11)) que en efecto, $\lim_{T \rightarrow 0} C_M = 0$.

En la vecindad de T_c donde podemos tomar $\eta < 1$ y usar el desarrollo de $B_\sigma(\eta)$ en series de potencias de η , la ecuación (12.38) nos permite escribir que

$$B_\sigma(\eta) = \frac{1}{3}(\sigma + 1)\eta - \frac{(\sigma^2 + \sigma + 1/2)(\sigma + 1)}{45}\eta^3 = \frac{\eta kT}{2nJ\sigma}$$

que en el caso particular de que $\sigma = 1/2$ se reduce a la expresión

$$\eta^2 = 12\left(1 - \frac{2kT}{nJ}\right)$$

Por otra parte, de las ecs. (12.39) y (12.49) se tiene que $U = -NkT\sigma B_\sigma(\eta)$, de donde

$$U = -\frac{12}{4}NkT\left(1 - \frac{2kT}{nJ}\right)$$

luego

$$C_M = \frac{dU}{dT} = 3Nk \left(\frac{4kT}{nJ} - 1 \right) \quad (12.52)$$

Si ahora sustituimos en (12.52) $T_c = \frac{nJ}{2k}$ para $\sigma = 1/2$ obtenemos finalmente que

$$C_M = 3Nk \left(\frac{2T}{T_c} - 1 \right) \quad T \geq T_c \quad (12.53)$$

por lo que,

$$\Delta C_M \equiv C_M(T \cong T_c) - C_M(T = 0) = 3Nk$$

la discontinuidad del calor específico en $T = T_c$ es finita e igual a $3R$ (por mol). (ver fig.12.7).

Como hemos discutido con toda extensión en la ref. (1) del cap. 2, los resultados exhibidos en las ecs. (12.44), (12.47) y (12.53) no son inesperados. De acuerdo con la teoría moderna de las transiciones de fase, todos aquellos modelos que den lugar a funciones termodinámicas que sean analíticas en T y V (o \mathcal{M}) en la vecindad de T_c conducen a los mismos exponentes críticos independientemente del sistema de que se trate. Por ello es que la ecuación de van der Waals para un gas real o la de Curie-Weiss para un material ferromagnético conducen a un comportamiento similar en la vecindad del punto crítico. El gran mérito del modelo de Ising es que la solución exacta en dos dimensiones abrió el panorama en este campo cuando Onsager mostró que en $T = T_c$, el calor específico exhibe una transición lambda (singularidad logarítmica) similar a la que se observa en el He^4 . Las consecuencias de este descubrimiento están fuera de los alcances de este texto pero una buena introducción al tema está contenida en la obra de Stanley (ref. (4)) citada al final del capítulo.

Apéndice IV Desarrollo de la función de Brillouin

La función de Brillouin está definida como,

$$B_j(\eta) \equiv \frac{1}{j} \left[\left(j + \frac{1}{2} \right) \coth \left(j + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right] \quad (IV.1)$$

Si suponemos que $\eta < 1$ y utilizamos que,

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \dots$$

la ec. (IV.1), después de cancelaciones simples se transforma en

$$B_j(\eta) = \frac{1}{j} \left(\frac{\eta(j^2 + j + 1/4)}{3} - \frac{(j + 1/2)^4 \eta^3}{45} - \frac{\eta}{12} + \frac{\eta^3}{16 \times 45} \right)$$

Escribiendo $(j+1/2)^4$ como $(j^2+j+1/2)^2$, desarrollando el trinomio y cancelando algunos términos, la ecuación anterior se reduce a:

$$B_j(\eta) = \eta \left(\frac{j+1}{3} - \frac{\eta^2}{45} \left(j^3 + 2j^2 + \frac{3}{2}j + \frac{1}{2} \right) \right) + \mathcal{O}(\eta^3)$$

que rearrreglando los términos dentro del paréntesis se convierte finalmente en la expresión deseada,

$$B_j(\eta) = \eta \left(\frac{j+1}{3} - \frac{\eta^2}{45} \left[j^2(j+2) + \frac{3j+1}{2} \right] \right) + \mathcal{O}(\eta^3) \quad (IV.2)$$

Referencias

1. J. Ziman; Principles of the Theory of Solids. (Cambridge Univ. Press, Cambridge 1965).
2. S. Brush; Reviews of Modern Physics Vol. 39, pág. 883 (1967).
3. C. Thomson; Mathematical Statistical Mechanics (The Mac Millan Co. New York 1972).
4. H. E. Stanley; Phase Transitions and Critical Phenomena (Oxford University Press, Oxford, 1971).
5. K. Huang; Statistical Mechanics (John Wiley and Sons New York 2a. Ed. 1987).
6. E. W. Montroll; Lectures on the Ising Model of Phase Transitions (Brandeis Lectures 1966) Gordon & Breach, Nueva York 1967
7. Antonio Aguilar; Un modelo de Ising Bidimensional Generalizado, su Solución Exacta. Tesis Doctoral, UAM-Iztapalapa, México, D.F. 1990 (inérita).
8. J.M. Ziman; Models of Disorder (Cambridge University Press 1979) Cap. 5.
9. C. Domb y M.S. Green; Phase Transitions and Critical Phenomena. Vol. 1 (Academic Press, New York, 1972).
10. R.J. Baxter; Exactly Solvable Models in Statistical Mechanics (Academic Press New York, 1982).

Problemas

1. La medición de polarizabilidad de un gas ideal se lleva a cabo a 300 K usando un campo eléctrico de 2000 voltios/cm. ¿Es aplicable usar $\mathcal{L}(x) = \frac{1}{3}x$? ¿por qué? $\mu_e = 2.64$ debyes.
2. ¿Cómo se modificarían los resultados contenidos en la ecuación (12.12) si incluimos el primer término no lineal de $\mathcal{L}(x)$. ¿En qué condiciones serían útiles estas correcciones?
3. Escriba Ud. la función de partición para un gas diatómico cuyas moléculas tienen un momento dipolar permanente μ_e , $\Theta_r \ll T$ y la polarización inducida es α . (Nota: la energía requerida para inducir un momento dipolar μ_i es $dW = -\mu_{ind}dE_z$).

Resp.

$$\mathcal{Z}(T, V, E) = \frac{V}{\lambda^3} \left(\frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \right) e^{\alpha E^2 / kT} \operatorname{senh} \left(\frac{\mu E}{kT} \right) \frac{kT}{\mu E}$$

donde λ es la longitud, de onda térmica de de Broglie.

4. Calcule la energía interna, la función de Helmholtz y la entropía para un gas de dipolos cuya función de partición está dada en el problema anterior.
5. Use los datos de la tabla I para calcular la constante dieléctrica del cloroforno $CHCl_3$ a $300K$. La densidad es 1.48 g/cm^3 .
6. Una gaza de corriente Γ de intensidad i y de radio r genera un momento magnético $\mu = A\hat{k}$, $A = 4\pi r^2$. En una molécula, sus electrones girando en órbitas circulares, si las μ no se cancelan generarán una componente μ respecto a algún eje que es el llamado momento magnético molecular. En presencia de un campo externo B la energía de este dipolo es igual a $\epsilon = -\mu B \cos \theta$ si μ y B forman un ángulo θ . Usar este resultado para deducir la ec. (12.18) y obtener la susceptibilidad magnética, calculando la función de partición clásica.
7. Mostrar que $jB_j(\eta)$ en el límite cuando $j \rightarrow \infty$, de manera que $|\mu|$ es constante en dicho límite $h \rightarrow 0$, $jh = \text{constante}$, es precisamente $\mathcal{L}(x)$ donde $x = \frac{\mu_m \mu_0 H}{kT}$.
8. Usar la función de partición magnética Z_m para un gas paramagnético ideal, para comprobar que en efecto de la definición de entropía se recupera la ecuación (12.22).
9. En el fluorosilicato manganeso hexahidratado, $J = 5/2$, $g = 2$, la densidad es de 1.9 g/cm^3 y el peso molecular $M = 305$. Encontrar la constante de Curie para el material.
10. Calcular la contribución magnética a la capacidad calorífica de un gas paramagnético ideal, en particular a bajas temperaturas $\mu\mathcal{H} > kT$. ¿Qué significa físicamente el resultado?
11. Usar la ecuación (12.51) y la definición de la función de Brillouin para mostrar que el límite cuando $T \rightarrow 0$ de $C_M = 0$.
12. Mostrar que en general,

$$\frac{M}{M_\infty} = \left(\frac{5}{3} \frac{(\sigma + 1)^2}{\sigma^2 + \sigma + 1/2} \right)^{1/2} \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/2} \left(\frac{T}{T_c} \right)$$

para $T > T_c$.

13. Mostrar que en la vecindad de T_c con $T > T_c$, la isoterma crítica es una función que depende esencialmente de \mathcal{H}^3 .
14. Dar los pasos conducentes a la ec. (12.5) y verificar las propiedades de la función de Langevin expresadas por la ecuación (12.6).
15. Verificar los valores de la última columna de la tabla II y graficar la susceptibilidad como función de la temperatura.
16. Use el modelo de Weiss para calcular la entropía de un material ferromagnético en las regiones $T > T_c$ y $T \leq T_c$. Exprésela en función de la

magnetización \mathcal{M} y la temperatura T . Verifique así los resultados para C_m obtenidos en el texto.

17. El modelo más simple para el antiferromagnetismo consiste de dos latices paralelas equivalentes A y B tales que los miembros de A solo tienen vecinos más cercanos en B y viceversa. Mostrar que la teoría de campo promedio conduce a una ecuación para la susceptibilidad [c.f. ec. (12-44)] magnética similar a la ecuación de Curie Weiss excepto que $T - T_c$ se reemplaza por $T + T_c$. Esta es la ecuación de Néel.

Capítulo 13

Equilibrio químico y tercera ley de la termodinámica

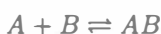
13.1 Introducción

El problema de calcular las funciones termodinámicas para gases ideales y mezclas de estos fue abordado en capítulo 2. El mismo programa para moléculas di y poliatómicas fue el tema central del capítulo 10. Los resultados del capítulo 2 sirvieron como punto de partida para estudiar la llamada paradoja de Gibbs. Sin embargo, la discusión se limitó a considerar, no sólo gases ideales, sino además inertes, sus moléculas son químicamente inactivas entre sí. En este capítulo queremos extender estos cálculos al caso de mezclas reactivas así como al problema de equilibrio sólido-gas. Para esto último, debemos suponer que el gas, aún dentro de la restricción de ser ideal, al condensar forma cristales y, recíprocamente, el vapor del sólido se comporta como un gas ideal. Estos ejemplos, considerados aún dentro de la restricción de estar formados por partículas independientes, sirven de base para establecer el criterio más general en lo que al cálculo del valor absoluto de las funciones termodinámicas concierne, así como su comparación con los valores experimentales, esto es, los valores obtenidos por métodos calorimétricos. En efecto, del estudio de las llamadas constantes químicas y constantes de presión de vapor se puede, por comparación con valores experimentales, comprobar la precisión con que en el cálculo estadístico se han tomado en cuenta todos los posibles grados de libertad de las moléculas y por consiguiente la "exactitud" de los valores de las funciones termodinámicas. Esto nos lleva en forma natural al valor numérico de dichas funciones en el cero absoluto que es el tema central de la tercera ley de la termodinámica o principio de Nernst (ver Ref. (2) Cap. 2)

El ignorar la existencia de fuerzas intermoleculares entre las partículas que forman al sistema restringe la validez de los resultados aquí obtenidos. Sin embargo, como veremos más adelante, en primera aproximación estos resultados permiten visualizar con bastante amplitud la naturaleza esencial del problema y en algunos casos mostrarán lo pequeño del porcentaje de error cometido al confinarnos a sistemas formados por partículas independientes. No obstante, un tratamiento riguroso del problema, sobre todo en el caso de soluciones de electrolitos fuertes y débiles así como el equilibrio líquido-sólido no puede realizarse sin la inclusión de dichas fuerzas de interacción, aunque por razones de espacio y de dificultad no trataremos aquí ese problema. El lector interesado obtendrá de las referencias (1) y (2) una excelente fuente de información sobre este problema.

13.2 Reacciones Químicas. Ley de Acción de Masas

Consideremos un sistema que consiste de N_A átomos (o partículas) de una especie y N_B átomos de otra, contenidos en un recipiente de volumen V . Los átomos A y B pueden existir como partículas independientes o bien en la forma de un compuesto AB . Simbólicamente tenemos la reacción



y la pregunta de interés es calcular el número de moléculas AB en equilibrio a una temperatura T así como las funciones termodinámicas asociadas a dicho estado de equilibrio. Como se verá de los resultados y el método seguido, la extensión al tratamiento de reacciones más complicadas es prácticamente trivial.

Para tratar este problema podemos recurrir bien sea al conjunto microcanónico, al canónico o al gran canónico. Si bien la formulación del problema en los dos primeros es un tanto simple, el cálculo en sí es complicado pues como ya vimos en el cap. 2 primero hay que conocer el número total de complejones y después recurrir al método del término más probable de la sumatoria involucrada. Aquí consideraremos el método del conjunto gran canónico por la flexibilidad de las operaciones algebraicas. Cada sistema de este conjunto estará formado de N_A y N_B partículas de manera que si ϵ_j^a , ϵ_j^b y ϵ_j^{ab} son los niveles de energía correspondientes a una partícula A , B y AB , respectivamente, los números de ocupación correspondientes estén dados por n_j^a , n_j^b , n_j^{ab} . Evidentemente, para cada elemento o sistema del conjunto representativo, si definimos

$$N_1 = \sum_i n_i^a \quad (\text{No. átomos } A \text{ sin combinar})$$

$$N_2 = \sum_i n_i^b \quad (\text{No. átomos } B \text{ sin combinar})$$

$$N_{12} = \sum_i n_i^{ab} \quad (\text{No. átomos en la combinación } AB)$$

se debe cumplir que

$$N_A = N_1 + N_{12} \quad N_B = N_2 + N_{12} \quad (13.1)$$

y además

$$E = \sum_i \epsilon_i^a n_i^a + \sum_k \epsilon_k^b n_k^b + \sum_\ell \epsilon_\ell^{ab} n_\ell^{ab} \quad (13.2)$$

donde, la ecuación (13.2) es válida si todas las energías están tomadas con respecto al mismo cero de energía. Si éste se escoge como el cero de las energías de átomos A y B , a las energías de AB hay que restar la energía de formación de un par AB cuando A y B se encuentran en su estado base.

Usamos ahora un el resultado del capítulo 9, a saber, la función de partición canónica está dada por

$$\begin{aligned} Z &= Z(N_1)Z(N_2)Z(N_{12}) \\ &= \frac{(\mathfrak{z}^A)^{N_1}}{N_1!} \frac{(\mathfrak{z}^B)^{N_2}}{N_2!} \frac{(\mathfrak{z}^{AB})^{N_{12}}}{N_{12}!} \end{aligned} \quad (13.3)$$

y por lo tanto la función de partición gran canónica está dada por

$$\Xi(\mu_A, \mu_B, T, V) = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} Z(N_A, N_B, T, V) e^{\beta\mu_A N_A} e^{\beta\mu_B N_B} \quad (13.4)$$

Substitución de (13.3) en (13.4), notando que las sumatorias sobre N_A y N_B son equivalentes a sumas sobre N_1 , N_2 y N_{12} , obtenemos que

$$\begin{aligned} \Xi &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \frac{(\mathfrak{z}_{\text{molec}}^A)^{N_1}}{N_1!} e^{\beta\mu_A N_1} \cdot \sum_{N_2=0}^{\infty} \frac{(\mathfrak{z}_{\text{molec}}^B)^{N_2}}{N_2!} e^{\beta\mu_B N_2} \\ &\quad \sum_{N_{12}=0}^{\infty} \frac{(\mathfrak{z}_{\text{molec}}^{AB})^{N_{12}}}{N_{12}!} e^{\beta(\mu_A + \mu_B) N_{12}} \end{aligned}$$

que trivialmente da

$$\ln \Xi = e^{\beta\mu_A} \mathfrak{z}^A + e^{\beta\mu_B} \mathfrak{z}^B + e^{\beta(\mu_A + \mu_B)} \mathfrak{z}^{AB} \quad (13.5)$$

No es difícil convencerse que para un sistema de partículas, formado por varias especies (ver problema (13)),

$$\langle N_i \rangle = \lambda_i \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln \Xi(Z_i, T, V) \quad (13.6)$$

donde $\lambda \equiv e^{\beta\mu}$. Aplicando esta fórmula al resultado expresado en (13.5) obtenemos de inmediato que

$$\langle N_A \rangle = \lambda_A \mathfrak{z}^A + \lambda_A \lambda_B \mathfrak{z}^{AB} \quad (13.7a)$$

$$\langle N_B \rangle = \lambda_B \mathfrak{z}^B + \lambda_A \lambda_B \mathfrak{z}^{AB} \quad (13.7b)$$

Comparando las ecs. (13.7a) y (13.7b) con la ec. (13.1) vemos que

$$\langle N_1 \rangle = \lambda_A \mathfrak{z}^A; \quad \langle N_2 \rangle = \lambda_B \mathfrak{z}^B \quad \langle N_{12} \rangle = \lambda_A \lambda_B \mathfrak{z}^{AB} \quad (13.8)$$

De este resultado podemos encontrar la siguiente importante ecuación,

$$\frac{\langle N_{12} \rangle}{\langle N_1 \rangle \langle N_2 \rangle} = \frac{\mathfrak{z}^{AB}}{\mathfrak{z}^A \mathfrak{z}^B} \quad (13.9)$$

cuyo significado físico discutiremos más adelante.

Por otra parte, como

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu_A, \mu_B, T} \quad (13.10)$$

tenemos que, usando (13.5)

$$p = kT \left\{ \lambda_A \left(\frac{\partial \mathfrak{z}^A}{\partial V} \right)_T + \lambda_B \left(\frac{\partial \mathfrak{z}^B}{\partial V} \right)_T + \lambda_A \lambda_B \left(\frac{\partial \mathfrak{z}^{AB}}{\partial V} \right)_T \right\}$$

Utilizando las ecuaciones (13.8) y el hecho de que las funciones de partición moleculares para las especies A , B y AB , son de la forma $g(T) \cdot V$, donde $g(T)$ es una función más o menos complicada de T , tenemos que

$$\lambda_A \left(\frac{\partial \mathfrak{z}^A}{\partial V} \right)_T = \langle N_1 \rangle \left(\frac{\partial \ln \mathfrak{z}^A}{\partial V} \right)_T = \frac{\langle N_1 \rangle}{V}, \text{ etc.}$$

luego

$$pV = \{ \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle + \langle N_{12} \rangle \} kT \quad (13.11)$$

que asemeja, pero no es, la ecuación del gas perfecto pues $\langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle + \langle N_{12} \rangle$ no es una constante. En realidad, esta suma representa el número total de partículas A , B y AB que coexisten en equilibrio a la temperatura T y volumen V y en ese sentido es el análogo a la ecuación de estado del gas ideal. La ecuación (13.11) resulta también, trivialmente, de substituir (13.8) en (13.5) y usar la relación

$$pV = kT \ln \Xi$$

que es idéntica a la ecuación (13.10).

Por otra parte, conviene estudiar el tipo de equilibrio termodinámico que implica la reacción aquí estudiada. Si consideramos al sistema como formado por dos componentes A y B con N_A elementos del primero y N_B del segundo la función de Gibbs está dada por

$$G = \mu_A \langle N_A \rangle + \mu_B \langle N_B \rangle \quad (13.12a)$$

Pero también, por la ec. (13.8) podemos considerar a las tres especies A , B y AB en equilibrio a la temperatura T de manera que

$$G = \mu_A \langle N_1 \rangle + \mu_B \langle N_2 \rangle + \mu_{AB} \langle N_{12} \rangle \quad (13.12b)$$

siendo μ_{AB} el potencial químico de la especie AB . De las ecuaciones (13.8),

$$\mu_A = -kT[\ln \mathfrak{z}^A - \ln \langle N_1 \rangle]$$

$$\mu_B = -kT[\ln \mathfrak{z}^B - \ln \langle N_2 \rangle]$$

que sumadas dan

$$\mu_A + \mu_B = -kT[\ln \mathfrak{z}^{AB} - \ln \langle N_{12} \rangle] \quad (13.13a)$$

usando la ecuación (13.9). También, este resultado se obtiene directamente de la tercera ecuación (13.8) que *formalmente* podría escribirse como

$$\langle N_{12} \rangle = \lambda_{AB} \mathfrak{z}^{AB}$$

y por consiguiente,

$$\mu_{AB} = -kT[\ln \mathfrak{z}^{AB} - \ln \langle N_{12} \rangle] \quad (13.13b)$$

Comparando las ecs. (13.13a) y (13.13b), tenemos que

$$\mu_{AB} = \mu_A + \mu_B$$

esto es, el potencial químico de los productos es igual a la suma de los potenciales químicos de los reactivos que de acuerdo con la ecuación (13.1) no expresa otro caso que la indestructibilidad de la materia en el proceso considerado. así pues las ecuaciones (13.12a) y (13.12b) son totalmente equivalentes. Finalmente de la bien conocida relación termodinámica,

$$G = F + pV$$

obtenemos que

$$\begin{aligned} F &= (\mu_A - kT) \langle N_1 \rangle + (\mu_B - kT) \langle N_2 \rangle + (\mu_{AB} - kT) \langle N_{12} \rangle \\ &= -kT \{ \langle N_1 \rangle \ln \mathfrak{z}^A - \langle N_1 \rangle \ln \langle N_1 \rangle + \langle N_2 \rangle \ln \mathfrak{z}^B - \langle N_2 \rangle \ln \langle N_2 \rangle \\ &\quad + \langle N_{12} \rangle \ln \mathfrak{z}^{AB} - \langle N_{12} \rangle \ln \langle N_{12} \rangle + \langle N_{12} \rangle \} \end{aligned}$$

y omitiendo los promedios $\langle N \rangle = N$

$$= -kT \ln \frac{(\mathfrak{z}^A)^{N_1}}{N_1!} \frac{(\mathfrak{z}^B)^{N_2}}{N_2!} \frac{(\mathfrak{z}^{AB})^{N_{12}}}{N_{12}!} \quad (13.14)$$

esto es, la energía libre del sistema es igual a la energía libre de un gas ideal formado por N_1 partículas de la especie A , N_2 partículas de la especie B y N_{12}

partículas de la especie AB . Este resultado implica, que una vez que la reacción ha alcanzado su equilibrio podemos ignorar el intercambio de moléculas A , B a la forma AB al calcular sus funciones termodinámicas. Como la composición en equilibrio es desconocida, solo tenemos las ecs. (13.1) que deben satisfacer N_1 , N_2 y N_{12} , pero conociendo las funciones de partición, podemos recurrir a la ec. (13.9). Esta ecuación expresa a

$$\frac{N_{12}}{N_1 N_2} = \frac{z^{AB}}{z^A z^B} = K(T, V) \quad (13.15)$$

como una función de T y V , la llamada constante de equilibrio de la reacción, y es la llamada "Ley de Acción de Masas" para el proceso en cuestión.

La generalización de los resultados anteriores a reacciones más complicadas no es más que un mero ejercicio algebraico utilizando una notación adecuada, de manera que si uno tiene una reacción



con coeficientes estequiométricos ν , η , ω , χ , etc. es prácticamente inmediato verificar que la ley de acción de masas está dada por:

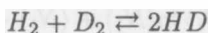
$$\frac{\bar{N}_X^\omega \bar{N}_Y^\chi \dots}{\bar{N}_A^\nu \bar{N}_B^\eta \dots} = \frac{(z^X)^\omega (z^Y)^\chi \dots}{(z^A)^\nu (z^B)^\eta \dots} \equiv K(V, T) \quad (13.16)$$

siempre suponiendo que las especies A , B , X , Y , etc. son independientes. De la ec. (13.11) y el resultado (b) del problema 2 podemos generalizar también que

$$\begin{aligned} pV &= kT \{ \lambda_A z^A + \lambda_B z^B + \dots + \lambda_X z^X + \lambda_Y z^Y + \dots \} \\ &= kT \{ \text{suma sobre todas las especies } [(z^{\text{especie}})^\lambda \times \text{producto de } \lambda\text{'s}] \} \end{aligned} \quad (13.17)$$

para todas las componentes ocurriendo en las especies

En el problema (2) se ha analizado un ejemplo muy ilustrativo, a saber, el equilibrio isotópico para las moléculas de hidrógeno y deuterio:



Para temperaturas $T (< 10^3 K)$ tales que $\frac{h\nu}{kT} \gg 1$, esto es, tomando solamente la contribución vibracional del punto cero, se puede demostrar que

$$K(T) = 4.24e^{-78/T} \quad (13.18)$$

tomando como valor para la frecuencia fundamental del HD el valor $\nu_{HD} = 3770 \text{ cm}^{-1}$. Esta ecuación da resultados que están en excelente concordancia con los datos experimentales (Rittenberg et. al. J. Chem. Phys. 2, 48, (1934));

Gould et. al *ibid* 2, 362, (1934) para temperaturas hasta de 741°K. Los resultados están dados en la siguiente tabla.

$K(T)$ para la reacción $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$							
$T(^{\circ}K)$	195	273	298	383	543	670	741
$K(\text{exp})$	2.92 ± 0.08	3.24 ± 0.08	3.28	3.50 ± 0.06	3.85 ± 0.10	3.8 ± 0.4	3.70 ± 0.12
$K(\text{teor})$	2.84	3.18	3.26	3.46	3.67	3.77	3.81

Fórmulas generales para $K(T)$ en el caso de equilibrio disociativo de moléculas diatómicas pueden deducirse [ref. (1) sec. 508] facilmente, pero no nos extenderemos más aquí sobre este punto.

Como una segunda aplicación un tanto interesante de la ley de acción de masas, consideramos la ionización de un gas monoatómico en un ión y un electrón de acuerdo con la reacción



y sea \mathcal{E}_i la energía de ionización dada por

$$\mathcal{E}_i = k\Theta_i$$

con Θ_i , la temperatura de ionización y

$$\frac{\Delta\mathcal{E}}{kT} = \frac{\epsilon_0^i + \epsilon_0^e - \epsilon_0^A}{kT}$$

$\Delta\mathcal{E}$ es la diferencia entre la energía del estado base de A^+ y e^- y la energía del estado base de A . Suponemos que las funciones de partición de las tres especies puede representarse por sus valores degenerados en el estado base: g_a para A , g_i para A^+ y $g_e = 2$ para el electrón \uparrow o \downarrow . Si N^0 es el número de átomos neutros del gas, definimos el grado de ionización ϕ de manera que

$$N_a^* = (1 - \phi)N^0 \quad N_i^* = \phi N^0 \quad N_e^* = \phi N^0$$

y

$$N_a^* + N_i^* = N^0$$

$$N_a^* + N_e^* = N^0$$

A la temperatura y presión de equilibrio,

$$pV = (N_a^* + N_i^* + N_e^*)kT = (1 + \phi)N^0kT$$

Como el gas es monoatómico

$$\lambda_a = \frac{g_a(2\pi mkT)^{3/2}V}{h^3} e^{-\beta\epsilon_0^A}$$

con expresiones análogas para $\delta_i(m_i = m_a)$ y δ_e . De aquí,

$$\frac{\delta_a}{\delta_i \delta_e} = \frac{N_a^*}{N_i^* N_e^*} = \frac{(1 - \phi)}{\phi^2 N^0}$$

o bien

$$\begin{aligned} \frac{\phi^2}{1 - \phi} N^0 &= \frac{\delta_i \delta_e}{\delta_a} = \frac{\phi^2}{(1 - \phi)} \frac{pV}{(1 + \phi)kT} \\ \frac{\phi^2}{1 - \phi^2} \frac{pV}{kT} &= \delta_e e^{\beta(\epsilon_0^i - \epsilon_0^e)} \\ &= \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2} V}{h^3} \frac{2g_i}{g_a} e^{-\Theta_i/T} \end{aligned}$$

ó

$$\frac{\phi^2}{1 - \phi^2} = C \frac{T^{5/2}}{p} e^{-\Theta_i/T} \quad (I)$$

donde

$$C = \frac{(2\pi m_e)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \left(\frac{2g_i}{g_a} \right)$$

Estas ecuaciones son las famosas ecuaciones deducidas por Saha y utilizadas para el estudio de ionización en procesos estelares. La ecuación I fué deducida sobre bases fenomenológicas a partir de la llamada ecuación de Nernst para la constante de equilibrio y puede reescribirse como

$$\ln \frac{\phi^2}{1 - \phi^2} p \text{ (atm)} = -5050 \text{ (deg/volts)} \frac{\Theta_i}{T} + \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{2g_i}{g_a} - 6.491 \quad (I)$$

El espectro de una estrella contiene líneas que se originan en los átomos y en iones, los análogos de arcos y chispas en un laboratorio. La comparación de las intensidades de ambas permite (refiriéndose al mismo elemento) determinar ϕ . Si tratamos el interior de la estrella como un gas ideal es posible estimar la presión del gas y como las otras cantidades se conocen puede determinarse la temperatura estelar T .

13.3 Constantes químicas

Consideramos una reacción cualquiera en fase gaseosa escrita en la forma más general



donde A_i y L_j denotan las especies moleculares y a_i , ℓ_j son enteros positivos (coeficientes estequiométricos). De nuestra discusión en la sección 2 está claro

que la condición de equilibrio (indestructibilidad de la materia) está expresada por la ecuación

$$\sum_i a_i \mu_{A_i} = \sum_j \ell_j \mu_{L_j} \quad (13.20)$$

donde los potenciales químicos μ_{A_i} y μ_{L_j} tienen expresiones específicas dependiendo si corresponden a moléculas mono, di ó poliatómicas. En general $\mu = \mu(T, \frac{N}{V})$ o bien $\mu = \mu(T, p)$ ya que para tener gases ideales la presión parcial ejercida por cada gas está dada por:

$$p_A = \frac{N_A}{V} kT$$

donde N_A es el número de partículas de la especie A existiendo en el equilibrio indicado por (13.19) para una T y V dados.

Para calcular los potenciales químicos a partir de las correspondientes funciones de partición deducidas en el capítulo 10 solamente una precaución más es necesaria, a saber, la forma en que tomamos en cuenta los ceros de la energía de manera que sean consistentes con los cambios de energía involucrados en la reacción química. De hecho, si el estado interno de menor energía de la especie A es ϵ_0^A , esta puede tomarse arbitrariamente igual a cero, pero en el caso de un compuesto por ejemplo AB , ϵ_0^{AB} será distinto de cero. Así pues, la función de partición tendrá un término adicional $e^{-\epsilon_0/kT}$ donde $\epsilon_0 = \sum_{(comp)} \epsilon_0^{(comp)} - \sum_{(esp.)} \epsilon_0^{(esp.)}$. Recolectando los datos obtenidos en los capítulos anteriores, tenemos que:

a. Para moléculas monatómicas

$$\lambda_{molec} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \omega_0 g e^{-\epsilon_0/kT} \quad (13.21a)$$

b. Para moléculas diatómicas

$$\lambda_{molec} = \left(\frac{2\pi(m_A + m_B)kT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{T}{\Theta_r} q(T) \omega_0 \frac{g_A g_B}{\sigma} e^{-\epsilon_0/kT} \quad (13.21b)$$

c. Moléculas triatómicas lineales

$$\lambda_{molec} = \left(\frac{2\pi(\sum m_i)kT}{h^2} \right)^{3/2} V \prod_i q_i(T) \frac{T}{\sigma \Theta_r} \omega_0 \prod_i g_i e^{-\epsilon_0/kT} \quad (13.21c)$$

d. Moléculas triatómicas no-lineales

$$\lambda_{molec} = \left(\frac{2\pi(\sum m_i)kT}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{(\pi ABC)^{1/2}}{\sigma} \left(\frac{2kT}{h^2} \right)^{3/2} \times \prod_i q_i(T) \omega_0 \prod_i g_i e^{-\epsilon_0/kT} \quad (13.21d)$$

De la relación

$$F = -kT \ln \frac{(3^{molec})^N}{N!}$$

y la ecuación termodinámica

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N} \right)_{T,V}$$

podemos calcular los potenciales químicos para obtener:

1. Para moléculas monatómicas

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{kT} = \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln p - \frac{5}{2} \ln T - \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \omega_0 g \right\} \quad (13.22a)$$

2. Para moléculas diatómicas

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{kT} = \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln p - \frac{7}{2} \ln T - \ln q(T) - \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \frac{2Ik}{\hbar^2} \omega_0 \frac{g_A g_B}{\sigma} \right\} \quad (13.22b)$$

3. Para moléculas poliatómicas lineales

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{kT} = \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln p - \frac{7}{2} \ln T - \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) - \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \frac{2Ik}{\hbar^2} \omega_0 \frac{\prod_j g_j}{\sigma} \right\} \quad (13.22c)$$

4. Para moléculas poliatómicas no-lineales

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{kT} = \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln p - 4 \ln T - \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) - \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \frac{2(2\pi k)^{3/2}}{h^3} (ABC)^{1/2} \omega_0 \frac{\prod_j g_j}{\sigma} \right\} \quad (13.22d)$$

donde en estas fórmulas A , B y C son los momentos principales de inercia de la molécula triatómica no lineal, I de la molécula lineal, $q(T)$ ó $q_{\nu_i}(T)$ representan la función de partición de una vibración y el resto de los símbolos ya han sido definidos.

Todas estas ecuaciones pueden resumirse en una sola, a saber:

$$\ln \lambda = \frac{\mu}{kT} = \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln p - \frac{C_p^0}{k} \ln T - \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) - j - \sum_j \ln g_j \quad (13.23)$$

donde C_p^0 y j son las constantes moleculares (independientes de p y T) y cuyos valores están dados por:

a. Moléculas monatómicas [$q(T) = 1$]:

$$\frac{C_p^0}{k} = \frac{5}{2} \quad j = \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{\hbar^3} \omega_0 \right\} \quad (13.24a)$$

b. Moléculas diatómicas y poliatómicas lineales:

$$\frac{C_p^0}{k} = \frac{7}{2} \quad j = \ln \left\{ \frac{(2\pi m_T)^{3/2} k^{5/2}}{\hbar^3} \frac{2Ik \omega_0}{\hbar^2 \sigma} \right\} \quad (13.24b)$$

$$m_T = \sum_r m_r, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

c. Moléculas poliatómicas no-lineales

$$\frac{C_p^0}{k} = 4 \quad j = \ln \left\{ \frac{(2\pi m_T)^{2/3} 2(2\pi k)^{3/2} \sqrt{ABC} \omega_0}{\hbar^3 \hbar^2 \sigma} \right\} \quad (13.24c)$$

Estas fórmulas, válidas para moléculas poliatómicas rígidas pueden ahora compararse con los resultados para los potenciales químicos que se obtienen de la termodinámica clásica.

Para llevar adelante esta comparación, suponemos que para cada gas existe un intervalo de temperatura tal que para todo T en este intervalo $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$, de manera que $C_p^{(rot)} = (\text{const.})Nk$. Entonces, tomemos T^0 arbitraria en este intervalo y escribamos:

$$C'(T) = \begin{cases} C_p - C_p^0 & (T > T^0) \\ 0 & (T < T^0) \end{cases}$$

donde $C_p^0 = C_p^{\text{trans}} + C_p^{\text{rot}} = \text{const a } T^0$ y $C'(T)$ representa la desviación de C_p de este valor a temperaturas mas altas. Obviamente, $C'(T) \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow T^0$. Entonces de la termodinámica clásica, (ver ref (2) cap. 3)

$$\frac{\mu}{kT} = \frac{H^0}{kT} + \ln p - \frac{C_p^0}{k} \ln T - \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{C'(T_2)}{k} dT_2 - j_0 \quad (13.25)$$

donde $H^0 = \lim_{T \rightarrow 0^+} H$, H siendo la entalpía por partícula y j_0 es una constante indeterminada por la termodinámica clásica y que mostraremos queda completamente determinada con la mecánica estadística.

Comparando las ecuaciones (13.23) y (13.25) vemos que $j_0 = j + \sum_j \ln g_j$. En efecto, para un gas ideal $H = U + kT$ de manera que $H^0 = U^0 \equiv \epsilon^0$ y el término que contiene a $C'(T_2)$ tiene que identificarse con $\sum_i \ln q_{vi}(T)$ ya que representa la desviación de C_p de su valor ideal a T^0 que en nuestro modelo, solo excluye los grados de libertad vibracionales, y los electrónicos, si en el intervalo donde yace T^0 existe un grado electrónico excitado entonces una $\Delta \epsilon^{el} \sim kT^0$,

(como podría ser el caso del NO discutido anteriormente). Así pues, la mecánica estadística establece que para gases ideales mono, di y poliatómicos,

$$j_0 = j + \sum_{j=1}^n \ln g_j \quad (13.26)$$

donde g_j es el peso estadístico del j -ésimo núcleo de la molécula.

La ecuación (13.26) es estrictamente válida a temperaturas para las cuales $Z_{(\text{molec})}^{(\text{rot})}$ esté correctamente interpretada por su expresión clásica pues sólo en ese caso puede escribirse como el producto de una función puramente rotacional multiplicado por un factor nuclear [c.f. ecs. (27b,c)Cap. 8]. Esto es afortunado porque para el caso de equilibrio químico los factores nucleares se cancelan entre sí y es innecesario evaluarlos. De hecho, para muchos núcleos esta información no es del todo conocida. Así pues la ecuación (13.26) es válida para todos los gases excepto el H_2 y D_2 a bajas temperaturas, casos que ameritan una discusión especial que no intentaremos dar aquí.

La ley de acción de masas establece que para un equilibrio químico definido a través de la ecuación (13.19), la constante de equilibrio $K_p(T)$ a una temperatura T puede escribirse como el cociente entre el producto de las presiones parciales de los productos y las presiones parciales de los reactivos. Así,¹

$$K_p(T) = \frac{\prod_j (p_{L_j})^{\ell_j}}{\prod_i (p_{A_i})^{a_i}} \quad (13.27a)$$

de manera que

$$\ln K_p(T) = \sum_j \ell_j \ln p_{L_j} - \sum_i a_i \ln p_{A_i} \quad (13.27b)$$

Substituyendo la ecuación (13.23) en (13.27b), notando que $\sum_j \ln g_j$ es el mismo para productos y reactivos² y usando la ecuación (13.20), obtenemos que

$$\begin{aligned} \ln K_p(T) = & -\frac{1}{kT} \left\{ \sum_j \ell_j \epsilon_{L_j}^0 - \sum_i a_i \epsilon_{A_i}^0 \right\} + \left\{ \sum_j \ell_j \frac{(C_p^0)_{L_j}}{k} - \sum_i a_i \frac{(C_p^0)_{A_i}}{k} \right\} \ln T \\ & + \left\{ \sum_i \ell_i \sum_k \ln q_{\nu_k L_i}(T) - \sum_j a_j \sum_m \ln q_{\nu_m A_j}(T) \right\} \\ & + \left\{ \sum_j \ell_j j_{L_j} - \sum_i a_i j_{A_i} \right\} \end{aligned} \quad (13.28)$$

¹Esta ecuación se conoce en la literatura como Ley de Guldberg y Waage

²Los núcleos que aparecen en un miembro reaparecen en el otro, sólo hay rearrreglos moleculares, ej: $HBr + Cl \rightleftharpoons HCl + Br$.

donde C_p^0/k y j están dados por las ecuaciones (13.24 a,b,c) para moléculas monatómicas y poliatómicas lineales o no lineales respectivamente. Como ya dijimos, los factores nucleares (excepto para H_2 y D_2 a $T < \Theta_r$) se cancelan y la ecuación (13.28) puede comprimirse a la siguiente expresión:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H^0}{kT} + \frac{\Delta \sum C_p^0}{k} \ln T + \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{\Delta \sum C'(T_2)}{k} dT_2 + \Delta \sum j \quad (13.29)$$

donde $\Delta \equiv$ operador de incremento del valor de una cantidad entre reactivos y productos. La ecuación (13.29) es debida a Nernst y establece que para todo equilibrio químico en el cual intervenga una especie en fase gaseosa existe una sola constante química y esta constante siempre aparecerá en todo equilibrio químico donde aparezca dicha especie. De allí que a las j 's se les denomine *constantes químicas* cuyos valores son proporcionados por la termodinámica estadística. Dejaremos para después comparaciones con datos experimentales.

13.4 Equilibrio Cristal-Vapor

Si consideramos el problema de un sólido cristalino en equilibrio con su vapor, la termodinámica clásica establece que la condición para que este equilibrio subsista requiere que los potenciales químicos μ^G y μ^S sean iguales ($G =$ gas $S =$ sólido). Así uno pensaría a primera instancia que conocidos estos potenciales de la mecánica estadística e igualándolos conduciría a la condición de equilibrio estadístico para ambos sistemas. En el caso del vapor considerado como un gas ideal,

$$F^g(N, T, V) = -kT \ln \frac{(\mathfrak{z}^{(g)})^N}{N!} \quad (13.30a)$$

en tanto que para el cristal,

$$F^s(N, T, V) = -kT \ln (\mathfrak{z}^S_{molec})^N$$

donde

$$\ln \mathfrak{z}^S_{molec} = -\frac{E_0}{kT} + \int_0^\infty g(\nu) \ell n(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu + \ln \xi_0 g \quad (13.30b)$$

donde E_0 es la energía de cohesión del cristal incluyendo la contribución del punto cero, que depende de N y V , ξ_0 el peso estadístico del estado electrónico base del cristal que suponemos no excitado a la temperatura T y g el peso estadístico del espín nuclear. Esta expresión es la ecuación (10.14) del capítulo 10 en la cual se ha introducido la forma completa para E_0 y las contribuciones nuclear y electrónica. Entonces,

$$\mu^G = \left(\frac{\partial F^g}{\partial N} \right)_{T,V} \quad \mu^S = \left(\frac{\partial F^s}{\partial N} \right)_{T,V}$$

Sin embargo, la dependencia de F con N es arbitraria en termodinámica de manera que la condición de equilibrio es incompleta en este sentido, esto es los valores que se obtienen tienen una dependencia en N arbitraria. Así pues es necesario obtener desde otro punto de vista la condición de equilibrio adecuada con las formas apropiadas para las funciones de Helmholtz.

Para resolver este problema utilizamos de nuevo el formalismo del conjunto gran canónico. Supongamos que hay en total N moléculas N_g de ellas en la fase gaseosa y $N_s = N - N_g$ en la fase sólida. Suponiendo que no hay interacción entre las partículas del gas ni entre la interfase gas-sólido, tenemos que

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z(N, T, V)$$

como los sistemas son independientes

$$Z(N, T, V) = \mathfrak{z}^{\text{gas}} \cdot \mathfrak{z}^{\text{sólido}} = \frac{(\mathfrak{z}_{\text{molec.}}^g)^{N_g}}{N_g!} \mathfrak{z}^s$$

de manera que

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N_g=0}^{\infty} \frac{(\mathfrak{z}_m^g)^{N_g}}{N_g!} \lambda^{N_g} \sum_{N_s=0}^{\infty} \mathfrak{z}^{(s)} \lambda^{N_s}$$

En el caso de un sólido concebido como un sistema formado por N_s partículas (osciladores) localizadas en una malla cristalina entonces

$$\mathfrak{z}^{(s)} = \prod_{i=1}^{N_s} \mathfrak{z}_i^{(s)} = [\mathfrak{z}_m^{(s)}]^{N_s}$$

que es válida aún si tenemos una distribución continua de frecuencias en el sólido. Con esta forma de $\mathfrak{z}^{(s)}$ podemos evaluar la gran función de partición de forma inmediata:

$$\Xi(\mu, T, V) = \frac{\exp[\lambda \mathfrak{z}^g]}{1 - \lambda \mathfrak{z}_m^{(s)}} \quad (13.31)$$

Así,

$$\begin{aligned} \ln \Xi(\mu, T, V) &= \lambda \mathfrak{z}^{(g)} - \ln(1 - \lambda \mathfrak{z}_m^{(s)}) \\ &= \ln \Xi^g(\mu, T, V) + \ln \Xi^s(\mu, T, V) \end{aligned}$$

implicando que μ es la misma para ambas fases y por consiguiente,

$$\mu^s = \mu^g \quad (13.32)$$

Por otra parte,

$$U = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V} + \mu kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{T, V}$$

y

$$S = \frac{\partial}{\partial T} [kT \ln \Xi] = k \ln \Xi + kT \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{\mu, V}$$

tenemos que

$$\begin{aligned} U &= U^g + U^s \\ S &= S^g + S^s \end{aligned}$$

y por consiguiente

$$\begin{aligned} F &= F^g + F^s \\ &= -kT \ln \left\{ \frac{(\mathfrak{z}^g)^{\bar{N}_g}}{\bar{N}_g!} \cdot (\mathfrak{z}^s)^{\bar{N}_s} \right\} \end{aligned} \quad (13.33)$$

con los valores ya obtenidos en (13.30a) y (13.30b) para las funciones de partición. Así pues tenemos una demostración estadística para la condición de equilibrio entre las fases sólida y gaseosa, con la expresión adecuada en cuanto a la dependencia en N del potencial químico.

Sin embargo, el argumento anterior no es del todo correcto. En efecto, estamos frente al prácticamente único caso patológico donde el método de la gran función de partición no representa una ventaja sobre los otros métodos. En efecto, si de la función de partición para la fase condensada, calculamos

$$\langle N_s \rangle = \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \ln \Xi^g = \frac{\lambda \mathfrak{z}_m^s}{1 - \lambda \mathfrak{z}_m^s}$$

tenemos que

$$\lambda^s \mathfrak{z}_m^s = \frac{\langle N_s \rangle}{1 + \langle N_s \rangle} \cong 1$$

donde λ^s por el momento se refiere a $e^{\mu^s/kT}$, μ^s siendo el potencial químico para la fase sólida. Por lo tanto,

$$\lambda^s = \frac{1}{\mathfrak{z}_{molec}^s(T, V)}$$

como λ es una cantidad intensiva, la función de partición para una partícula (oscilador) en la fase sólida, no puede depender de V sino de V_c/\bar{N}_s donde V_c es el volumen del cristal y por consiguiente

$$\mathfrak{z}^s(T, V) = [\mathfrak{z}_m^s(T, v_s)]^{\bar{N}_s}$$

y

$$\Xi^s(\mu, T, V) = \sum_{(N_s)} \lambda^{N_s} \mathfrak{z}_m^s \left(T, \frac{V_c}{N_s} \right) \quad (13.34)$$

luego no podemos sumar sobre todos los valores posibles de N_s .

Vamos a suponer que solamente el término máximo contribuye a la suma en (13.34). Entonces si designamos por T_{N_s} al término dentro de la sumatoria,

$$\ln T_{N_s} = N_s \ln \lambda + N_s \ln \mathfrak{z}_m^s \left(T, \frac{V_c}{N_s} \right)$$

y

$$\frac{\partial \ln T_{N_s}}{\partial N_s} = \ln \lambda + \ln \mathfrak{z}_m^s \left(T, \frac{V_c}{N_s} \right) - \frac{V_c}{N_s} \frac{\partial \ln \mathfrak{z}_m^s(v_s, T)}{\partial v_s}$$

Entonces,

$$v_s^* \frac{\partial \ln \mathfrak{z}_m^s(v_s^*, T)}{\partial v_s^*} - \ln \mathfrak{z}_m^s(t, v_s^*) = \ln \lambda \quad (13.35)$$

es el término máximo con $v_s^* = \frac{V_c}{N_s}$. De esta manera, haciendo $(N_s) = N_s$,

$$\Xi^{(s)} = \mathfrak{z}_m^{(s)}(T, v_s^*)^{N_s} \lambda^{N_s} \quad (13.36)$$

donde $N_s = \frac{V_c}{v_s^*}$, v_s^* siendo la solución de la ecuación (13.35). De (13.36),

$$\begin{aligned} \ln \Xi^{(s)} &= N_s \ln \lambda + N_s \ln \mathfrak{z}_m^s(T, v_s^*) = \frac{pV_c}{kT} \\ \frac{p}{kT} &= \frac{\partial \ln \mathfrak{z}_m^s(v_s^*, T)}{\partial v_s^*} \end{aligned} \quad (13.37)$$

que combinada con (13.35) da

$$\exp \left(\frac{pv_s^*}{kT} \right) = \lambda \mathfrak{z}_m^s(T, v_s^*)$$

o sea que

$$\lambda^s = \frac{1}{\mathfrak{z}_m^s(T, v_s^*)} e^{pv_s^*/kT}$$

en lugar de la ecuación arriba encontrada. Así pues el potencial químico para la fase condensada depende de algo que no se tomó en cuenta al deducir la ecuación (13.31), a saber que el volumen específico del cristal no es cero (de hecho se supuso que $v_s \ll v_g$).

Así pues,

$$\mu^s = kT \ln \lambda^s = -kT \ln \mathfrak{z}_m^{(s)}(v_c, T) + pv_s. \quad (13.38)$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos $\frac{pv_s}{kT}$ es despreciable. Tomemos una mol de substancia en un cristal de 1 cm^3 . Entonces, a temperatura ambiente

$$\frac{pv_s}{kT} \equiv \frac{p \times 10^{-23}}{4.2 \times 10^{-14}} \cong \frac{1}{42} \quad \text{si } p \sim 10^8 \text{ dinas/cm}^2$$

Como $1 \text{ atm.} \sim 10^6 \text{ dinas/cm}^2$, $e^{1/42} \approx 1$ por un factor de 2% aún cuando $p \sim 100 \text{ atm.}$ Así el término $e^{pv_s/kT} \approx 1$ y la gran función de partición que resulta de ignorar la contribución del volumen de la fase sólida, puede calcularse formalmente como en (13.31). A estas funciones se les conoce en la literatura como cuasi gran funciones partición. Como F y H difieren de G y U por un factor pV , en estos casos son respectivamente iguales entre sí.

Después de esta larga digresión sobre las condiciones de equilibrio entre un cristal y su vapor podemos usar sin temor la ecuación (13.31) con los valores de μ calculados a partir de la mecánica estadística. Así pues, de la ecuación (13.23)

$$\frac{\mu^{(g)}}{kT} = \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln p - \frac{C_p^0}{k} \ln T - \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) - j - \sum_j \ln g_j \quad (13.23)$$

en tanto que para el sólido de la ecuación (14) del capítulo 10, tenemos que:

$$\begin{aligned} F &= -NE_0 + NkT \int_0^\infty g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu + \ln \xi_0 g(NkT) \\ &= -NkT \left(\frac{E_0}{kT} - \int_0^\infty g(\nu) \ln(1 - e^{-h\nu/kT}) d\nu - \ln \xi_0 g \right) \\ &= -NkT \ln \Lambda(T, V) \end{aligned}$$

donde en $\Lambda(T, V)$ hemos incluido la energía de amarre o cohesión del cristal E_0 , que depende de V , y los pesos estadísticos electrónico y nuclear de cada átomo del cristal. Entonces

$$\begin{aligned} \mu &= \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \Lambda(T, V) - NkT \left(\frac{\partial \ln \Lambda(T, V)}{\partial N} \right)_{T,V} \\ &= -kT \ln \Lambda(T, V) + kTV \left(\frac{\partial \ln \Lambda(T, V)}{\partial V} \right)_{T,N} \end{aligned}$$

ya que en realidad Λ depende de N y V sólo a través de $\frac{V}{N} = v$. Como

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = NkT \left(\frac{\partial \ln \Lambda(T, V)}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \mu^s &= -kT \ln \Lambda(T, V) + pv^s \end{aligned} \quad (13.39)$$

que es la fórmula para el potencial químico del cristal donde,

$$\Lambda(T, V) = e^{\frac{E_0}{kT}} \alpha(T) \gamma(T) \quad (13.40)$$

con $\alpha(T)$ la función de partición de los modos acústicos del cristal por átomo ó molécula

$$\gamma(T) = f(T) \mathcal{O} \xi_0 \prod_k g_k^{(n)} \quad (13.41)$$

donde $f(T)$ es diferente de uno, solo para cristales moleculares y contiene la contribución de los grados de libertad internos de las moléculas, \mathcal{O} es un factor orientacional, usualmente igual a uno y que corresponde a las orientaciones distinguibles de una molécula en el cristal, ξ_0 es el peso del estado electrónico y $g_k^{(n)}$ la degeneración del k -ésimo núcleo en su estado base. Para sólidos monoatómicos $g_k \equiv g^{(n)}$, $\mathcal{O} = 1$ y $f(T) = 1$. Es conveniente referir de nuevo todas las energías al mismo cero, que por conveniencia se escoge como el estado base de una molécula en fase vapor. En este caso E_0 es el exceso de energía respecto la energía del cristal ϵ_0 en dicho estado y la ecuación (13.40) debe reescribirse como

$$\Lambda(T, V) = e^{-(\epsilon_0 - E_0)/kT} \alpha(T) \gamma(T) \quad (13.41)$$

Substituyendo la ecuación (13.41) en (13.39) obtenemos que

$$\frac{\mu^{(s)}}{kT} = \frac{\epsilon_0 - E_0}{kT} + \frac{p v_s}{kT} + \ln \{ \alpha(T) f(T) \} + \ln \left\{ \mathcal{O} \xi_0 \prod_k g_k^{(n)} \right\} \quad (13.42)$$

que es el análogo a la ecuación (13.23) para el vapor. Igualando ambas expresiones obtenemos para la presión del vapor sobre el cristal, la expresión:

$$\ln p = -\frac{E_0}{kT} + \frac{p v_s}{kT} + \left\{ \frac{C_p^0}{k} \ln T + \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) \right\}^{(g)} \quad (13.43)$$

$$+ \ln \{ \alpha(T) f(T) \}^{(s)} + j^{(g)} + \ln(\mathcal{O} \xi_0)^{(s)}$$

de nuevo cancelándose los pesos estadísticos de los núcleos. Las energías ϵ_0 tomadas como referencias en ambos sistemas, como era de esperarse, también desaparecen.

Como ya apuntamos en la discusión subsecuente a la ecuación (13.25), el término

$$\sum_i \ln q_{\nu_i}(T) = \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{C'(T_2)}{k} dT_2$$

donde C' ya está definida. Análogamente, en el caso de un sólido, el calor específico molecular, estará dado por

$$\ln \alpha(T) f(T) = \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{C''(T_2)}{k} dT_2$$

suponiendo que la integral converge y que las únicas contribuciones a C'' provienen de $\alpha(T)$ y $f(T)$. Con estas restricciones, la ecuación (13.43) se transforma en:

$$\ln p = -\frac{E_0}{kT} + \frac{pv_s}{kT} + \frac{C_p^0}{k} \ln T + \int_0^T \frac{dT_1}{T_1^2} \int_0^{T_1} \frac{C'(T_2) - C''(T_2)}{k} dT_2 + i \quad (13.44)$$

donde

$$i = j^{(g)} - \ln(\mathcal{O}\xi_0^{(s)}) \quad (13.45)$$

es la llamada "constante de presión de vapor". En esta ecuación p es la presión total del gas y que en equilibrio es igual a la presión ejercida por el sólido sobre el gas para valores fijos de T y V . Este resultado, también debido a Nernst, puede obtenerse por métodos puramente termodinámicos, la termodinámica clásica no pudiendo decir nada en absoluto con respecto a la constante i . Por otra parte la mecánica estadística logra establecer una relación entre esta constante y la constante química j ; de hecho en el caso específico en que $\mathcal{O} = 1$, $\xi_0 = 1$, establece que son iguales. Esta igualdad es de hecho el contenido de la versión inicial del teorema de Nernst i.e., $i = j$ y cuya validez discutiremos en la última sección de este capítulo. Las ecuaciones (13.29), (13.44) y (13.45) serán el punto de partida para discutir la llamada tercera ley de la termodinámica. Omitiremos pues refinamientos relativos a equilibrio heterogéneo, efectos isotópicos, separación orto-para, etc. pero el lector interesado podrá consultar referencias más especializadas para el tratamiento en estos casos.

13.5 Entropía y Tercera Ley de la Termodinámica

De las expresiones obtenidas en las secciones anteriores es ahora un problema trivial obtener las fórmulas para las entropías moleculares de un gas y un cristal. En efecto, usando la ecuación (13.23), la relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N}$ e el hecho que $S = NS^{(g)}(T,p)$ obtenemos que

$$S^{(g)}(T,p) = -\left(\frac{\partial \mu^{(g)}}{\partial T}\right)_{N,p} = -k \ln p + C_p^0 \ln T + k \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) + kT \sum_i \frac{\partial \ln q_{\nu_i}(T)}{\partial T} + k \left\{ j + \sum_j \ln g_j + \frac{C_p^0}{k} \right\} \quad (13.46)$$

que es válida para todos los gases excepto H_2 y D_2 a bajas temperaturas y que requieren un tratamiento aparte.

Para el cristal, despreciando el término $\frac{pv^*}{kT}$, tenemos que:

$$\mu^{(s)}(T,p) = \epsilon_0 - E_0 - kT \ln \alpha(T)\gamma(T)$$

$$S^{(s)}(T, p) = - \left(\frac{\partial \mu^{(s)}}{\partial T} \right)_{p, N} = k \ln \alpha(T) \gamma(T) + kT \frac{\partial \ln \{ \alpha(T) \gamma(T) \}}{\partial T}$$

Si hacemos $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, $\alpha(T)$, la función de partición de los modos acústicos tiende a la unidad [$\ln \alpha(T) \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ por definición]. Por razones análogas, $f(T) \rightarrow 1$ y por lo tanto $\gamma(0) \rightarrow \mathcal{O}\xi_0 \prod_k g_k^{(n)}$, que de hecho es la definición del peso orientacional \mathcal{O} . Entonces,

$$S^{(s)}(0, 0) = k \ln \left\{ \mathcal{O}\xi_0 \prod_k g_k^{(n)} \right\} \quad (13.47)$$

suponiendo que

$$\lim_{T \rightarrow 0} kT \frac{\partial \ln \{ \alpha(T) \gamma(T) \}}{\partial T} \rightarrow 0$$

Combinando (13.46) y (13.47) obtenemos que

$$\begin{aligned} S^{(g)}(T, p) - S^{(s)}(0, 0) &= -k \ln p + C_p^{(0)} \ln T + k \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) \\ &+ kT \sum_i \frac{\partial \ln q_{\nu_i}}{\partial T} + k \left\{ j + \frac{C_p^0}{k} + \ln(\mathcal{O}\xi_0) \right\} \end{aligned} \quad (13.48)$$

los factores nucleares desapareciendo nuevamente. Esta ecuación es la base de la comparación entre la mecánica estadística y el experimento. En efecto, el término del miembro izquierdo no es otra cosa más que la entropía calorimétrica extrapolada al cero absoluto.

$$S^{(g)}(T, p) - S^{(s)}(0, 0) = \lim_{T^0 \rightarrow 0} \int_{T^0}^T \frac{dq_{\text{rev}}}{T} \quad (13.49)$$

donde la trayectoria de integración es cualquiera reversible entre el estado inicial a $T = T^0$, $p = p_0 \cong 0$ y el estado final a T y p . Como es bien conocido habrá por lo menos dos cambios de fase, sólido-líquido, líquido-vapor que se habrán de tomar en cuenta en el cálculo. Por lo que al término en el miembro derecho concierne, conocidas las frecuencias normales de oscilación de la molécula, los momentos de inercia y los niveles de energía para una temperatura dada, así como ω_0 y σ podemos calcular las diferencias entre los valores calorimétricos y espectroscópicos para determinar los dos parámetros desconocidos, a saber, \mathcal{O} y ξ_0 . De hecho

$$S^{(\text{espectro})} - S^{(\text{calorim})} = k \ln \{ \mathcal{O}\xi_0 \} \quad (13.50)$$

que de acuerdo con el teorema de Nernst deberá ser igual a cero.

En el caso de moléculas mono y diatómicas podemos usar directamente la ecuación (13.45) para comprobar la teoría con el experimento. En efecto, si a temperaturas ordinarias $\Theta_r \ll T \ll \Theta_v$, entonces podemos calcular la constante

química j usando las expresiones obtenidas anteriormente. Comparando directamente estos valores con los valores medidos para la constante de la presión de vapor obtendremos un criterio para establecer si $\xi_0 \mathcal{O}$ es o no igual a uno. Si no lo es, se hace uso de las propiedades intrínsecas asociadas a la estructura de la molécula para explicar la causa de la desviación de este factor respecto a su valor uno. Es claro por otra parte, que del solo estudio del equilibrio químico no es posible comparar una constante química con los datos experimentales pues en la fórmula para el $\ln K_p$ solamente aparecen combinaciones lineales de estas constantes y se requerirían en principio una gran cantidad de datos sobre equilibrio químico, donde aparecieran las mismas especies para confirmar la concordancia entre teoría y experimento, calculando los valores de $\Delta \sum j$.

Antes pues de usar la ecuación (13.50) tratemos el caso de las moléculas mono y diatómicas (con excepción del H_2 , D_2 y HD !!) comparando los valores experimentales y teóricos de i y j respectivamente.

a): Moléculas monatómicas.- En este caso,

$$j^{(g)} = \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \omega_0 \right\} \quad \frac{C_p^0}{k} = \frac{5}{2} \quad (13.24a)$$

pero la ecuación (13.44) se acostumbra poner en las llamadas unidades prácticas para realizar la comparación. Ello consiste en expresar p en atmósferas y usar logaritmos decimales, de manera que como $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2$, tenemos que si llamamos p' a la presión en atmósferas,

$$2.3 \log_{10} p' = -\frac{E_0}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + I(T) + i - \ln(1.013 \times 10^6 \text{ dinas/cm}^2)$$

Definiendo una nueva constante i' como

$$i' = \frac{i - \ln(1.013 \times 10^6)}{\ln 10} \quad (13.51)$$

$$\log_{10} p' = -\frac{E_0}{kT} + \frac{5}{2} \ln T + I(T) + i'$$

donde $I(T)$ es la doble integral que aparece en (13.44).

En estas nuevas unidades,

$$\begin{aligned} j'^{(g)} &= \frac{j - \ln(1.013 \times 10^6)}{2.3} = \frac{j}{2.3} - (6 \log_{10} 1.013) \\ &= \frac{j}{2.3} - 6.00561 \end{aligned}$$

y entonces,

$$\begin{aligned} j^{(g)} &= \log_{10} \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2}}{h^3} \omega_0 \right\} - 6.00561 \\ &= \log_{10} \left\{ \left(\frac{2\pi}{N_0} \right)^{3/2} \frac{k^{5/2}}{h^3} \omega_0 \right\} - 6.0051 + \frac{3}{2} \log_{10} M \end{aligned}$$

Tabla I

Constantes de presión de vapor teóricas y experimentales para vapores monatómicos

Gas	M	$(i')_{\text{obs}}$	$j^{i(g)}$ calculada	Estado base electrónico	ω_0
He	4.00	-0.68 ± 0.01	-0.684	1S	1
Ne	20.18	0.39 ± 0.04	0.370	1S	1
Ar	39.90	0.81 ± 0.02	0.814	1S	1
Kr	83.70	1.29 ± 0.02	1.297	1S	1
Xe	131.03	1.60 ± 0.02	1.590	1S	1
Mg	24.32	0.47 ± 0.02	.492	1S	1
Zn	65.38	$1.21 \pm .15$	1.136	1S	1
Cd*	112.40	$1.45 \pm .10$	1.488	1S	1
Hg	200.60	$1.85 \pm .06$	1.866	1S	1
Pb	207.20	$1.80 \pm .20$	1.888	3P_0	1
Na*	22.99	$0.74 \pm .07$	0.757	2S	2
K*	39.10	1.025 ± 0.02	1.102	2S	2
Tl	204.39	2.37 ± 0.3	2.180	$^2P_{1/2}^+$	2

* Denota valores promedios sobre varios datos experimentales.

+ El estado $^2P_{3/2}$ del doblete está muy espaciado (en energía) del estado base para contribuir a $Z^{(e)}$.

M es el peso molecular. Haciendo substituciones numéricas, se obtiene finalmente

$$j^{i(g)} = -1.592 + \frac{3}{2} \log_{10} M + \log_{10} \omega_0. \quad (13.52)$$

Así pues

$$i' = -1.592 + \frac{3}{2} \log_{10} M + \log_{10} \frac{\omega_0}{\xi_0} \quad (13.53)$$

ya que para una molécula monoatómica $\mathcal{O} = 1$ necesariamente. La comparación con el experimento está dada en la tabla I donde pueden extraerse las siguientes conclusiones.

- i. Los valores de $j^{i(g)} = -1.592 + \frac{3}{2} \log_{10} M + \log_{10} \omega_0$ concuerdan, dentro de los límites de errores experimentales, con el experimento. Así pues para estos elementos en su fase cristalina, $\xi_0 = 1$.
- ii. El hecho de que $\xi_0 = 1$ implica que en estos casos se satisface el principio de Nernst. La implicación física de porqué ξ_0 es la unidad en estos casos no la daremos refiriendo al lector al tratado de Fowler y Guggenheim. ref.(1) (loc. cit. pp. 201-202).

iii. Es pues de esperarse que para todos estos casos $S^{(\text{cal})} = S^{(\text{espectro})}$. Las implicaciones de este resultado las discutiremos más adelante.

Moléculas diatómicas con excepción del H_2 y D_2 a bajas temperaturas. Para este caso, y con una notación análoga, la ecuación equivalente a (13.51) es:

$$\log_{10} p' = \frac{E_0}{kT} + \frac{7}{2} \ln T + I(T) + i' \quad (13.54)$$

donde

$$i' = j'(g) - \log_{10} \mathcal{O}\xi_0^s \quad (13.54')$$

y

$$j'(g) = -3.199 + \frac{3}{2} \log_{10} M + \log_{10}(10^{40}I) + \log_{10} \frac{\omega_0}{\sigma} \quad (13.55)$$

donde I es el momento de inercia de la molécula en gr/cm^2 . La razón de introducir en (13.55) un factor de $\log_{10} 10^{40}$ es debido a la pequeñez del momento de inercia de las moléculas. Si tomamos en cuenta que moléculas como el NO contienen una contribución del calor específico electrónico a temperaturas del orden de 178 K y que para temperaturas $T \sim 150$ K los grados de libertad rotacionales para el H_2 , D_2 y HD están totalmente excitados, la comparación entre la teoría y el experimento está correctamente descrita por la ecuación (13.55), y los resultados numéricos están recopilados en la tabla II.

De esta tabla podemos extraer las siguientes conclusiones:

- a. La ecuación (13.55) es válida para todas las moléculas diatómicas excepto el H_2 , D_2 y HD a temperaturas menores de 300 K. En efecto la función de partición rotacional, excluyendo grados de libertad nucleares está dada por

$$\ln \mathcal{J}_m^{(\text{rot})} = \ln \frac{T}{\Theta_r} + \frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} + \dots$$

El término correctivo,

$$\frac{1}{3} \frac{\Theta_r}{T} = \frac{1}{3} \frac{\hbar^2}{2Ik} \frac{1}{T} \cong \frac{1}{3} \frac{40}{I \times 10^{40} T}$$

Para todas las moléculas excepto las citadas $I \geq 2.5 \times 10^{-40} \text{gr/cm}^2$ y por lo tanto a temperaturas del orden de 300^0K las correcciones son del orden de 0.01 o menores. Así pues tomar $C_p^0 = \frac{5}{2}k$ es adecuado para todos los casos considerados.

- b. Para todas las moléculas consideradas en la tabla excepto el NO y el CO , el valor de $\mathcal{O}\xi_0^{(s)} = 1$ implicando la validez del postulado de Nernst.
- c. El caso del CO puede explicarse de la manera siguiente: en la fase gaseosa el estado base electrónico de la molécula es igual a uno, de manera que podemos suponer que $\xi_0^s = 1$. Sin embargo, el momento eléctrico del CO es

Tabla II

Constantes de presión de vapor teóricas y experimentales para moléculas diatómicas

Gas	$I \times 10^{40}$ gm/cm ²	Estado Elec. Normal	σ	$j'(g)_{calc}$	$(i)_{obs}$	$\mathcal{O}\xi_0^s$
H ₂ *	0.463	¹ Σ	2	-3.37	—	
D ₂ *	0.931	¹ Σ	2	-2.61	—	
HD*	0.621	¹ Σ	1	-2.68	—	
N ₂	13.8	¹ Σ	2	-0.175	-0.16 ± 0.03	1
O ₂	19.1	³ Σ	2	0.53	0.55 ± 0.02	1
NO ⁺	16.4	² π _{1/2} ² π _{3/2}	1	0.63	0.55 ± 0.03	2 ^{1/2}
NO ⁺	16.0	² π	1	0.84	—	2 ^{1/2}
CO	14.3	¹ Σ	1	0.14	-0.07 ± 0.05	2
HCl	2.61	¹ Σ	1	-0.42	-0.40 ± 0.03	1
HBr	3.27	¹ Σ	1	0.19	0.24 ± 0.04	1
HI	4.40	¹ Σ	1	0.62	0.65 ± 0.05	1
Cl ₂	113.0	¹ Σ	2	1.35	1.66 ± 0.08	1
Br ₂	342	¹ Σ	2	2.35	2.59 ± 0.10	1
I ₂	742	¹ Σ	2	2.99	3.08 ± 0.05	1

*Para temperatura $T > 300$ K+ $T \approx 120$ K en el primer caso y $\gg 178$ K en el segundo.

pequeño pudiendo adoptar dos posibles orientaciones en el cristal a bajas temperaturas. Si suponemos que las orientaciones son caóticas hay una contribución adicional a la entalpía de $\ln 2$ luego $\mathcal{O} = 2$ en concordancia con el experimento.

- d. El caso de NO es más complicado: La interpretación (ver ref. (1)) usual es que a las temperaturas más bajas medibles, el cristal está formado por moléculas N₂O₂ en un estado electrónico de peso estadístico 2. Así pues, el peso estadístico por cada molécula de NO sería $\sqrt{2}$, en concordancia con el experimento. El peso estadístico 2 para las moléculas de N₂O₂ aparecería debido a las dos simetrías posibles



con iguales energías.

Vamos finalmente a describir el proceso mediante el cual la comparación entre los valores teóricos y experimentales de las entropías pueden realizarse

según el procedimiento de Giauque, descrito brevemente en páginas anteriores. De la ecuación (13.46)

$$S^{(g)}(T, p) - k \sum_j \ln g_j = -k \ln p + C_p^0 \ln T + k \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) + kT \sum_i \frac{\partial \ln q_{\nu_i}(T)}{\partial T} + k \left\{ j + \frac{C_p^0}{k} \right\}$$

el miembro derecho se puede calcular a una temperatura y presión fijas a partir de los datos espectroscópicos de la molécula en cuestión. Así pues, ésta es la llamada entropía *espectroscópica*. Por otra parte la entropía *calorimétrica* puede obtenerse de la extrapolación al cero absoluto de la expresión

$$S^{(g)}(T, p) - S^{(s)}(0, 0) = \lim_{T_0 \rightarrow 0} \int_{T_0, P_0}^{T, P} \frac{(d'Q)_{rev}}{T} \quad (13.49)$$

La diferencia entre ambas expresiones da el valor de $k \ln(\mathcal{O}\xi_0^s)$ pudiendo obtener información respecto a \mathcal{O} y ξ_0 de este resultado. Sin embargo, la evaluación de la ecuación (13.49) requiere tomar ciertas precauciones que a continuación discutiremos.

A modo de realizar la integración que aparece en el miembro derecho de la ecuación (13.49) se escoge habitualmente un proceso isométrico y se expresa $d'Q = C_V dT$ para realizar la integración entre T_0 y p_0 hasta T, p . Si miramos sobre la trayectoria en la escala descendente de la temperatura, la evaluación en sí de la integral puede realizarse hasta temperaturas del orden de unos cuantos grados Kelvin, ya que para temperaturas menores desconocemos los valores experimentales de C_V como función de T . En otras palabras, para $T^0 \leq T \leq T_{exp}$ existe un modelo teórico que produce una capacidad calorífica $C_V(T)$ que concuerda con los datos experimentales (ver fig. 13.1). Sin embargo, a temperaturas menores de T^0 la extrapolación debe hacerse sobre bases semi-empíricas. Para realizar esta extrapolación uno *supone* que entre $(0 K, T^0)$ el cristal está correctamente descrito por un modelo tipo Debye de manera que $C_V \rightarrow 0$ siguiendo una curva continua. Si los valores de ambas entropías son iguales concluimos que esta extrapolación conduce a una fase cristalina cuyas moléculas en el cero absoluto tienen un peso estadístico $\mathcal{O}\xi_0^{(s)} = 1$.

Si por el contrario la diferencia entre ambas entropías no es cero, entonces son factibles varias posibilidades. Por ejemplo pueden existir niveles de energía $\epsilon \ll kT_0$ de manera que en C_V pueden aparecer uno o más picos, de estas mediciones, y con una nueva temperatura T_0^1 , $\mathcal{O}\xi_0^{(s)}$ será igual a uno. La otra posibilidad es que el estado base sea degenerado con un peso estadístico igual a $\mathcal{O}\xi_0^s$. O bien, el sólido se encuentra en un estado que es estrictamente un estado metaestable.

De estas posibilidades, la segunda es la menos probable aunque hasta la fecha no existe una demostración conclusiva. Sin embargo, para aquellos sistemas

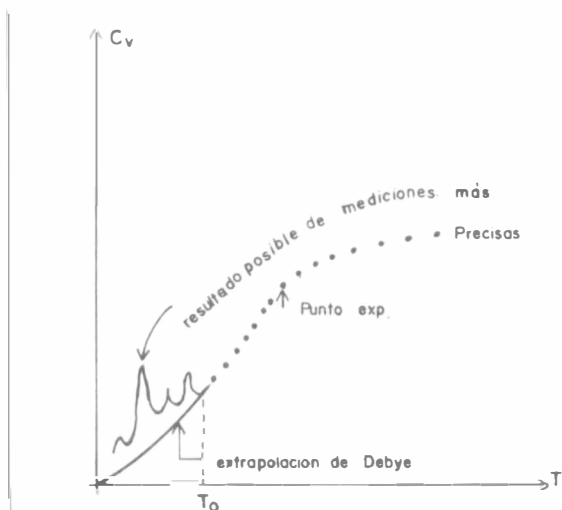


Figura 13.1 Comportamiento de C_V a bajas temperaturas

más simples permitiendo un tratamiento teórico, el estado base es no degenerado. La primera posibilidad implica la existencia de un cierto grado de desorden a temperaturas muy bajas debido por ejemplo a una orientación caótica de espines electrónicos o nucleares. Esta orientación es removida por la más mínima interacción, como se ha observado en sales paramagnéticas a temperaturas de 1 K. En efecto, en dichas sales existe un sistema de espines electrónicos orientados al azar que contribuyen a la entropía con un factor igual al número de posiciones que pueden tomar. Sin embargo, este desorden no persiste hasta el cero absoluto, la interacción espín-espín y espín-malla remueve la degeneración a temperaturas del orden de 10^{-3} K.

Asimismo la caoticidad en los espines nucleares puede removerse y de hecho este método de demagnetización nuclear es el que permite alcanzar temperaturas hasta de 10^{-6} K. Estos fenómenos están mostrados en las figuras 13.2 y 13.3 donde S y C_p están graficados como funciones de T . Queda pues abierta la tercera posibilidad, esto es, que el sistema quede atrapado, debido a las fuerzas intermoleculares, en un estado que no corresponde al que ocuparían las partículas en el estado de equilibrio. Aunque aquí llamados estados metaestables, en realidad son estados de no-equilibrio y los valores de $C_p^{(s)}$ ó O_0^s que se obtengan variarán en general con el proceso seguido para alcanzar dicho estado, con el agravante de que en algunos casos la conversión al estado de equilibrio puede tomar mucho tiempo. Un caso típico el vidrio y regresaremos a ellos más adelante.

Vamos pues a discutir los resultados obtenidos por el método de Giauque. En el caso de moléculas diatómicas usamos la ecuación (13.46) con los valores de C_p^0 y j dados por la ecuación (13.24b) lo cual presupone que $T \gg \Theta_r$. En el caso del H_2 y D_2 es necesario usar la ecuación completa para S y calcular $\delta_{mol}^{(rot)}$ como se indicó en el capítulo 2. De hecho Giauque es más preciso pues no supone independencia entre los grados de libertad vibracionales y rotacionales

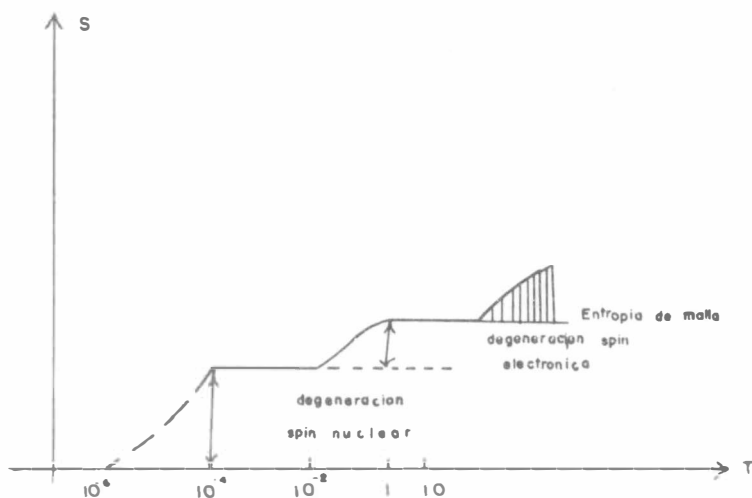


Figura 13.2 Contribución a la entropía de una sal paramagnética proveniente de los diferentes grados de libertad

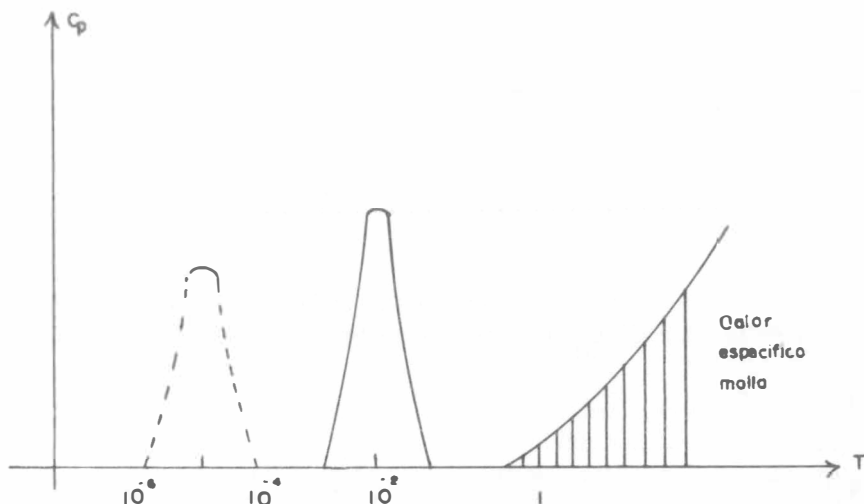


Figura 13.3 Calor específico de una sal paramagnética con las dos contribuciones provenientes del espín electrónico y el espín nuclear

de manera que le aparece un término

$$C_p^0 \ln T + k \ln \delta^{(rot-vibr)} + kT \frac{\partial \ln \delta^{(rot-vibr)}}{\partial T}$$

donde $C_p^0 = \frac{5}{2}k$. Sin embargo, nosotros nos restringiremos al caso anterior a modo de ilustración. Tomando $N = N_0$ el número de Avogadro, para 1 mol de

Tabla III

Entropía molar para gases diatómicos a 298.15° K y 1 atm. de presión diatómicas

Substancia	Entropía Calorimétrica observada	Entropía Espectroscópica	Entropía Calorimétrica calculada	$\mathcal{O}\xi_0^s$
H ₂	29.7	31.23	29.59	3 ^{3/4}
D ₂	33.9	34.62	33.90	3 ^{1/3}
N ₂	45.9	45.79	45.79	1
O ₂	49.1	49.03	49.03	1
HCl	44.5	44.64	44.66	1
HBr	47.6	47.48	47.48	1
HI	49.5	49.4	49.4	1
CO	46.2	47.32	45.93	2
NO	43.0	43.75	43.06	$\sqrt{2}$

(las entropías están expresadas en cal/°K - mol).

gas, S estará dada por:

$$\begin{aligned}
 S^{(g)}(T, p) - R \sum \ln g_j &= -R \ln \frac{p}{p_0} + \frac{7}{2} R \ln T + R \ln q(T) \\
 &+ RT \frac{\partial \ln q(T)}{\partial T} + \frac{3}{2} R \ln M - R \ln \sigma + R \ln(I \times 10^{40}) \\
 &- 7.62(\text{cal}/^\circ\text{K} - \text{mol}).
 \end{aligned}
 \tag{13.56}$$

donde M es el peso molecular. Los resultados están dados para algunas moléculas diatómicas en la tabla III, notando esencialmente que para el CO, NO, H₂ y D₂, $\mathcal{O}\xi_0^s \neq 1$.

Este resultado lo comentaremos después a la luz de la aplicabilidad de la tercera ley a estados "metaestables".

Para moléculas poliatómicas la ecuación (13.56) sigue siendo válida en el caso que sean lineales con la salvedad de substituir $\ln q(T)$ por $\sum_i \ln q_{\nu_i}(T)$, siendo ν_i la i -ésima frecuencia normal de oscilación de la molécula. Para moléculas poliatómicas no lineales, la ecuación (13.46) combinada con la ecuación (13.24c) para C_p^0 y para j da lugar al siguiente resultado:

$$\begin{aligned}
 S^{(g)}(T, p) - R \sum_j \ln g_j &= -R \ln \frac{p}{p_0} + 4R \ln T + R \ln T + R \sum_i \ln q_{\nu_i}(T) \\
 &+ RT \frac{\partial \sum_i \ln q_{\nu_i}(T)}{\partial T} + \frac{3}{2} R \ln M + \frac{1}{2} \ln(10^{120} ABC) \\
 &- R \ln \sigma - 9.14/\text{cal}/\text{K-mol}.
 \end{aligned}
 \tag{13.57}$$

Tabla IV

Entropía molar para gases poliatómicos a su temperatura de ebullición y a presión de una atmósfera

Substancia	Entropía Calorimétrica observada	Entropía Espectroscópica	Entropía Calorimétrica calculada	No. simetría	$\mathcal{O}\xi_0^s$
H ₂ O*	44.28	45.10	44.29	2	$\frac{3}{2}$
N ₂ O	47.36	48.50	47.12	1	2
NH ₃	44.13	44.10	44.10	3	1
CH ₄	36.53	36.61	36.62	12	1
C ₂ H ₄	47.36	47.35	47.35	4	1
CH ₃ D	36.72	39.49	36.73	3	4

* Calculada a $T = 298.16^{\circ}\text{K}$.

No intentamos dar una lista exhaustiva de los resultados obtenidos para estas moléculas, sino que seleccionaremos algunos casos típicos, enfatizando aquellos casos para los cuales $\mathcal{O}\xi_0^s \neq 1$. Los resultados están resumidos en la tabla IV.

Es conveniente hacer notar que los datos referidos como "calculados" no corresponden necesariamente al gas ideal. La corrección por la no idealidad del gas ha sido tomada en cuenta en aquellos casos que así lo ameriten. En algunos casos como el N₂ y en la mayoría de las moléculas poliatómicas las correcciones no son despreciables. Para el primero a la temperatura de ebullición ($T_{eb} = 77.32^{\circ}\text{K}$) la contribución es de 0.22 cal/mol^oK que sobre el total de 36.53 es ya el 0.625%, mayor que la incertidumbre en los datos experimentales. (~ 0.001%). También notamos que para el caso de moléculas diatómicas, los resultados de la Tabla III son consistentes con los obtenidos por la medición de las constantes de la presión de vapor (c.f Tabla II).

Ahora estamos en posición de discutir los resultados compilados en las páginas anteriores a la luz de la tercera ley de la termodinámica y de hecho esclarecer cuál es el contenido estadístico de la misma. En efecto, los resultados obtenidos pueden subdividirse en dos grandes grupos, a saber,

- Sistemas para los cuales $\mathcal{O}\xi_0^s = 1$ y por lo tanto $S^{(espec)} = S^{(cal)}$.
- Sistemas para los cuales $\mathcal{O}\xi_0^s > 1$ y la igualdad entre ambas entropías no se satisface.

Como punto de partida tomemos el enunciado usual de la tercera ley de la termodinámica: (Simon 1930). "El cambio en la entropía en cualquier proceso involucrando dos estados (o aspectos) del sistema que se encuentra en equilibrio, tiende a cero cuando la temperatura tiende al cero absoluto".

Suele también enunciarse esta ley en la forma siguiente: (Wilks 1961). "La contribución a la entropía proveniente de todos aquellos grados de libertad que están en equilibrio, tiende a cero cuando $T \rightarrow 0^{\circ}\text{K}$."

En el primer caso es posible “demostrar” (Ver sin embargo el cap. (17) de la ref.(1) cap. (2)) que el enunciado es equivalente con el principio de inalcanzabilidad del cero absoluto en tanto que en el segundo la equivalencia no es precisa por no hablarse de cambios en la entropía. Cuál es la forma más adecuada de la tercera ley en cuanto a su enunciado adecuado a los resultados de la física estadística es difícil de discernir al presente. Hablar de cambios ΔS implica que no se compromete uno a hablar sobre la contribución electrónica, nuclear o aún subnuclear a S , y sobre estos dos últimos aspectos no hay ninguna evidencia experimental. La segunda formulación tiene la ventaja de que enfatiza el hecho de que cada grupo de grados de libertad va ordenándose a medida que el sistema se va aproximando al cero absoluto, y en el se tiende a una configuración completamente ordenada. Es la opinión del autor que ambos puntos de vista, dada la situación actual, son correctos, cada uno presentando sus ventajas y desventajas en función de la evidencia experimental disponible en la actualidad. Para una mayor información referimos al lector los libros de Fowler y Guggenheim y de Wilks mencionados al final del capítulo.

A la luz de estos enunciados los resultados citados en a) y b) son muy fáciles de investigar. En el primer caso el sistema simplemente obedece la tercera ley de la termodinámica, esto es, en el cero absoluto la entropía configuracional es igual a cero. En el segundo caso debemos suponer que hay grados de libertad “congelados” en un estado fuera de equilibrio y a los cuales no les podemos aplicar la tercera ley o bien que el sistema tiene cierto grado de desorden por orientaciones al azar que los átomos o moléculas pueden guardar entre sí en el cristal. Ambos puntos de vista han sido ampliamente confirmados mediante la existencia de estados a los cuales se les ha designado como “vidriosos” y que corresponden a estados de no equilibrio en los que el sistema es atrapado y que por sus características especiales (ver Wilks pags. 58-63) toman días enteros en alcanzar su estado de equilibrio. En estos casos, la termodinámica habitual no es aplicable y no hay violación alguna. La otra alternativa la presentan moléculas como el CO , NO , N_2O , H_2O , CH_3D , etc. donde el sistema conserva cierto desorden en la fase sólida y este desorden es típico de cada sistema en particular. Los casos del CO y el NO ya han sido discutidos y para ejemplificar una molécula poliatómica consideraremos el caso del H_2O . De acuerdo con la tabla IV

$$S^{(\text{espec})} - S^{(\text{cal})} = 0.81 \text{ v.e.}$$

que debe asociarse a una entropía configuracional ($\mathcal{O} = x, \xi_0^s = 1$). Esta diferencia fue explicada teóricamente por Pauling en 1935 y confirmada en 1949 mediante experimentos utilizando difracción de neutrones por hielo. La idea esencial de Pauling es que en la molécula de HOH hay cierta incertidumbre en la posición que ocupan los átomos de hidrógeno en el cristal. Las hipótesis teóricas de Pauling son las siguientes:

1. En el hielo cada molécula de agua retiene su individualidad típica de la fase gaseosa.

2. Los átomos de oxígeno forman tetrahedros regulares de manera que cada uno de ellos está rodeado de 4 átomos ocupando los vértices de estos tetrahedros. Si consideramos la molécula de agua correspondiente al oxígeno en el centro del tetrahedro, entonces los átomos de hidrógeno están dirigidos, aproximadamente hacia dos de los oxígenos ocupando los vértices del tetrahedro.
3. Las orientaciones de las HOH adyacentes son tales que uno de los hidrógenos yace sobre una ligadura O-O.
4. En condiciones ordinarias todas las configuraciones posibles consistentes con la hipótesis anteriores tienen igual energía.

El número total de estados orientacionales correspondientes a estas consideraciones son fácilmente calculables. En efecto, una molécula de HOH de acuerdo con 2) puede orientarse de 6 maneras posibles (6 ligaduras O - O relativas a la O del centro). Sin embargo, debido a 3) la probabilidad de que ocurra una orientación está limitada por el hecho de que cada molécula de HOH adyacente deja dos ligaduras ocupadas y dos desocupadas con respecto a la HOH central. Así pues la probabilidad de que dos ligaduras O - O estén desocupadas es 1/4 y el número promedio de orientaciones de la molécula de agua es

$$\bar{O} = \frac{6}{2 \times 2} = \frac{6}{4} = \frac{3}{2}$$

que está de acuerdo con los resultados experimentales.

Otros casos pueden tratarse de manera análoga y siempre es posible obtener resultados para \bar{O} de acuerdo con los valores experimentales.

Concluimos así que para sistemas en equilibrio estable o metaestable la tercera ley de la termodinámica es igualmente válida que las otras dos y sólo en aquellos sistemas congelados en estados fuera de equilibrio como era de suponerse no es, factible lograr una concordancia entre los resultados experimentales y los teóricos.

Nota: Una discusión muy clara sobre la entropía residual del hielo se encuentra en el libro "*The Nature of the Chemical Bond*" por L. Pauling (Cornell University Press, Third Ed. 1960) pp. 464-469.

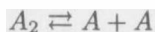
Referencias

1. R.H. Fowler y E.A. Guggenheim; *Statistical Thermodynamics*; Cambridge Univ. Press, Cap. V; 1952.
2. A.H. Wilson; *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, Cambridge Univ. Press, Caps. 7 y 11, 1957.
3. J.E. Mayer y M.G. Mayer, *Statistical Mechanics*; John Wiley, and Sons 2ª ed. Cap. 9, 1975.

4. G. S. Rushbrooke, *Statistical Mechanics*, Oxford Univ. Press, Caps. XI–XIII, 1949.
5. J. Wilks; *The Third Law of Thermodynamics*; Oxford Univ. Press; 1961.

Problemas

1. a) Deducir las expresiones para N_1 , N_2 y N_{12} a partir del conjunto microcanónico. b) Calcular $F = U - TS$ y mostrar que el resultado es idéntico al obtenido por el conjunto gran canónico. c) A partir de la expresión para F obtener el potencial químico μ_A , μ_B y μ_{AB} y verificar que $G = \mu_A N_A + \mu_B N_B$.
2. a) Considerar el equilibrio disociativo de una molécula diatómica, e.g.



y calcular la ley de acción de masas. b) Demostrar que en el equilibrio,

$$pV = kT(\bar{N}_1 + \bar{N}_{11}) = kT(\lambda_{A_2} \lambda_{\text{molec}}^A + \lambda_{A_2}^2 \lambda_{\text{molec}}^{AA})$$

3. Calcular $K(T)$ para la reacción $I_2 \rightleftharpoons 2I$ y comparar con los datos experimentales de Pearlman y Rollefson; *J. Chem. Phys.* 9, 362, (1941). Para datos espectroscópicos ver el Wannier, loc. cit. Cap. 11, p. 229 y ref. ahí citadas.
4. Probar que para la disociación de un gas diatómico,

$$\frac{x^2}{1-x} = \frac{g_a^2}{g_{aa}} \left(\frac{\pi M_a}{N} \right)^{5/2} \frac{(kT)^{5/2}}{h^3 p} \frac{1 - e^{-\Theta_v/T}}{T/2\Theta_r} e^{-\epsilon_d/kT} \text{ donde } x = \frac{N_0}{N_a + N_{aa}}$$

5. Obtener las fórmulas (13.22a) hasta (13.22d) inclusive.
6. Deducir las ecuaciones (13.25) y (13.27) a partir de las leyes de la termodinámica clásica.
7. a) Mostrar que para concentraciones arbitrarias de las formas orto y para en el caso del H_2 , D_2 y en el caso del HD,

$$i = \ln \left\{ \frac{(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} \omega_0}{h^3 \xi_0} \right\}$$

v. gr. la constante de presión de vapor tiene la misma forma que para un gas monoatómico.

b) Mostrar que para el H_2 , los factores \mathcal{O} son respectivamente iguales a 1,3 y $3^{3/4}$ en el caso de para, orto e hidrógeno normal. ¿Cuáles son los correspondientes valores en el caso del deuterio? (Sugestión: Consultar la literatura).

8. Usar los siguientes datos espectroscópicos para el H_2O para demostrar que la entropía espectroscópica del vapor a $25^\circ C$ está dada por las siguientes contribuciones

$$S_{\text{trans}} = 34.61 \text{ u.e.}$$

$$S_{\text{rot}} = 10.48 \text{ u.e.}$$

$$S_{\text{vibr}} = \frac{0.00}{45.09 \text{ u.e.}}$$

$A = 1.026 \times 10^{-40} \text{ gr-cm}^2$, $B = 1.921 \times 10^{-40} \text{ gr-cm}^2$, $C = 2.967 \times 10^{-40} \text{ gr-cm}^2$; $\nu_1 = 3,652 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1,592 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3,756 \text{ cm}^{-1}$.

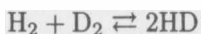
9. Deducir las ecuaciones (13.56) y (13.57) válidas respectivamente para moléculas diatómicas y poliatómicas lineales y para moléculas poliatómicas no-lineales, respectivamente.
10. Partiendo del hecho de que para una mol de hielo hay $2N$ átomos de hidrógeno mostrar usando subsecuentemente las hipótesis 2) y 3) de Pauling y después la 1), que el número total de configuraciones para un cristal de hielo es

$$\mathcal{O} = 2^{2N} \left(\frac{3}{8}\right)^N = \left(\frac{3}{2}\right)^N$$

11. En las primeras décadas de este siglo Planck enunció la tercera ley de la termodinámica en la forma siguiente: "Para todo sistema termodinámico, el valor de $(\mathcal{O}\xi_0^s) = 1$ en el cero absoluto".

En atención a la evidencia teórica y experimental discutido en este capítulo, hacer una crítica sobre la validéz de este enunciado.

12. Seleccionar una molécula cualquiera (diferente del H_2O) de la tabla IV y calcular su entropía espectroscópica recopilando de la literatura los datos termodinámicos y espectroscópicos necesarios para el cálculo.
13. Estudiar el equilibrio isotópico entre las moléculas del H_2 y el D_2 ,



usando los datos espectroscópicos que están en la literatura. Ref. (1)-(3).

14. Deducir la ecuación (13.6)

Capítulo 14

Teoría de líquidos simples

14.1 *Introducción*

La teoría de líquidos simples ha dejado de ser un capítulo más de un libro de mecánica estadística. Solía ocurrir que después de discutir con cierto detalle el cálculo de funciones termodinámicas para gases imperfectos y de tratar también con cierta extensión y profundidad el problema de los sólidos cristalinos, aparecía un capítulo más para discutir lo poco que se sabía sobre la fase menos conocida para físicos y químicos, la fase líquida. Sin embargo, en los últimos treinta años se ha logrado un avance notable en esta dirección al grado de que hoy en día existen textos y monografías de física estadística dedicados sólo a esta compleja y fascinante área. Así pues el espacio disponible de este texto nos limitará a tocar solamente los puntos más importantes de este campo y dejaremos que el lector interesado en mayores detalles consulte la bibliografía citada al final del capítulo.

La meta esencial de la física de líquidos es comprender por qué y cómo ciertas fases particulares son estables en intervalos bien definidos de la temperatura y la densidad, y relacionar la estabilidad, estructura y propiedades dinámicas de dichas fases al tamaño, forma de la molécula y naturaleza de la interacción entre ellas, que a su vez están determinadas de la estructura electrónica. Aunque para líquidos complicados este análisis sólo ha generado resultados cualitativos, para el caso de líquidos simples se pueden obtener predicciones cuantitativas rigurosas.

En contraste con los sólidos y los gases, no hay una teoría de la fase líquida v.gr., una basada en un solo modelo que explique las propiedades de los líquidos. Sin embargo, puede demostrarse que una buena parte de sus propiedades pueden obtenerse a partir de las hipótesis de que la energía y las fuerzas interatómicas

en un líquido, están dominadas por una suma de fuerzas aditivas, centrales y que actúan por pares. Este “modelo”, demanda una aclaración. A partir de él encontraremos la forma explícita de todas las propiedades en equilibrio de un líquido simple. Pero, aunque no lo haremos en detalle, el uso de estos resultados para deducir u obtener resultados numéricos precisos para dichas propiedades no necesariamente concuerda con el experimento y en este sentido, el modelo debe cuantificarse con precisión: cuando falla y cuando no. Esta actitud objetivista sobre la validez del modelo mismo debe tenerse muy en cuenta, pues en las predicciones fallidas debemos de introducir otras variables, interacciones ternarias, grados de libertad internos y otras, para ver si pueden subsanarse.

14.2 *Propiedades termodinámicas en el conjunto gran canónico*

Puesto que en el caso de las propiedades de un líquido en equilibrio sus propiedades están concretamente sintetizadas en su diagrama de fases, nuestra intención es obtener las funciones termodinámicas correspondientes a partir de parámetros microscópicos. En la práctica, aún conscientes de que ambos métodos son termodinamicamente equivalentes, se utilizan o bien el conjunto canónico (ver por ej. refs. (4) y (5)), o el conjunto gran canónico (Refs. (1), (4) y (3)). Aquí usaremos la hipótesis de aditividad de la energía y el conjunto gran canónico. (Ver artículo de R.J. Baxter en la ref. (3)).

Para ello recordemos que la probabilidad de encontrar N moléculas en un elemento del espacio fase definido por $d\mathbf{q} = \Pi_i dq_i$ y $d\mathbf{p} = \Pi_i dp_i$ está dada por

$$P = \frac{1}{h^{3N}\Xi} \exp\{\beta(N\mu_0 - H_N)\} \quad (14.1)$$

donde μ_0 es el potencial químico, Ξ la gran función de partición y el resto de los símbolos ya está definido en los capítulos anteriores. Recordemos también que si X es una variable dinámica que depende de las coordenadas \mathbf{q} y \mathbf{p} su valor promedio está dado por

$$\langle X \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \int \cdots \int d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N X(\mathbf{r}, \mathbf{p}) P \quad (14.2)$$

También, la función de partición gran canónica clásica está definida por

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{e^{\mu_0\beta N}}{h^{3N} N!} \int \cdots \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-H_N/kT} \quad (14.3)$$

y más aún, sabemos que

$$pV = kT \ln \Xi. \quad (14.4)$$

La hipótesis central del modelo arriba introducido, es que:

$$H_N = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}). \quad (14.5)$$

A un líquido descrito por este hamiltoniano, lo llamaremos "líquido simple". Ahora bien,

$$\int d\mathbf{p} e^{-\sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2mkT} = (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (14.6)$$

de manera que llamando λ a la fugacidad definida como

$$\lambda = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} e^{\mu_0/kT} \quad (14.7)$$

tenemos que la gran función de partición se reduce a,

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\lambda^N}{N!} \int_V \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N \exp \left\{ - \sum_{i<j}^N u(r_{ij}) \right\} \quad (14.8)$$

donde

$$u(r) = \beta\phi(r) = \frac{\phi(r)}{kT}. \quad (14.9)$$

Usando la ecuación (14.4) y la relación entre la entropía, la energía interna y la función Ξ podemos deducir las propiedades termodinámicas del líquido si en principio podemos evaluar la expresión (14.8). Este problema no es del todo simple aun para potenciales relativamente simples. Debido a ello y al hecho de que fundamentalmente las propiedades termodinámicas dependen de correlaciones entre un número de moléculas $n \ll N$ es conveniente introducir un método llamado el de las funciones de distribución reducidas que simplifica mucho el cálculo formal de dichas propiedades termodinámicas.

14.3 Funciones de Distribución Reducidas

Definimos las funciones de distribución reducidas de la manera siguiente: $n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l$ es la probabilidad de encontrar l partículas, cada una en un volumen $d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_l$ independientemente de las posiciones de las restantes $(N - l)$ partículas. Esta probabilidad se obtiene de (14.1), integrando sobre $\mathbf{r}_{l+1}, \dots, \mathbf{r}_N$ y tomando en cuenta que l partículas pueden elegirse de $(N - l)!$ maneras. Entonces,

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = \sum_{N=l}^{\infty} \frac{1}{(N - l)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_{l+1}, \dots, d\mathbf{r}_N \int d\mathbf{p} P_N \quad (14.10)$$

donde P_N está dada por (14.1). Sustituyendo esta expresión en (14.10) obtenemos que,

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = \sum_{N=l}^{\infty} \frac{1}{(N-l)!} \frac{1}{h^{3N}\Xi} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_{l+1}, \dots, d\mathbf{r}_N d\mathbf{p} \exp\{\beta(N\mu_0 - H_N)\}$$

y usando (14.7) al integrar sobre $d\mathbf{p}$, obtenemos que:

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_{l+1}, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=l}^{\infty} \frac{\delta^N}{(N-l)!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_l e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \quad (14.11)$$

Véase que de la ecuación (14.11) si tomamos $l = 1$

$$n^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\delta^N}{(N-1)!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})}$$

Como $u(r_{ij})$ depende solo de $|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ entonces, la integral sobre \mathbf{r}_1 solo da un factor de V y por lo tanto, por (14.2) obtenemos que,

$$n^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{\langle N \rangle}{V} = n$$

Esta ecuación nos dice que la función de distribución de una partícula es igual a la densidad numérica de partículas en el fluido. También, para $l = 2$

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\delta^N}{(N-2)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})}$$

es la función de distribución de dos partículas. En general, se acostumbra a escribir esta ecuación como

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = n^2 g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \quad (14.12)$$

y a $g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ se le llama función radial de distribución (FRD). Véase que cuando $r_{12} \rightarrow \infty$, $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ satisface la propiedad de ser igual a $n^{(1)}(\mathbf{r}_1)n^{(1)}(\mathbf{r}_2) = n^2$ y por lo tanto

$$\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \rightarrow 1$$

La ventaja de la definición dada en la ecuación (14.12) es que $g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ puede obtenerse directamente a partir de las técnicas experimentales de dispersión de rayos X o de neutrones.

Por otra parte, de la ecuación (14.12) vemos que por definición de $n^{(1)}(\mathbf{r}_1)$

$$\int n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2 = n^{(1)}(\mathbf{r}_1) = n^2 \int g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_2$$

o bien

$$n \int_0^\infty 4\pi r^2 g(r) dr = 1$$

la $g(r)$ no está normalizada.

El hecho de poder expresar $n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ en términos de $g^{(2)}(r_{12})$, que para potenciales centrales no depende más que de la magnitud $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, es-
triba, como veremos más adelante en que pueden compararse resultados teóricos
obtenidos para dicha función a partir de varios modelos de potenciales inter-
moleculares con resultados experimentales u otros obtenidos con simulaciones
numéricas.

14.4 Propiedades Termodinámicas

De la ecuación (14.2) vemos que la energía interna U del líquido tomada como
el valor promedio de la energía total de las moléculas está dada por,

$$\langle E \rangle = U = \frac{1}{h^{3N} \Xi} \sum_{N=0}^\infty \frac{1}{N!} \int_V d\mathbf{r} \int d\mathbf{p} \left\{ \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}) \right\} e^{\beta(N\mu_0 - H_N)} \quad (14.13)$$

La contribución proveniente de la energía cinética puede obtenerse fácilmente.
En efecto, escribimos:

$$\int e^{-\beta \sum_{i=1}^{3N} p_i^2/2m} \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} dp = N \int d\mathbf{p}_2 \cdots d\mathbf{p}_N e^{-\mathbf{p}_2^2/2mkT} \cdots e^{-\mathbf{p}_N^2/2mkT} \\ \times \int d\mathbf{p}_1 \frac{\mathbf{p}_1^2}{2m} e^{-\mathbf{p}_1^2/2mkT}$$

pues hay N términos iguales. Esta expresión se reduce por lo tanto a la forma,

$$N \left(\int_{-\infty}^\infty e^{-ap^2} dp \right)^{3(N-1)} \iiint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\mathbf{p}_1^2}{2mkT} e^{-\mathbf{p}_1^2/2mkT} d\mathbf{p}_1 = \frac{3}{2} N kT (2\pi mkT)^{3N/2}$$

y por lo tanto, usando la definición de fugacidad, ecuación (14.7), obtenemos
finalmente que,

$$\langle E \rangle = U = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^\infty \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{3}{2} N kT + \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij}) \right\} e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \quad (14.14)$$

También de la ecuación (14.2) sabemos que el número promedio de partículas
está dado por

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^\infty \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} \int N d\mathbf{r} e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})}$$

luego,

$$\begin{aligned}
 U &= \frac{3}{2} \langle N \rangle kT + \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \int_V d\mathbf{r} \frac{N(N-1)}{2} \phi(r_{12}) e^{-\beta \sum_{i<j}^N \phi(r_{ij})} \cdot \frac{\mathfrak{z}^N}{N!} \\
 &= \frac{3}{2} \langle N \rangle kT + \frac{1}{2} \frac{1}{\Xi} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi(r_{12}) \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\mathfrak{z}^N}{(N-2)!} \int \dots \int d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})}
 \end{aligned} \tag{14.15}$$

pues la suma para $N = 0$, $N = 1$ se anula. Usando la fórmula para $n^{(2)}$ encontramos que la energía interna puede escribirse como

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT + \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \phi(r_{12}) n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \tag{14.16}$$

y para un líquido isotrópico, esto es, aquel para el cual se cumple la ecuación (14.12)

$$U = \frac{3}{2} \langle N \rangle kT + \frac{V n^2}{2} \int d\mathbf{r}_1 \phi(r) g^{(2)}(r)$$

o bien

$$\frac{U}{\langle N \rangle} = \frac{3}{2} kT + 2\pi n \int_0^{\infty} r^2 \phi(r) g^{(2)}(r) dr \tag{14.17}$$

que es la llamada **ecuación calórica de estado**. Este resultado es sumamente importante e ilustra lo ya dicho antes, las funciones termodinámicas dependen solamente de la función radial de distribución en el caso de un líquido simple.

Vamos ahora a deducir la ecuación para la presión o la ecuación del virial. Para eso introducimos nuevas variables de escalamiento (ver ref. (4) p. 262)

$$\mathbf{s}_i = V^{-1/3} \mathbf{r}_i \quad i = 1, 2, 3 \text{ y toda } N$$

de manera que (3) se transforma en:

$$\Xi(\mu, V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathfrak{z}^N V^N}{N!} \int_{(D)} \dots \int d\mathbf{s}_1 \dots d\mathbf{s}_N \exp \left\{ -\beta \sum_{i<j}^N \phi(V^{1/3} \mathbf{s}_{ij}) \right\} \tag{14.18}$$

después de integrar sobre los momentos. En la ecuación (14.18), notemos que el dominio de integración D no depende ahora de V . Diferenciando con respecto a V , obtenemos que,

$$\begin{aligned}
 V \left(\frac{\partial \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathfrak{z}^N V^N}{(N-1)!} \int_{(D)} \dots \int \exp \left\{ -\sum_{i<j}^N U(V^{1/3} \mathbf{s}_{ij}) \right\} - \frac{1}{6} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\mathfrak{z}^N V^N}{(N-2)!} \\
 &\quad \times \int_{(D)} \dots \int d\mathbf{s}_1 \dots d\mathbf{s}_N V^{1/3} s_{12} u'(V^{1/3} s_{12}) \exp \left\{ -\sum_{i<j}^N u(V^{1/3} \mathbf{s}_{ij}) \right\}
 \end{aligned}$$

ya que

$$\frac{\partial}{\partial V} \exp \sum_{i < j}^N u(V^{1/3} s_{ij}) = \exp \sum_{i < j}^N u(V^{1/3} s_{ij}) \cdot \frac{\partial}{\partial V} [u[V^{1/3} s_{ij}]]$$

y como al integrar hay $\frac{N(N-1)}{2}$ términos iguales, la contribución a la integral es

$$\frac{N(N-1)}{2} \cdot \frac{1}{3} V^{-2/3} s_{12} u'(V^{1/3} s_{12})$$

que multiplicada por V da la expresión de arriba.

Si ahora regresamos a las coordenadas originales r_i y dividimos entre Ξ tenemos que

$$V \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \frac{1}{\Xi} \sum_{(N-1)}^{\infty} \frac{\lambda^N}{(N-1)!} \int_V dr \exp \left\{ - \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right\} \\ - \frac{1}{6kT} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{1}{\Xi} \frac{\lambda^N}{(N-2)!} \int_V dr \phi'(r_{12}) r_{12} \exp \left\{ - \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right\}$$

Usando la ecuación (14.11) obtenemos que

$$V \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \langle N \rangle - \frac{1}{6kT} \frac{\langle N \rangle^2}{V^2} \int dr_1 \int dr_2 r_{12} \phi'(r_{12}) g^{(2)}(r_{12})$$

que para líquidos isotrópicos se reduce a,

$$\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{\mu, T} = \frac{p}{kT} = n - \frac{n^2}{6kT} \int_0^{\infty} 4\pi r^3 \phi'(r) \cdot g^{(2)}(r) \quad (14.19)$$

que es la llamada **ecuación termodinámica de estado**. De nuevo, la presión en el líquido depende solamente de la función radial de distribución y de la derivada del potencial $\phi(r)$.

La compresibilidad isotérmica definida como

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_{T, V} = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

se obtiene directamente de la ecuación (14.4) y la definición de $n = \langle N \rangle / V$. En efecto, de la primera

$$\ln \Xi = \frac{pV}{kT}$$

o bien multiplicamos por $\langle N \rangle$

$$n \ln \Xi = \frac{p}{kT} \langle N \rangle.$$

Diferenciando con respecto a p tenemos que

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln \Xi} \right)_{T,V} = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} \right)_{T,V} \left(\frac{\partial \beta}{\partial \ln \Xi} \right)_{T,V}.$$

Pero por definición

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^N}{N!} N \int d\mathbf{r} e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} = \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right)_{T,V} \beta$$

y también,

$$\begin{aligned} \beta \left(\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \beta} \right)_{T,V} &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{N^2 \beta^N}{N!} \int d\mathbf{r} e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \\ &\quad - \frac{1}{\Xi^2} \left\{ \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^N}{N!} N \int d\mathbf{r} e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \right\}^2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \end{aligned}$$

y por lo tanto,

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\langle N - \langle N \rangle \rangle^2}{\langle N \rangle} \quad (14.20)$$

la compresibilidad es una de las medidas de la magnitud de las fluctuaciones de N alrededor de su valor promedio. A este resultado se le conoce como el teorema de fluctuación-disipación.

Ahora bien, de la ecuación (14.11) podemos obtener una expresión para estas fluctuaciones en términos de $g^{(2)}(\mathbf{r})$. En efecto, integrando dicha ecuación sobre las coordenadas de las primeras l -moléculas,

$$\begin{aligned} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_l n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) &= \sum_{N=l}^{\infty} \frac{\beta^N}{(N-l)!} \frac{1}{\Xi} \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \\ &= \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^N}{N!} \frac{N!}{(N-l)!} \int d\mathbf{r}_1 \cdots \int d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \\ &= \left\langle \frac{N!}{(N-l)!} \right\rangle \end{aligned} \quad (14.21)$$

donde la última igualdad proviene de la definición de lo que es un valor promedio.

Si ahora escribimos

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle + \langle N(N-1) \rangle - \langle N \rangle^2$$

y usamos el resultado anterior, esto es, la ecuación (14.21) para $\frac{N!}{(N-2)!} = N(N-1)$ tenemos que,

$$\begin{aligned} \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 &= \langle N \rangle + \frac{\langle N \rangle^2}{V} \int dr g^{(2)}(r) - \langle N \rangle \langle N \rangle \frac{1}{V} \int dr \\ &= \langle N \rangle \left[1 + n \int [g^{(2)}(r) - 1] dr \right] \end{aligned} \quad (14.22)$$

que sustituido en la ecuación (14.22) da finalmente que para líquidos isotrópicos,

$$\begin{aligned} kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V} &= 1 + n \int [g^{(2)}(r) - 1] dr \\ &= 1 + 4\pi n \int_0^\infty h(r) r^2 dr \end{aligned} \quad (14.23)$$

donde

$$h(r) = g^{(2)}(r) - 1 \quad (14.24)$$

es la llamada función de correlación indirecta. Nótese que

$$\lim_{r \rightarrow \infty} h(r) \rightarrow 0.$$

La energía interna, la presión, la compresibilidad y el potencial químico son las únicas funciones termodinámicas que pueden calcularse a partir del conocimiento de $g^{(2)}(r)$. Si $g^{(2)}(r)$ es conocida en un cierto intervalo $(0, \rho)$ entonces las otras funciones termodinámicas pueden obtenerse integrando relaciones conocidas. Por ejemplo,

$$\begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T \left(\frac{\partial n}{\partial V} \right)_T = \frac{\langle N \rangle}{V^2} \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_T = n^2 \left(\frac{\partial F / \langle N \rangle}{\partial n} \right)_T \\ pn^{-2} &= \left[\frac{\partial (F / \langle N \rangle)}{\partial n} \right]_T \end{aligned} \quad (14.25)$$

puede integrarse para conocer $F / \langle N \rangle$. Sin embargo $g^{(2)}(r)$ no puede calcularse de manera rigurosa y las aproximaciones introducidas en su cálculo implica inconsistencias termodinámicas e.g. la presión calculada con (14.19) no concuerda con la que se obtiene integrando la ecuación (14.25). A este problema volveremos más adelante.

14.5 Cálculo de Funciones de Distribución

De la ecuación (14.11), vemos que,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = -\frac{1}{\Xi} \sum_{N=l}^{\infty} \frac{\delta^N}{(N-l)!} \int d\mathbf{r}_{l+1} \cdots \int d\mathbf{r}_N \left\{ \sum_{i=2}^N \frac{\partial u(r_{1i})}{\partial \mathbf{r}_1} \right\} \\ \times \exp \left[-\sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right].$$

Ahora bien, el término entre corchetes puede escribirse como,

$$\sum_{i=2}^N \frac{\partial u(r_{1i})}{\partial \mathbf{r}_1} = \sum_{i=2}^l \frac{\partial u(r_{1i})}{\partial \mathbf{r}_1} + \sum_{i=l+1}^N \frac{\partial u(r_{1i})}{\partial \mathbf{r}_1}$$

donde el primer término puede sacarse de la integral en tanto que el segundo contiene $(N-l)$ términos cada uno de los cuales contribuye igual a la integral. Entonces, usando de nuevo la ecuación (14.11) obtenemos que al llamar a todos los términos iguales $\partial u(r_{1,l+1})/\partial \mathbf{r}_1$ obtenemos que,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = -n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) \sum_{i=2}^l \frac{\partial u(r_{1i})}{\partial \mathbf{r}_1} \\ - \int d\mathbf{r}_{l+1} \frac{\partial u(r_{1,l+1})}{\partial \mathbf{r}_1} n^{(l+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1}) \quad (14.26)$$

La ecuación (14.26) es una jerarquía acoplada de ecuaciones para las funciones de distribución conocida como BGY (Born-Green-Yvon) en honor a sus descubridores. Su uso está condicionado a la introducción de aproximaciones pues para conocer $n^{(l)}$ hay que determinar primero $n^{(l+1)}$ y así sucesivamente.

Una aproximación muy utilizada es la llamada aproximación de superposición (Kirkwood, 1935) que supone que la función de distribución de tres partículas puede escribirse como,

$$n^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \simeq n^3 g(\mathbf{r}_{12}) g(\mathbf{r}_{13}) g(\mathbf{r}_{23}) \quad (14.27)$$

cuyo significado es obvio. Si la sustituimos en la ecuación (14.26) y utilizamos la definición para $g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ obtenemos la ecuación integral de Born-Green para la función radial de distribución. En efecto, de la ecuación (14.12)

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_1} g^{(2)}(r_{12}) = -g^{(2)}(r_{12}) \frac{\partial u(r_{12})}{\partial \mathbf{r}_1} - n \int d\mathbf{r}_3 \frac{\partial u(r_{13})}{\partial \mathbf{r}_1} g^{(2)}(r_{23}) g^{(2)}(r_{31}) g^{(2)}(r_{12})$$

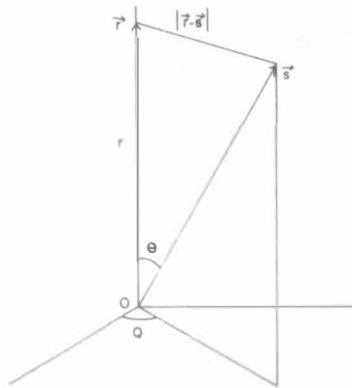


Figura 14.1.

Ahora,

$$\frac{\partial}{\partial r_1} g^{(2)}(r_{12}) = \frac{\partial}{\partial r} g(r) \frac{\partial r}{\partial r_1} = \frac{r_1 - r_2}{r_{12}} g^{(2)'}(r_{12})$$

y resultados similares para $\partial u(r_{12})/\partial r_1$ y $\partial u(r_{13})/\partial r_1$ luego,

$$\begin{aligned} \frac{r_1 - r_2}{r_{12}} g^{(2)'}(r_{12}) &= -\frac{r_1 - r_2}{r_{12}} g^{(2)}(r_{12}) u'(r_{12}) \\ &\quad - n \int dr_3 \frac{r_1 - r_3}{r_{13}} u'(r_{13}) g^{(2)}(r_{23}) g^{(2)}(r_{31}) g^{(2)}(r_{12}) \end{aligned}$$

y reagrupando términos se transforma en,

$$\frac{r_1 - r_2}{r_{12}} \left[\frac{g^{(2)'}(r_{12})}{g^{(2)}(r_{12})} + u'(r_{12}) \right] = -n \int dr_3 \frac{r_1 - r_3}{r_{13}} u'(r_{13}) g^{(2)}(r_{23}) g^{(2)}(r_{31})$$

Hagamos ahora

$$\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r} \quad \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 = \mathbf{s}$$

y multipliquemos por r/r para obtener:

$$\frac{d}{dr} \left[\ln g^{(2)}(r) + u(r) \right] = -n \int ds \frac{\mathbf{r} \cdot \mathbf{s}}{rs} u'(s) g(s) g(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \quad (14.28)$$

Integremos usando coordenadas esféricas para r fijo tomado en la dirección z (ver fig. 14.1). Escribiendo $ds = s^2 \sin \theta d\theta d\phi ds$ y notando que $\mathbf{r} \cdot \mathbf{s} = rs \cos \theta$ el miembro derecho de la ecuación (12.28) se reescribe como

$$-n \int_0^\infty s^2 ds \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \cos \theta u'(s) g(s) [g(t) - 1]$$

donde el -1 agregado en el integrando no altera el resultado de la integración y además t es la raíz positiva de $t^2 = r^2 + s^2 - 2rs \cos \theta$ y para s fija $t dt = rs \sin \theta d\theta$ y t varía desde $|r - s|$ hasta $|r + s|$. Entonces, el miembro derecho se reduce a

$$-2\pi n \int_0^\infty s^2 ds \int_{|r-s|}^{|r+s|} \frac{t dt}{rs} \frac{r^2 + s^2 - t^2}{2rs} u'(s)g(s)[g(t) - 1]$$

y por lo tanto

$$\frac{d}{dr} [\ln g(r) + u(r)] = -\pi n \int_0^\infty ds \int_{|r-s|}^{|r+s|} \frac{t dt}{r^2} (r^2 + s^2 - t^2) u'(s)g(s)h(t)$$

En esta ecuación podemos integrar sobre r desde r_0 hasta $h(t)$ reemplazando $h(t)$ por $h(|t|)$ y $|r - s| \rightarrow |r_0 - s|$ luego,

$$\ln g(r_0) + u(r_0) = \pi n \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{|r_0-s|}^\infty dt th(|t|)A(r_0, s, t)$$

donde

$$A(r_0, s, t) = \int_{\max(r_0, t-s)}^{t+s} dr \left[1 + \frac{s^2 - t^2}{r^2} \right] \\ = \frac{[s^2 - (t - r_0)^2]}{r_0} \text{ si } t < r_0 + s \text{ y } A = 0 \text{ para } t > r_0 + s.$$

Finalmente, haciendo $r_0 \rightarrow r$ obtenemos que

$$\ln g(r) + u(r) = \pi n \int_0^\infty u'(s)g(s) ds \int_{r-s}^{r+s} dt t \frac{s^2 - (t-r)^2}{r} [g(t) - 1] \quad (14.29)$$

que es la ecuación integral de Born y Green para $g(r)$ en términos de n y $u(r)$.

Esta ecuación fue una de las más socorridas para determinar la función de distribución radial en términos del potencial intermolecular. Sin embargo, la predicción de las funciones termodinámicas que de ella se obtienen son muy poco satisfactorias. Un defecto de esta ecuación y de otras similares es que están basadas en la aproximación de superposición de Kirkwood, (Ec. (14.27)) que contiene en si una inconsistencia grave. En efecto, de la ecuación que define a la función de distribución para 2 partículas en el conjunto canónico obtenemos que

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{N-2} \int d\mathbf{r}_3 n^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$$

Si escribimos la $n^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = n^3 g^3(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ función de correlación entre tres partículas y usamos la definición de $g(r_{12})$ obtenemos que

$$g^{(2)}(r_{12}) = \frac{n}{N-2} \int d\mathbf{r}_3 g^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3).$$

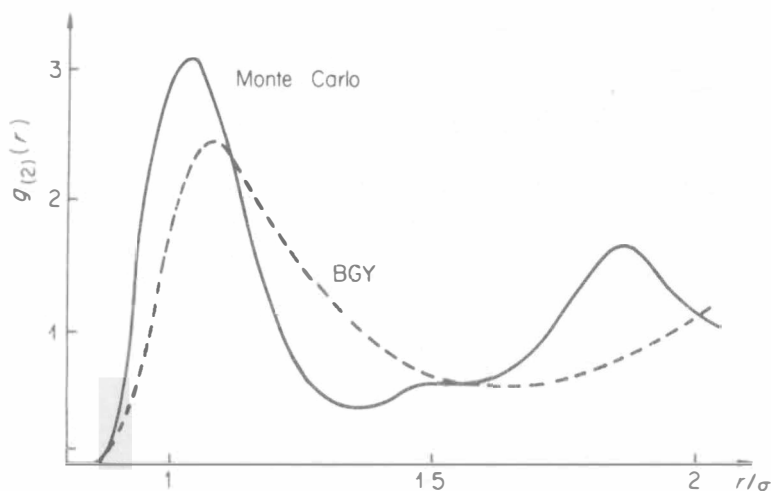


Figura 14.2.

Haciendo uso de la hipótesis de Kirkwood, esta ecuación se reduce a

$$\frac{N-2}{n} = \text{const.} = \int d\mathbf{r}_3 g^{(2)}(r_{13}) g^{(2)}(r_{23})$$

lo cual es inconsistente pues el miembro derecho es una función de r_{12} .

En la figura 14.2 se muestra la comparación entre la $g^{(2)}(r)$ obtenida por el método de simulación numérica (Monte Carlo) para el argón líquido modelado por un potencial de Lennard-Jones con la misma función calculada para dicho potencial usando la ecuación de Born y Green. El resultado es particularmente pobre ya que el pico principal, que representa la configuración más probable de dos partículas vecinas en el fluido está pobremente representado por la solución de la ecuación de BG. Otro defecto muy notable de esta ecuación es que para el caso de esferas duras es imposible obtener soluciones físicamente aceptables más allá de un valor límite de la densidad. Esto está en desacuerdo con los resultados de dinámica molecular que parecen evidenciar la existencia de una transición sólido-fluido justo en el valor de la densidad para el cual aparecen dichas soluciones.

Aproximación de Kirkwood. Introducimos una partícula extra al sistema que interactúa con el resto a través de un potencial $\xi\phi(r)$ de manera que

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi) = \frac{1}{\Xi(\xi)} \sum_{N=l}^{\infty} \frac{\delta^N}{(N-l)!} \int \dots \int_V d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N e^{-\Phi(\xi)} \quad (14.30)$$

donde

$$\Xi(\xi) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\delta^N}{N!} \int \dots \int_V d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N e^{-\Phi(\xi)}$$

y

$$\Phi(\xi) = \xi \sum_{i=1}^N u(r_{0i}) + \sum_{i<j}^N u(r_{ij})$$

Cuando $\xi = 0$ la partícula está desacoplada del sistema y las ecuaciones se reducen a las usuales, en tanto que para $0 \leq \xi \leq 1$ si ξ crece la interacción va en aumento. Si $\xi = 1$ la partícula es una típica del sistema y en este caso

$$\begin{aligned} \Xi(\xi = 1) &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^N}{N!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i=1}^N u(r_{0i})} e^{-\sum_{i<j}^N u(r_{ij})} \\ &= \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{N!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{0 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})} \end{aligned} \quad (A)$$

Por otra parte

$$n^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\beta^N}{N!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N N e^{-\sum_{i=1}^N u(r_{ij})}$$

que puede reescribirse como,

$$n^{(1)}(r_0) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^{N+1}}{N!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{1 \leq i < j \leq N} u(r_{ij})} \quad (B)$$

Comparando las dos expresiones auxiliares (A) y (B), vemos que,

$$\Xi(1) = \frac{1}{\beta} \Xi(0) n^{(1)}(\mathbf{r}_0) \quad (14.31)$$

Por otra parte, la ecuación que define a $n^{(l+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1})$ se puede reescribir identificando \mathbf{r}_1 con \mathbf{r}_0 y así sucesivamente, como

$$n^{(l+1)}(\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_l) = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=l+1}^{\infty} \frac{\beta^N}{(N-l)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_{l+1} \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j} u(r_{ij})}$$

y puesto que

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; 1) = \frac{1}{\beta \Xi(1)} \sum_{N=l}^{\infty} \frac{\beta^N}{(N-l)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_{l+1} \cdots d\mathbf{r}_N e^{-\sum_{i<j} u(r_{ij})}$$

vemos que

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l) = \frac{1}{\beta \Xi(1)} \Xi(0) n^{(l+1)}(\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_l)$$

que con la ayuda de la ecuación (14.31) se reduce a

$$n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1}) = \frac{n^{(l+1)}(\mathbf{r}_0, \dots, \mathbf{r}_l)}{n^{(1)}(\mathbf{r}_0)} \quad (14.32)$$

Diferenciamos ahora $\Xi(\xi)$ con respecto a ξ :

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \xi} = - \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^N}{N!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{i=1}^N u(r_{0i}) e^{-\Phi(\xi)}$$

y observando que los N términos de la sumatoria dan igual contribución, tenemos que,

$$\frac{\partial \Xi}{\partial \xi} = - \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\beta^N}{(N-1)!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N u(r_{01}) e^{-\Phi(\xi)}$$

o bien

$$\begin{aligned} \frac{d \ln \Xi(\xi)}{d\xi} &= - \frac{1}{\Xi(\xi)} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\beta^N}{(N-1)!} \int \cdots \int d\mathbf{r}_1 \cdots d\mathbf{r}_N u(r_{01}) e^{-\Phi(\xi)} \\ &= \int d\mathbf{r}_1 u(r_{01}) n^{(1)}(\mathbf{r}_1, \xi) \end{aligned}$$

donde hicimos uso de la ecuación (14.30). Entonces,

$$\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \xi} = - \int d\mathbf{r}_1 u(r_{01}) n^{(1)}(\mathbf{r}_1, \xi) \quad (14.33)$$

Por otra parte, de la ecuación (14.30) tenemos que

$$\begin{aligned} \Xi \frac{\partial n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi)}{\partial \xi} + n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi) \frac{\partial \Xi}{\partial \xi} \\ = - \sum_{N=l}^{\infty} \frac{\beta^N}{(N-l)!} \int \cdots \int_V d\mathbf{r}_{l+1} \cdots d\mathbf{r}_N \sum_{l=1}^N u(r_{0i}) e^{-\Phi(\xi)} \end{aligned}$$

Si ahora separamos la sumatoria en el integrando como sigue,

$$\sum_{i=1}^N u(r_{0i}) = \sum_{i=1}^l u(r_{0i}) + \sum_{i=l+1}^N u(r_{0i})$$

y observamos que todos los términos del segundo sumando dan contribuciones iguales, obtenemos que,

$$\begin{aligned} \frac{\partial n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi)}{\partial \xi} + n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi) \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \xi} &= - \sum_{i=1}^l u(r_{0i}) n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi) \\ &\quad - \frac{1}{\Xi} \sum_{N=l}^{\infty} \frac{3^N (N-l)}{(N-l)!} \int \dots \int_{\mathcal{V}} d\mathbf{r}_{l+1} \dots d\mathbf{r}_N u(r_{0,l+1}) e^{-\Phi(\xi)} \\ &= - \sum_{i=1}^l u(r_{0i}) n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi) \\ &\quad - \int d\mathbf{r}_{l+1} u(r_{0,l+1}) n^{(l+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1}; \xi) \end{aligned}$$

donde hicimos uso de nuevo de la ecuación (14.30).

Combinando este resultado con la ecuación (14.33) se obtiene finalmente que:

$$\begin{aligned} \frac{\partial n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi)}{\partial \xi} &= -n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi) \sum_{i=1}^l u(r_{0i}) - \int d\mathbf{r}_{l+1} u(\mathbf{r}_{0,l+1}) \\ &\quad \times [n^{(l+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{l+1}; \xi) - n^{(1)}(\mathbf{r}_{l+1}; \xi) n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi)] \end{aligned} \quad (14.34)$$

que es una jerarquía infinita de ecuaciones para las funciones de distribución reducidas $n^{(l)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_l; \xi)$. La aproximación de superposición es aquí distinta y el análogo de la ecuación (14.27) es ahora que,

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \xi) = n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi) n^{(1)}(\mathbf{r}_2; \xi) g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \quad (14.36)$$

que involucra a tres partículas.

Para $\xi = 0$ esta ecuación es $n^2 g^{(2)}(r)$ y para $\xi = 1$ es

$$n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; 1) = n^{(1)}(\mathbf{r}_1; 1) n^{(1)}(\mathbf{r}_2; 1) g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \quad (14.37)$$

Si hacemos $l = 1$ en la ecuación (14.34) obtenemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi)}{\partial \xi} &= -u(r_{01}) n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi) + \int d\mathbf{r}_2 u(r_{02}) n^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2; \xi) \\ &\quad - \int d\mathbf{r}_2 U(r_{02}) n^{(1)}(\mathbf{r}_2; \xi) n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi) \end{aligned}$$

y reagrupando términos, después de hacer uso de (14.37) obtenemos:

$$\frac{\partial n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi)}{\partial \xi} = -u(r_{01})n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi) - \int d\mathbf{r}_2 u(r_{02})n^{(1)}(\mathbf{r}_1, \xi)n^{(1)}(\mathbf{r}_2; \xi)h(\mathbf{r}_{12}) \quad (14.38)$$

donde $h(\mathbf{r}_{12}) = g(\mathbf{r}_{12}) - 1$. $n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi)$ depende de \mathbf{r}_0 y \mathbf{r}_1 , esto es, es una función radial dependiente de ξ que puede definirse como:

$$n^{(1)}(\mathbf{r}_1, \xi) = ng(\mathbf{r}_{01}; \xi), \quad \text{si } \xi = 0 \quad g(r_{01}; 0) = 1$$

y $n^{(1)}(\mathbf{r}_1) = n$. Si $\xi = 1$ entonces, $g(\mathbf{r}; 1) = g(\mathbf{r})$. Llamando $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_1$ y $s = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_2$ y dividiendo entre $n^{(1)}(\mathbf{r}_1; \xi)$

$$\frac{\partial \ln g(\mathbf{r}_1; \xi)}{\partial \xi} = -u(r) - n \int ds u(s)g(s, \xi)h(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|) \quad (14.39)$$

que es la ecuación integral de Kirkwood. Procediendo como en el caso anterior, puede verse que

$$\ln g(\mathbf{r}, \xi) = -\xi u(r) - \frac{2\pi n}{r} \int_0^\xi d\xi' \int_0^\infty ds s U(s)g(s, \xi') \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{s}|}^{r+s} dt th(t) \quad (14.40)$$

Al igual que su homóloga, la ecuación de BG, la ecuación de Kirkwood ha sido muy estudiada para muchos casos particulares sin tener mucho éxito. No haremos mayor hincapié aquí en estos detalles, pero el lector interesado puede encontrar una excelente discusión de las ventajas y desventajas de estas ecuaciones a los múltiples modelos en que se han aplicado, en el excelente artículo de Barker y Henderson (Pags. 622-624) citado en las referencias al final del capítulo.

14.6 Ecuaciones de Percus-Yevick y Cadena Hipertejida

Las ecuaciones integrales de Born y Green y Kirkwood deducidas en los párrafos anteriores exhiben un comportamiento pobre cuando se comparan con los datos experimentales o de computadora sobre todo a densidades altas. Esto originó que en las postrimerías de los años cincuentas varios autores propusieran otras ecuaciones con la idea de mejorar los cálculos teóricos. Dos de las más conocidas son la de Percus-Yevick y la de la cadena hiper-tejida que a continuación deduciremos de una manera más o menos intuitiva. La obtención "rigurosa" de estas ecuaciones requiere de técnicas diagramáticas o de análisis funcional que consumirían mucho tiempo en exponerse aquí.

Empezamos con la ecuación de Ornstein-Zernike (OZ). Para ello introducimos de acuerdo a la ecuación (14.24) el concepto de correlación total, esto es,

la influencia total de la partícula 1 sobre la partícula 2 colocada a una distancia \mathbf{r}_{12} . Según vimos,

$$h(\mathbf{r}_{12}) = g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) - 1$$

La idea central de Ornstein y Zernike fue el de separar esta correlación en dos contribuciones, una parte directa y otra llamada parte indirecta que toma en cuenta el resto del fluido. Así, definimos una función $C(r)$ tal que

$$h(\mathbf{r}_{12}) = C(\mathbf{r}_{12}) + n \int C(\mathbf{r}_{13})h(\mathbf{r}_{23}) d\mathbf{r}_3. \quad (14.41)$$

Una interpretación muy pictórica de la función de correlación de OZ se puede ver de la manera siguiente:

De la ecuación (14.41) vemos que

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} h(\mathbf{r}_{12}) = C(\mathbf{r}_{12}) = g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) - 1$$

la última igualdad siendo la definición de $h(\mathbf{r}_{12})$. Entonces, en el límite de bajas densidades,

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) = C(\mathbf{r}_{12}) + 1$$

pero a bajas densidades, el potencial de fuerza promedio (ver ec. (14.48)) se reduce al potencial intermolecular porque las correlaciones indirectas son despreciables. Esto quiere decir que

$$\lim_{n \rightarrow 0} g^{(2)}(r_{12}) \simeq e^{-\beta\phi(r_{12})}.$$

donde $\phi(r_{12})$ es el potencial intermolecular. Entonces

$$C(\mathbf{r}_{12}) \simeq e^{-\beta\phi(r_{12})} - 1 = f(\mathbf{r}_{12})$$

la función de Mayer. A bajas densidades la función de correlación de OZ coincide pues con la "interacción binaria" usada en la teoría del gas imperfecto (ver cap. (11)). La comparación cualitativa entre funciones h , c y la correlación indirecta se muestra en la figura (14.3)

Volviendo a la ecuación (14.41), la parte indirecta representa la influencia propagada a través de una tercera molécula del líquido. La ecuación (14.41) se conoce como la ecuación de OZ y de hecho, es una definición de $C(r)$. Si tomamos la transformada de Fourier y aplicamos el teorema de convolución, obtenemos que

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = \hat{C}(\mathbf{k}) + n\hat{h}(\mathbf{k})\hat{C}(\mathbf{k}) \quad (14.42a)$$

donde

$$\hat{f}(\mathbf{k}) = \int f(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

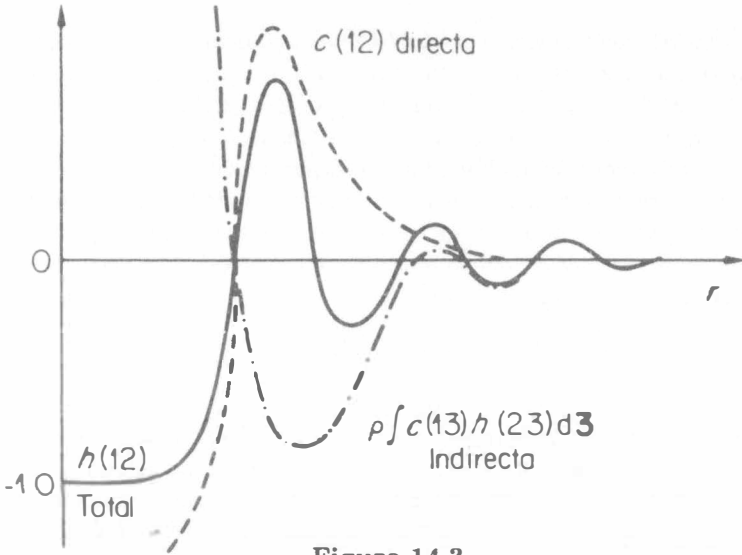


Figura 14.3

La ecuación (14.42a) puede escribirse también como,

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = \frac{\hat{C}(\mathbf{k})}{1 - n\hat{C}(\mathbf{k})} \tag{14.42b}$$

Por otra parte, de la ecuación (14.23) y usando la definición de $h(k)$ para $k = 0$ podemos escribir que

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(1 + n \int h(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right)^{-1} = \frac{1}{1 + n\hat{h}(0)}$$

la cual con la ayuda de (14.42b) también se reescribe como

$$\frac{1}{1 + n\hat{h}(0)} = 1 - n\hat{C}(0) = \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V}$$

y finalmente,

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = 1 - n \int C(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \tag{14.43}$$

La ecuación (14.43) expresa a la compresibilidad directamente en términos de la función de correlación directa que es otra forma del teorema de fluctuación-disipación.




14.7 Análisis diagramático

El problema que se presenta ahora es el de evaluar la función de correlación directa $C(r)$. Por una parte del teorema de fluctuación, ecuación (14.43) conocida con precisión la ecuación de estado, uno puede conocer la compresibilidad

y obtener una ecuación integral para $C(r)$ cuya solución, no sólo no es fácil en general, sino que se parte de una información que en principio constituye uno de los objetivos del programa. En efecto, nosotros pretendemos establecer los métodos para calcular las funciones termodinámicas, la presión entre ellas, a partir del conocimiento de las funciones de distribución.

La otra alternativa radica en resolver la ecuación de OZ de alguna manera y esto nos lleva a una metodología un tanto engorrosa. En efecto, por iteraciones sucesivas la ecuación (14.41) puede escribirse en forma de una serie de potencias de la densidad en la forma siguiente:


$$h(12) = C(12) + n \int C(13)C(23)d(3) + n^2 \iint C(13)C(3,4)C(4,2)d(3)d(4) + n^3 \dots \tag{14.43a}$$

donde $d(n) = dr_n$ y el paréntesis $(nm) \equiv r_{nm}$. Para analizar esta ecuación conviene usar una representación diagramática asociando a cada término un diagrama construido a partir de la correlación entre las partículas 1 y 2 y que se representa por . En los diagramas asociados a los términos donde aparecen las variables de integración las correlaciones $C(1n)$ se denotan por  e igual para $C(2n)$ en tanto que $C(ij)$ se representa por  si i y j son diferentes de 1 y 2.

Así la serie (12.43a) se visualiza como:

$$h(12) = \text{Diagrama 1} + n \text{Diagrama 2} + n^2 \text{Diagrama 3} + \dots \tag{14.43b}$$

y en todos los diagramas excepto el primero los puntos sólidos no se unen entre sí indicando que no se integran sobre las variables r_1 y r_2 .

Estas ecuaciones serían fáciles de tratar si conociéramos la forma de la correlación simple . Pero este no es el caso y el análisis de ellas requiere recurrir a métodos mucho más sofisticados. Con objeto de comprender las diferentes aproximaciones que se extraen de este análisis, es necesario introducir una cierta terminología y un resultado que aquí daremos sin demostración alguna. El resultado en cuestión fue obtenido en 1953 por Rushbrooke y Scoins y establece que la correlación directa $C(12)$ puede expresarse como un desarrollo en serie de potencias de la densidad n en la forma,

$$C(12) = \sum_{m \geq 1} \alpha_{m+1}(12)n^{m-1} \tag{14.44}$$

donde, $\alpha_2(12) \equiv f(12) = e^{-\beta\phi(r)} - 1$, la función de Mayer ya introducida en el capítulo (11) del gas imperfecto y en general

$$\alpha_{n+1} = \frac{1}{(n-1)!} \int \dots \int \sum \prod f(i,j)d(3) \dots d(N-1) \tag{14.45}$$

donde $\sum \prod$ representa la suma de los productos de las funciones de Mayer que pueden formarse con $n + 1$ partículas. Así por ejemplo,

$$\alpha_3(12) = \int f(12)f(23)f(31)d(3)$$

y $\alpha_4(12)$ tiene 10 términos en el integrando y no escribiremos aquí. Sin embargo, vale la pena examinar las representaciones diagramáticas de ambos términos. En tanto que

$$\alpha_3(12) =$$

el caso de $\alpha_4(12)$ es mucho más complicado. En efecto

$$\alpha_4(12) = \frac{1}{2} \left\{ \right.$$

Por ejemplo, el quinto diagrama corresponde a 4 términos en $\alpha_4(12)$ que son numérica y topológicamente idénticos y el último a dos términos que tienen la misma propiedad. Los diagramas segundo y cuarto corresponden a términos en los cuales no aparece $f(12)$, los puntos negros no están unidos y por lo tanto corresponden a correlaciones entre las partículas que tienen un alcance mayor al del potencial $\phi(r)$ (recuérdese $f(12) \simeq -\beta\phi(r)$ para valores pequeños de $\beta\phi(r)$). Los otros términos representan correlaciones que decaen rápidamente con la distancia, esto es, su alcance es del orden del alcance de $\phi(r)$.

Aparte de otras características que no viene al caso mencionar, la ecuación (14.44) visualizada término a término como un conjunto de diagramas que representan las correlaciones moleculares que son importantes a cada orden en la densidad, no contribuye en gran medida a resolver el problema de encontrar la forma para $h(12)$. No obstante dos de las aproximaciones más socorridas en la teoría de líquidos se obtienen conservando en (14.44) ciertas clases de diagramas; aquellos cuya suma puede obtenerse de una forma conveniente.

Para estudiarlas, vamos a identificar varias clases de diagramas refiriéndonos a un punto \bullet como una raíz y a un punto \circ como un nodo. La primera clase, que llamaremos cadenas y denotaremos por \mathcal{C} , están subdivididas a su vez en simples que son aquellas que tienen un punto interno (nodo) tal que todas las trayectorias entre los puntos externo, raíces, pasan por dicho punto y además si cortamos en un nodo el diagrama se parte en dos, cada parte conteniendo una raíz. Ejemplos típicos son:

La otra subclase se llama de cadenas tejidas que son cadenas simples a las que se les agrega no más de un nodo a través de un eslabón de cadena pero no hay eslabones entre las raíces.

Nótese que cortando los eslabones agregados se recupera un elemento de la cadena simple.

La segunda clase de diagramas se llaman haces y los designaremos por $B(\mathbf{r})$ que son diagramas representando a cúmulos de moléculas que contienen colecciones paralelas de eslabones (enlaces) entre dos raíces. Entre una raíz y la otra hay por lo tanto al menos dos caminos independientes. Ejemplos de estos diagramas son:

Nótese que en el último diagrama las raíces no están conectadas, esto es, hay un subconjunto de diagramas que forman haces y no contienen a $f(12)$ que denotaremos por $B'(\mathbf{r})$. También, véase que un haz puede formarse de una cadena simple más una unión . Además estos diagramas no son susceptibles a descomponerse en dos o más diagramas simples como las cadenas.

Al resto de los posibles diagramas que pueden formarse con dos raíces se les llama cúmulos elementales y no son ni cadenas, ni haces. No tienen eslabones entre las raíces y cuando se les añade se convierten en haces. A estos les llamaremos $E(\mathbf{r})$

En términos de esta nomenclatura, es claro que de la ecuación (14.43b) la correlación total $h(\mathbf{r})$ puede escribirse como

$$h(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) + B(\mathbf{r}) + E(\mathbf{r}) \quad (14.46a)$$

y además, por la fórmula de Rushbrooke-Scovins la función de correlación no tiene cadenas luego,

$$C(\mathbf{r}) = B(\mathbf{r}) + E(\mathbf{r}) \quad (14.46b)$$

que nos da la relación simbólica

$$C(\mathbf{r}) = h(\mathbf{r}) - C(\mathbf{r}) \quad (14.46c)$$

Si ahora traducimos al lenguaje simbólico usado en la caracterización de las cadenas, haces y cúmulos elementales, vemos que $f(12)C(\mathbf{r}) \rightarrow B(\mathbf{r})$; $f(12)E(\mathbf{r}) \rightarrow B(\mathbf{r})$ y $f(12)B'(\mathbf{r}) \rightarrow B(\mathbf{r})$, así que el conjunto $B(\mathbf{r})$ es igual a $f(12)(C(\mathbf{r}) + E(\mathbf{r}) + B'(\mathbf{r}))$; luego (14.46b) puede escribirse como

$$C(\mathbf{r}) = f(12)[1 + C + B' + E] + B' + E$$

$$C(\mathbf{r}) = f(12)(1 + C) + (1 + f(12))(B' + E) \quad (14.47)$$

La ecuación (14.47) es muy útil pues separa las diferentes contribuciones a la correlación total en las de corto alcance y largo alcance ya que la función Mayer más uno tiende a cero cuando $r \rightarrow \sigma$, el diámetro de una esfera dura y tiende a cero cuando $r \rightarrow \infty$. Por esta razón es una ecuación también muy útil para comprender físicamente la naturaleza de las dos aproximaciones más relevantes que se han introducido en la literatura.

14.7.2 La aproximación de la cadena hipertejida (CHT)

La aproximación CHT consiste en despreciar todos los diagramas elementales $E(r)$ en la ecuación (14.47). De acuerdo con esto, la ecuación (14.46a) para la función de correlación total $h(r)$ se reduce a

$$h(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) + B(\mathbf{r}) = g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1$$

Definamos ahora un potencial hipotético $\psi(\mathbf{r})$ llamado el potencial de fuerza promedio de manera que, por una parte $\psi(1, 2) = \phi(1, 2) + \omega(12)$ siendo $\omega(12)$ la interacción "indirecta" entre las partículas 1 y 2 y que

$$g^{(2)}(1, 2) = \exp \left\{ -\frac{\psi(1, 2)}{kT} \right\} \quad (14.48)$$

Por otra parte, Stell demostró en 1966 que $\omega(\mathbf{r})$, la interacción indirecta, se puede escribir en términos de los diagramas arriba introducidos como

$$\frac{\omega(\mathbf{r})}{kT} = \frac{\psi(\mathbf{r}) - \phi(\mathbf{r})}{kT} = C(\mathbf{r}) + E(\mathbf{r})$$

que combinada con la ecuación (14.48), la definición de $h(\mathbf{r})$ y la ecuación (14.46c) nos lleva al resultado que,

$$C_{\text{CHT}}(\mathbf{r}) = g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1 - \ln g^{(2)}(\mathbf{r}) - \frac{\phi(\mathbf{r})}{kT} \quad (14.49)$$

y en términos diagramáticos,

$$C_{\text{CHT}} = B(\mathbf{r})$$

Como las ecuaciones (14.41), la definición de $h(\mathbf{r})$ en términos de $g(\mathbf{r})$ y la ecuación (14.49) forman un conjunto de ecuaciones para $g(\mathbf{r})$, $C(\mathbf{r})$ y $h(\mathbf{r})$ en términos de $\phi(\mathbf{r})$ y n vemos que:

$$0 = -u(\mathbf{r}_{12}) - \ln g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) + n \int [g^{(2)}(\mathbf{r}_{13}) - 1 - \phi(\mathbf{r}_{13}) - \ln g^{(2)}(\mathbf{r}_{13})] [g(\mathbf{r}_{23}) - 1] d\mathbf{r}.$$

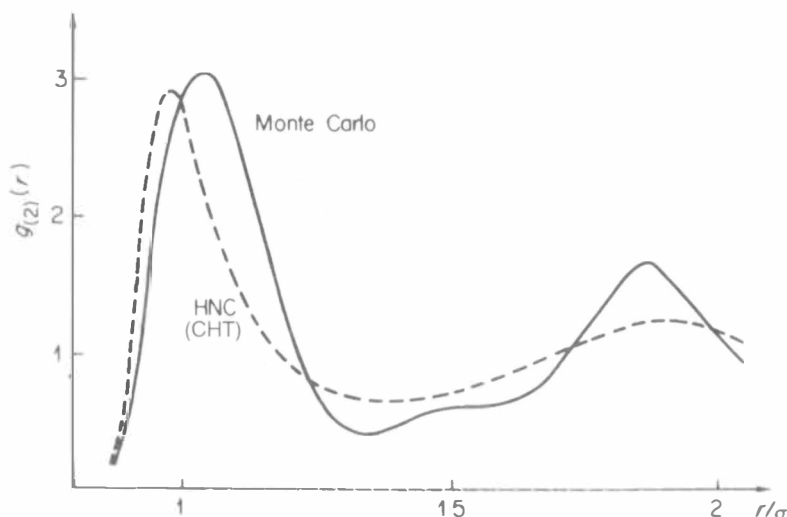


Figura 14.4

Hagamos $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$, $\mathbf{s} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_3$ y despejando los dos primeros términos, obtenemos que

$$\ln g^{(2)}(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}) = n \int \left[g^{(2)}(\mathbf{s}) - 1 - \phi(\mathbf{s}) - \ln g^{(2)}(\mathbf{s}) \right] [g(|\mathbf{s} - \mathbf{r}|) - 1] d\mathbf{s}$$

y por pasos análogos a los usados en la ecuación de BG, llegamos al resultado

$$\ln g^{(2)}(\mathbf{r}) + u(\mathbf{r}) = \frac{2\pi n}{r} \int_0^\infty s ds [g^{(2)}(s) - 1 - u(s) - \ln g^{(2)}(s)] \int_{|\mathbf{r}-\mathbf{s}|}^{|\mathbf{r}+\mathbf{s}|} dt t [g(t) - 1] \quad (14.50)$$

que es la ecuación de CHT para la $g^{(2)}(\mathbf{r})$ de un líquido.

Nótese que de la ecuación (14.47) si hacemos $E = 0$,

$$C_{\text{CHT}}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})(1 + C + E) + (1 + f(\mathbf{r}))B' \quad (14.51)$$

que difiere de la ecuación exacta tanto en el núcleo como en la cola.

Nótese que de la ecuación (14.51) el primer término, insistimos, representa la contribución a la correlación total que proviene del corto alcance y por lo tanto es el término que contribuye más significativamente en dicha región. La ausencia de los diagramas B' , estos es los manojos sin enlaces $f(12)$ van a tener una influencia en el pico principal de $g^{(2)}(\mathbf{r})$ del cual dependen virtualmente las funciones termodinámicas. La figura 14.4 muestra una comparación entre $g(\mathbf{r})$ obtenida de la aproximación CHT con la del argón líquido obtenida por el método de Monte Carlo. Para mayores detalles ver la bibliografía

14.7.3 La aproximación de Percus-Yevick.

Puede verse con toda claridad de la ecuación (14.47) que la aproximación es *exacta* para esferas rígidas. Consiste en despreciar a todos los términos de largo alcance $(1 + f(\mathbf{r}))(B' + E)$ pero conservando todos los de corto alcance. Entonces

$$C_{PY}(\mathbf{r}) = f(\mathbf{r})[1 + C] \quad (14.52)$$

De la definición de correlación total, (Ec. (14.46a)) y de la definición de h se sigue que

$$h(\mathbf{r}) = C(\mathbf{r}) + C(\mathbf{r})$$

o bien,

$$C_{PY}(\mathbf{r}) = g^{(2)}(\mathbf{r}) - 1 - C(\mathbf{r})$$

y haciendo uso de (14.52)

$$C_{PY}(\mathbf{r}) \left(1 + \frac{1}{f(\mathbf{r})} \right) = g^{(2)}(\mathbf{r})$$

que al sustituir el valor de f se reduce a:

$$C_{PY} = g^{(2)}(\mathbf{r}) \left[1 - e^{\beta\phi(\mathbf{r})} \right] \quad (14.53)$$

Sustituyendo en la ecuación de OZ (14.41) y haciendo uso de la definición de h obtenemos que,

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) - 1 = g^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) \left(1 - e^{\beta\phi(\mathbf{r}_{12})} \right) + n \int g(\mathbf{r}_{13}) \left[1 - e^{\beta\phi(\mathbf{r}_{13})} \right] [g(\mathbf{r}_{23}) - 1] d\mathbf{r}$$

Haciendo

$$\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2 = \mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_{13} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_3 = \mathbf{s}, \quad \mathbf{t} = \mathbf{r} - \mathbf{s} = \mathbf{r}_{23}$$

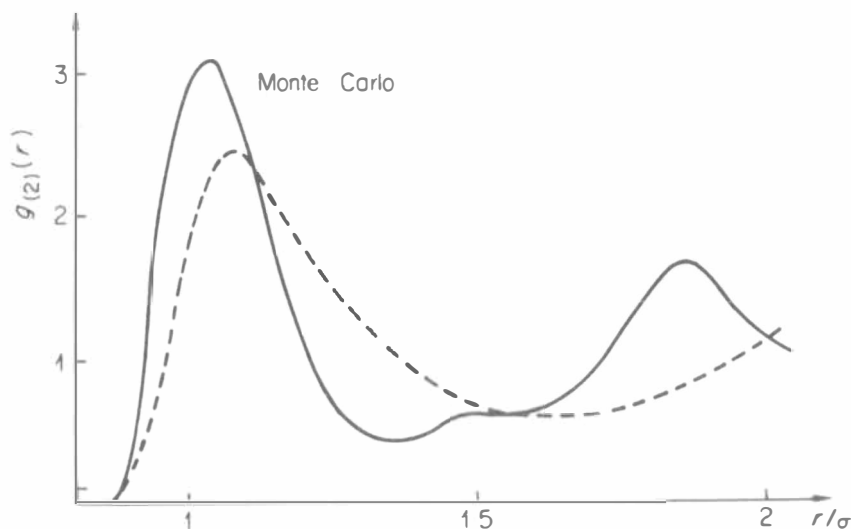
obtenemos que:

$$g(\mathbf{r})e^{\beta\phi(\mathbf{r})} = 1 + n \int ds g(s) \left[1 - e^{\beta\phi(s)} \right] [g(\mathbf{t}) - 1]$$

e integrando en coordenadas esféricas como en los casos anteriores, obtenemos que:

$$g(\mathbf{r})e^{\beta\phi(\mathbf{r})} = 1 + \frac{2\pi n}{r} \int_0^\infty ds s [1 - e^{\beta\phi(s)}] g(s) \int_{|r-s|}^{r+s} dt th(t) \quad (14.54)$$

que es la ecuación de Percus-Yevick para un líquido simple. Como preserve la contribución *exacta* de corto alcance en la ecuación (14.54) debe ser muy superior a otras ecuaciones, en particular para sistemas muy densos donde las

**Figura 14.5**

correlaciones de largo alcance sean de poca importancia. La comparación de esta ecuación con la CHT está discutida en la literatura pero la diferencia con el resultado que arroja para el Ar comparado con la CHT puede apreciarse en la figura 14.5.

La solución de la ecuación PY para esferas duras es muy ilustrativa. Para estudiarla partimos de la ecuación (14.19) que por un simple rearrreglo algebraico puede reescribirse como

$$\frac{p}{kT} = n + \frac{2\pi}{3} n^2 \int_0^{\infty} \frac{d}{dr} \left[e^{-\beta\phi(r)} \right] r^3 y(r) dr$$

donde

$$y(r) = g^2(r) e^{\beta\phi(r)}$$

que es una función continua de r . Ahora bien el potencial para esferas duras está definido como

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

y por consiguiente

$$e^{-\beta\phi(r)} = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}$$

es una función de Heaviside. De esta manera,

$$\frac{d}{dr} e^{-\beta\phi(r)} = \delta(r - \sigma)$$

y en consecuencia,

$$\frac{p}{kT} = n + \frac{2\pi}{3} n^2 \sigma^3 y(\sigma)$$

donde $y(\sigma)$ es una función que puede evaluarse exactamente y mostrarse que es igual a,

$$y(\sigma) = \left[g(r)e^{\beta\phi(r)} \right]_{r=\sigma} = \frac{1 + \eta/2}{(1 - \eta)^2}$$

donde

$$\eta = \frac{\pi n \sigma^3}{6}.$$

Sustituyendo estos resultados en la ecuación para la presión y haciendo unos rearrreglos algebraicos obvios se obtiene que,

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \quad (14.55)$$

que es la ecuación térmica de estado para un fluido formado por esferas duras. Otras propiedades de este modelo están ampliamente discutidas en la bibliografía.

14.8 Factor de estructura y ecuación de Ornstein-Zernike.

De la ecuación (14.42a) que es la transformada de Fourier de la correlación total $h(\mathbf{r})$, vimos que

$$\hat{h}(\mathbf{k}) = n\hat{h}(\mathbf{k})\hat{C}(\mathbf{k}) + \hat{C}(\mathbf{k})$$

Definimos ahora el factor de estructura $S(\mathbf{k})$ como la transformada de Fourier de $h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1$, esto es,

$$\hat{S}(\mathbf{k}) - 1 = n \int d\mathbf{r} e^{+i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [g(\mathbf{r}) - 1]$$

Integrando sobre los ángulos, haciendo $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} = kr \cos \theta$ obtenemos que

$$\hat{S}(\mathbf{k}) - 1 = 4\pi n \int_0^\infty [g^{(2)}(r) - 1] \frac{\text{sen } kr}{kr} r^2 dr = 4\pi n \int_0^\infty h(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} r^2 dr$$

Si usamos, entonces que,

$$\hat{S}(\mathbf{k}) = 1 + n\hat{h}(\mathbf{k})$$

y la combinamos con la ecuación (14.42b) vemos que,

$$\hat{C}(\mathbf{k}) = \frac{\hat{S}(\mathbf{k}) - 1}{n\hat{S}(\mathbf{k})}$$

resultado que indica que la función de correlación directa es accesible experimentalmente a través de la función de dispersión $S(\mathbf{k})$. También,

$$S(\mathbf{k}) = 1 + \frac{n\hat{C}(\mathbf{k})}{1 - n\hat{C}(\mathbf{k})} = \frac{1}{1 - n\hat{C}(\mathbf{k})}$$

o bien

$$n\hat{C}(\mathbf{k}) = 1 - S(\mathbf{k})^{-1}$$

Ahora,

$$\hat{S}(\mathbf{k}) - 1 = n \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} h(\mathbf{r})$$

así que tomando la transformada inversa e integrando obtenemos que:

$$h(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^\infty [\hat{S}(\mathbf{k}) - 1] \frac{\text{sen } k\mathbf{r}}{k\mathbf{r}} k^2 dk. \quad (14.57)$$

La ecuación (14.57) se conoce como una regla de suma. En $r = 0$,

$$h(0) = \frac{1}{2\pi^2 n} \int_0^\infty [S(\mathbf{k}) - 1] k^2 dk$$

o bien,

$$\int_0^\infty [S(\mathbf{k}) - 1] k^2 dk = 2\pi n h(0) \quad (14.58)$$

También, de la ecuación (14.43)

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = 1 - 4\pi n \int_0^\infty C(r) r^2 dr$$

y

$$n\hat{C}(\mathbf{k}) = 4\pi n \int_0^\infty C(r) \frac{\text{sen } k\mathbf{r}}{k\mathbf{r}} r^2 dr$$

luego

$$n\hat{C}(0) = 4\pi n \int_0^\infty C(r) r^2 dr$$

lo cual implica que

$$\frac{1}{kT} \left(\frac{\partial p}{\partial n} \right)_{T,V} = 1 - n\hat{C}(0) = \hat{S}(0)^{-1}$$

y finalmente

$$\hat{S}(0) = kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_{T,V} = nkT\kappa_T \quad (14.59)$$

La ecuación (14.59) muestra que cuando n crece, la compresibilidad isotérmica aumenta y por lo tanto $\hat{S}(0) \rightarrow 0$. Una medición de $\hat{S}(0)$ es pues equivalente a conocer la ecuación de estado del líquido.

14.9 Principios de Teorías Perturbativas

Suponemos que un líquido es un sistema que está ligeramente perturbado de un sistema de referencia, que en la práctica se toma usualmente como uno constituido por esferas duras. Esencialmente la razón es que para altas densidades un fluido real puede representarse adecuadamente por uno formado por esferas duras. Una ventaja de la teoría de perturbaciones es que no se hace alusión alguna a la FRD del sistema $g^{(2)}(\mathbf{r})$ para la cual las ecuaciones integrales dan resultados muy pobres. En realidad el modelo mismo, conceptualmente se ha utilizado desde hace mucho tiempo. Uno supone que la estructura de un líquido simple está determinada fundamentalmente por la coraza dura del potencial y el papel principal de la parte atractiva es proporcionar un potencial medio uniforme en el cual se mueven las moléculas. Esta es esencialmente la base de la teoría de van der Waals. Entonces

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ \phi_1(r) & r > \sigma \end{cases}$$

y de acuerdo con van der Waals expresamos la función de Helmholtz como sigue,

$$F = F_0 + \frac{1}{2}N\psi$$

F_0 es la energía libre de un sistema de esferas rígidas y

$$\psi = 4\pi \frac{N}{V} \int_{\sigma}^{\infty} \phi_1(\mathbf{r}) g_0^{(2)}(\mathbf{r}) r^2 dr$$

Aquí, $g_0^{(2)}(r)$ es la función radial de distribución para un sistema de esferas duras. En el caso de van der Waals $g_0^{(2)}(\mathbf{r}) = 1$ (las moléculas tienen una distribución uniforme) y por lo tanto,

$$\psi = -2na$$

donde

$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} \phi_1(r) r^2 dr$$

En su trabajo original, van der Waals tomó para F_0 la función de Helmholtz para un gas ideal con un volumen efectivo $V_l < V$. Esto se debe a que en esa época el modelo de esferas duras no se conocía. Así pues,

$$\frac{F_0}{NkT} = 3 \ln \lambda - 1 - \ln V_l + \ln N$$

donde

$$V_l = V - Nb = V - \frac{2\pi\sigma^3}{3}N$$

El factor b tiene esta forma porque el volumen excluido en la colisión entre dos partículas es $\frac{4\pi\sigma^3}{3} \cdot \frac{1}{2}$, por lo tanto

$$F = NkT \left[3 \ln \lambda - 1 - \ln[V - Nb] + \ln N - \frac{1}{2} 2Nna \right]$$

y haciendo uso de la fórmula

$$p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

obtenemos que

$$p = \frac{NkT}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}$$

o bien

$$\left(p + a \frac{N^2}{V^2} \right) (V - Nb) = NkT$$

que es la ecuación de van der Waals. Independientemente de que a se tome como un parámetro ajustable o calculable a través de su definición, esta ecuación da resultados que no concuerdan satisfactoriamente con el experimento. Esto es particularmente cierto si “ a ” se calcula de su expresión dada arriba. Las limitaciones de la ecuación de van der Waals ya se han discutido en otro capítulo y mayores detalles los encontrará el lector en la bibliografía.

Una de las teorías perturbativas que mayor éxito han tenido en el estudio de líquidos simples fue formulada por Zwanzig en 1954. La idea central consiste en expresar la energía potencial del líquido como la suma de dos contribuciones una que llamaremos $U_N^{(0)}$ que corresponde al sistema de referencia y otra, $U_N^{(1)}$ que corresponde al sistema perturbado. Entonces

$$U_N = U_N^{(0)} + U_N^{(1)}$$

y la función de partición configuracional del líquido puede escribirse como

$$Q_N = Q_N^{(0)} \left\langle \exp \left(-\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0 \quad (14.60)$$

donde $Q_N^{(0)}$ es la función de partición configuracional del sistema de referencia y

$$\left\langle \exp \left(-\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0 = \frac{1}{Q_N^{(0)}} \int \dots \int e^{-\beta [U_N^{(0)} + U_N^{(1)}]} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (14.61)$$

es el promedio del factor $e^{-\beta U_N^{(1)}}$ tomado con respecto al sistema de referencia. Ahora podemos formalmente desarrollar el miembro derecho de la ecuación (14.60) en serie de potencias en β para obtener que

$$\left\langle \exp \left(-\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0 = 1 - \beta \left\langle U_N^{(1)} \right\rangle_0 + \frac{1}{2} \beta^2 \left\langle [U_N^{(1)}]^2 \right\rangle_0 \quad (14.62)$$

Si recordamos que $F = -kT \ln Z$ y usamos (11.7), obtenemos:

$$F = -kT \ln \frac{Q_N}{\lambda^{3N} N!}$$

combinando esta ecuación con (14.60) tenemos que

$$F = -kT \ln \frac{Q_N^{(0)}}{\lambda^{3N} N!} - kT \ln \left\langle \exp \left(-\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0$$

o bien

$$-\frac{F}{kT} = \ln \frac{Q_N^{(0)}}{N! \lambda^{3N}} + \ln \left\langle \exp \left(-\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0$$

que puede escribirse como

$$F = F^{(0)} + F^{(1)}$$

donde

$$F^{(1)} = -kT \ln \left\langle \exp \left(-\beta U_N^{(1)} \right) \right\rangle_0 \quad (14.63)$$

Si ahora proponemos, consistentemente con la ecuación (14.62), que $F^{(1)}$ misma puede desarrollarse en potencias de β , esto es, escribimos que

$$F^{(1)} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \omega_n (-\beta)^{n-1}, \quad (14.64)$$

entonces

$$\exp(-\beta F^{(1)}) = \exp \left(\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_n}{n!} (-\beta)^n \right) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\beta)^k}{k!} \left\langle \left(U_N^{(1)} \right)^k \right\rangle_0 \quad (14.65)$$

que es una ecuación que nos permite determinar los coeficientes ω_n en términos de $\langle U_N^{(1)} \rangle$ cantidades que son en principio calculables. Examinando la ecuación (14.65) vemos que los primeros términos toman la forma

$$\begin{aligned} 1 - \beta \omega_1 + \frac{1}{2} \beta^2 \omega_2 - \frac{1}{6} \beta^3 \omega_3 + \dots + \frac{1}{2} (\beta \omega_1 + \frac{1}{2} \beta \omega_2 - \dots)^2 + \dots \\ = 1 - \beta \left\langle U_N^{(1)} \right\rangle_0 + \frac{1}{2} \beta^2 \left\langle \left(U_N^{(1)} \right)^2 \right\rangle_0 - \dots \end{aligned}$$

de donde se obtiene que,

$$\begin{aligned} \omega_1 &= \left\langle U_N^{(1)} \right\rangle_0 \\ \omega_2 &= \left\langle \left(U_N^{(1)} \right)^2 \right\rangle_0 - \left\langle U_N^{(1)} \right\rangle_0^2 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Así pues, la función de Helmholtz se expresa como

$$\begin{aligned} F &= F^{(0)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \omega_n (-\beta)^{n-1} \\ &= F^{(0)} + \omega_1 - \frac{1}{2} \beta \omega_2 + \mathcal{O}(\beta^2) \end{aligned} \quad (14.66)$$

y pueden calcularse tantos términos en β^n como se desee.

En particular, para potenciales aditivos se tiene que

$$\begin{aligned} \langle U_N^{(1)} \rangle_0 &= \frac{1}{Q_N^{(0)}} \int \cdots \int \sum_{i < j} \phi(r_{ij}) e^{-\beta U_N^{(0)}} dr_1 \cdots dr_N \\ &= \frac{1}{2} \frac{N(N-1)}{Q_N^{(0)}} \int \cdots \int e^{-\beta U_N^{(0)}} \phi(r_{12}) r_1 \cdots dr_N \\ &= \frac{n^2 V}{2} \int \phi(r) g_0^{(2)}(r) dr \end{aligned}$$

La ecuación de van der Waals se sigue de aquí como un caso particular. En efecto, la función radial de distribución para esferas duras es

$$g_0^{(2)} = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r > \sigma \end{cases}$$

y por consiguiente

$$\langle U_N^{(1)} \rangle = 2\pi n^2 V \int_{\sigma}^{\infty} \phi(r) r^2 dr = -anN$$

donde a está dada por

$$a = -2\pi \int_{\sigma}^{\infty} \phi(r) r^2 dr$$

Así pues,

$$\begin{aligned} Q_N &= Q_N^{(0)} \langle \exp(-\beta U_N^{(1)}) \rangle_0 \\ &\simeq Q_N^{(0)} \left(1 - \beta \langle U_N^{(1)} \rangle_0 + \cdots \right) \simeq \exp \langle -\beta U_N^{(1)} \rangle_0 \end{aligned}$$

o bien

$$Q_N = Q_N^{(0)} e^{aNn\beta}$$

y por lo tanto

$$F = F^{(0)} + \frac{1}{2} N\psi$$

que es la energía libre para cada ecuación de van der Waals con ψ definida como se mencionó al inicio de la sección.

No daremos aquí más detalle sobre teorías perturbativas porque implicaría entrar en una multitud de problemas técnicos fuera del alcance de este texto. Baste decir que hoy en día se cuenta con modelos muy refinados que han sido de mucha utilidad en la comprensión que se tiene sobre las bases microscópicas del comportamiento de líquidos simples.

Referencias

1. J. A. Baker y D. Henderson; What is "liquid"; Reviews of Modern Physics, Vol. 48, pp. 587-671, (1976).
2. C. A. Croxton, Introduction to Liquid State Physics (John Wiley and Sons, N. Y. (1975)).
3. R. J. Baxter; "The Liquid State" en Physical Chemistry, An Advanced Treatise. Ed. por H. Eyring, D. Henderson y W. Jost. (Academic Press 1971) Vol. 8a.
4. D. A. Mc Quarrie; Statistical Mechanics, (Harper and Row, San Francisco 1976.)
5. P. A. Egelstaff; Introduction to the Liquid State (Academic Press, Nueva York 2ª Ed. 1993.)
6. J. A. Pryde; The Liquid State (Hutchinson University Library 1966.)
7. D. Chandler; Introduction to Modern Statistical Mechanics; (Oxford University Press, Oxford 1987) Cap. 7
8. J. P. Hansen y I. R. McDonald; Theory of Simple Liquids (Academic Press, N. Y. 1976).
9. H. S. Rowlinson y F. L. Swinton; Liquids and Liquid Mixtures (Butterworth Scientific Londres, 3a Ed. 1982)
10. T. M. Reed y K. E. Gubbins; Applied Statistical Mechanics; (McGraw Hill Book Co. N.Y. 1973) Caps. 8, 9, 10 y 11

Problemas

1. Usar la definición de la función de partición canónica

$$Z_N = \frac{Q_N}{\lambda^{3N}} = \frac{1}{\lambda^{3N}} \frac{1}{N!} \int e^{-\beta\Phi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1, \dots, d\mathbf{r}_N$$

donde $\lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T}\right)^{1/2}$ y Φ la energía potencial que se supone es aditiva y solo contiene interacciones por pares, para deducir la ecuación calórica de estado, ecuación (14.17).

2. Usar el mismo procedimiento que en el problema anterior y el hecho que

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_{T,N}$$

para obtener la ecuación térmica de estado, v.gr., la ecuación (14.19)

3. La función radial de distribución $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se puede expresar en términos del potencial de fuerza promedio $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ como

$$g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \exp\{-\beta\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\}$$

la definición de $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) + \omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ donde $\omega(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ es el efecto promedio del resto del fluido sobre la partícula 1 se puede interpretar como la acción de una tercera partícula (3) que correlaciona dicho efecto sobre (1) y (2), la fuerza neta es

$$\int \text{grad } \phi(1, 3) g^{(3)}(1, 2, 3) d(3)$$

Usar estos resultado para mostrar que

$$-kT \nabla_1 g^{(2)}(1, 2) = g^{(2)}(1, 2) \nabla_1 \phi(1, 2) + \rho \int \nabla_1 \phi(1, 3) g^{(3)}(1, 2, 3) d(3)$$

donde ∇_1 es el gradiente actuando sobre las coordenadas de (1).

4. Mostrar que

$$C_V = \frac{3}{2} N k + \frac{4\pi n^2}{2} \int_0^\infty \left(\frac{\partial g^{(2)}(\mathbf{r})}{\partial T} \right)_V \phi(r) r^2 dr$$

y discutir la naturaleza física del segundo término.

5. Explicar con detalle los pasos conducentes a la ecuación (14.29).
 6. Obtener la ecuación (14.40).
 7. Probar que para esferas duras

$$y(\sigma) = \left(1 + \frac{\eta}{2}\right) (1 - \eta)^2.$$

donde $\eta = \frac{\pi n \sigma^3}{6}$. Calcular la ecuación de estado a partir de la compresibilidad y mostrar que es incompatible con la ecuación (14.55). ¿Hasta que valores de η no es significativa esta discrepancia?

8. ¿Podría Ud. extender la hipótesis o aproximación de superposición de Kirkwood para la función de distribución de cuatro partículas? ¿A que resultados conduciría esto cualitativamente hablando?
9. En el problema 4 aparece la derivada respecto a T de la función de correlación de dos partículas. Muestre que en general esta derivada depende de $g^{(3)}$ y de $g^{(4)}$.
10. Calcule los valores de a y b obtenidos para la ecuación de van der Waals usando la teoría perturbativa. Suponer que $\phi(r)$ es un potencial de Lennard-Jones

$$\phi(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

con $\sigma = 3.504 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 117.7 \text{ K}$ para el Ar; $\sigma = 4.1 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 222.3 \text{ K}$ para el Kr y $\sigma = 3.745 \text{ \AA}$, $\epsilon/k = 95.2 \text{ K}$ para el N_2 . Comparar con los resultados experimentales y discutir el resultado.

11. Mostrar que la ecuación integral para la cadena hipertejida puede escribirse como,

$$\ln y(\mathbf{r}_{12}) = \rho \int \left[h(\mathbf{r}_{13}) - \ln g(\mathbf{r}_{13}) - \frac{\phi(\mathbf{r}_{13})}{kT} \right] (g(\mathbf{r}_{23}) - 1) d\mathbf{r}_3$$

donde

$$y(\mathbf{r}) \equiv e^{\beta\phi(\mathbf{r})} g(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad \rho = \frac{N}{V} = n$$

y mostrar que $y(\mathbf{r}) - 1 - \ln y(\mathbf{r})$ es pequeño cuando $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}_m$, la distancia del primer máximo de $g^{(2)}(\mathbf{r})$. Mostrar que esto implica que C_{CHT} es de corto alcance.

12. Mostrar que la aproximación de superposición da un tercer coeficiente de virial que es el correcto.
13. Discutir la interpretación física de $g^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = g^{(2)}(\mathbf{r}_{12})$ es un líquido isotrópico.

Capítulo 15

Teoría de fluctuaciones

15.1 Introducción

El concepto de fluctuación es uno de los más importantes en la física estadística, en particular hoy en día en que se pretenden aplicar sus métodos al mejor entendimiento de lo que se ha dado en llamar sistemas complejos. Un sistema complejo no es nada extraño, en este texto lo hemos concebido como uno formado por un número enorme de átomos o moléculas. Hoy se habla también de los sistemas biológicos, sistemas ópticos (láseres), sistemas reaccionantes abiertos y otros más que por la obvia complejidad en su comportamiento no se han discutido aquí. También estos sistemas están constituidos por un número imponderable de moléculas o átomos, excepto que, bajo situaciones muy especiales provocadas por la influencia de agentes externos exhiben ciertos patrones de regularidad que se han denominado como “auto-organización”. Sin entrar en detalles sobre el significado de este concepto y que en opinión del autor todavía está lejos de ser adecuadamente esclarecido, la auto organización de un fenómeno que ocurre fuera de equilibrio, situación que no hemos abordado aquí, para muchos especialistas en la materia está ligado al concepto de fluctuaciones y es por ello que hay un interés muy especial en comprenderlo de la manera más objetiva posible.

Una fluctuación deriva estrictamente de un proceso estadístico. Si A es un evento que puede ser observado con probabilidad $P(A)$, al cabo de muchas observaciones solemos asociar al evento un valor promedio en su comportamiento que está dado por

$$\langle A \rangle = \int P(A)A dA$$

si suponemos que A varía sobre un continuo de valores. Sin embargo $\langle A \rangle$ no representa una predicción certera de la ocurrencia del evento A . Sabemos bien que por la naturaleza intrínseca del evento es posible encontrar valores numéricos asociados al evento A que difieren del valor promedio $\langle A \rangle$. A estas desviaciones se les denomina “fluctuaciones”. En el caso de sistemas termodinámicos formados por $N (\approx 10^{23})$ componentes y que han sido el objeto central del estudio de este texto, hemos visto en varias ocasiones como por la naturaleza misma de los fenómenos que en ellas ocurren, hay variables termodinámicas que solo pueden interpretarse en términos de una probabilidad. Así en un sistema cerrado que esta en equilibrio térmico con sus alrededores, la energía *no* puede determinarse con absoluta certeza. El evento consistente en encontrar al sistema con una energía E sólo puede caracterizarse por una probabilidad $p(E)$ que implica poder hablar de una energía *sólo* para su valor promedio $\langle E \rangle$. Las fluctuaciones del valor de la energía alrededor de éste valor promedio, según vimos en el capítulo (9) son del orden de $(\sqrt{N})^{-1}$ que aunque pequeña *no* es cero. Esta incertidumbre en la predicción de valores “imprecisos” para atributos termodinámicos es debido a la enorme población microscópica que constituye a los sistemas macroscópicos. Y es precisamente tal incertidumbre la que diferencia totalmente a la mecánica estadística de la termodinámica. En esta última donde por naturaleza, se ignora la estructura microscópica de la materia, los valores numéricos asociados con los atributos medibles del sistema son unívocos, están totalmente exentos de un carácter probabilístico. La conciliación entre ambas disciplinas entonces radica justo en poder cuantificar con toda objetividad a las fluctuaciones mismas y es por ello que como ya vimos en los capítulos anteriores, cuando éstas son despreciables las predicciones estadísticas le dan un sólido fundamento a los conceptos termodinámicos.

De toda ésta discusión se palpa de manera inmediata que un estudio metódico y sistemático de las fluctuaciones en los valores de las variables termodinámicas calculadas por métodos estadísticos es indispensable para entender el comportamiento macroscópico de sistemas complejos.

15.2 Probabilidad de las Fluctuaciones Termodinámicas

En realidad el problema de calcular las fluctuaciones que ocurren en las variables termodinámicas de un sistema en equilibrio es uno asociado con la teoría de los procesos irreversibles. En efecto, la fluctuación ocurre a un tiempo dado t y después de un intervalo de tiempo que depende de la naturaleza de la fluctuación y otros factores, decrece a su valor inicial de equilibrio. Este enfoque se sigue en muchos textos y es, sin duda alguna, el más apropiado para abordar el problema. (ver refs(1) y (2) al final del capítulo). Sin embargo en los albores de este siglo, Einstein y Smoluchowski idearon un método “termostático” para entender la naturaleza del problema sin recurrir a métodos dinámicos. Por su sencillez y

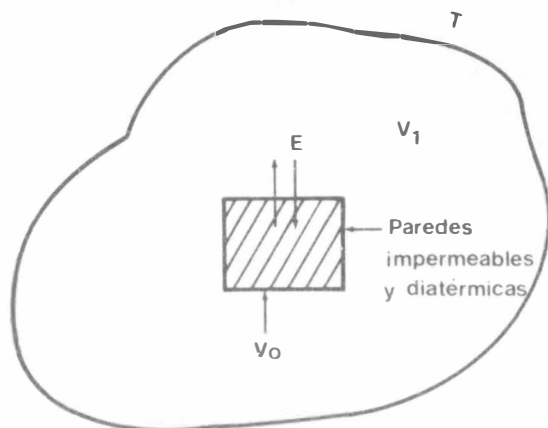


Figura 15.1

afinidad con el carácter introductorio de este texto, lo presentaremos aquí en detalle.

Imaginemos a un sistema termodinámico dado que se encuentra en equilibrio térmico a una temperatura T , tiene un volumen V_1 y otros atributos termodinámicos innecesarios de especificar. En el lenguaje tradicional este sistema juega el papel de un “baño” o fuente térmica. Dentro de este sistema se encuentra otro sistema (que puede ser un subsistema del propio baño) cuyo volumen es $V_0 \ll V_1$ y está caracterizado por su energía E_0 y otro conjunto de parámetros que por el momento tampoco especificaremos. Supondremos que la energía, el volumen y la entropía totales del baño y el sistema son constantes, esto es,

$$\begin{aligned} V &= V_0 + V_1 = \text{const.} \\ E &= E_0 + E_1 = \text{const.} \\ S &= S_0 + S_1 = \text{const.} \end{aligned} \quad (15.1)$$

y además ambos sistemas son cerrados, es decir, no hay intercambio de materia entre ellas ni con el exterior. (Ver Fig. (15.1).) Puesto que ambos sistemas intercambian energía entre sí, llamamos $E_0 = E_0^{\text{eq}} + \Delta E_0$ y $E_1 = E_1^{\text{eq}} + \Delta E_1$ a las energías correspondientes que “fluctúan” alrededor de sus respectivos valores en equilibrio por ΔE_0 y ΔE_1 . Por la segunda ley de la termostática la entropía de ambos sistemas en sendos estados, está determinada por

$$\begin{aligned} S_0 &= S(E_0^{\text{eq}} + \Delta E_0, V_0, \dots) \\ S_1 &= S(E_1^{\text{eq}} + \Delta E_1, V_1, \dots) \end{aligned} \quad (15.2)$$

donde los puntos suspensivos denotan la dependencia de S con los otros parámetros que no hemos especificado y que omitiremos en el análisis que sigue.

Llamaremos ahora $\Delta S = S - S^{\text{eq}}$ donde $S = S_0 + S_1$ es la entropía total en presencia de las fluctuaciones ΔE , y que por tanto identificaremos como el cambio de entropía producida por dichas fluctuaciones. Como ΔE_0 y ΔE_1 son pequeños comparados con sus valores de equilibrio, ΔS puede calcularse desarrollando S alrededor de sus valores de equilibrio y obtener que

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S_0}{\partial E_0} \right)_{\text{eq}} \Delta E_0 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial E_1} \right)_{\text{eq}} \Delta E_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_0}{\partial E_0^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta E_0)^2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial E_1^2} \right)_{\text{eq}} (\Delta E_1)^2 + \dots \quad (15.3)$$

donde hemos despreciado términos de orden superior al cuadrático en las fluctuaciones.

Como $\left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{\text{eq}} = \frac{1}{T}$ y de la ecuación (15.1) $\Delta E_0 = -\Delta E_1$, los dos primeros términos en la ecuación (15.3) se cancelan entre sí. Además,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_{\text{eq}} = -\frac{1}{C_V T^2}$$

donde C_V es la capacidad calorífica a volumen constante, luego la ecuación (15.3) se reduce a

$$\Delta S = -\frac{1}{2} \frac{(\Delta E_0)^2}{C_{V,0} T^2} - \frac{1}{2} \frac{(\Delta E_1)^2}{C_{V,1} T^2} \simeq -\frac{1}{2} \frac{(\Delta E_0)^2}{C_{V,0} T^2} \quad (15.4)$$

pues por la naturaleza del subsistema V_0 , $C_{V,1} \gg C_{V,0}$. La variación en la entropía producida por las fluctuaciones en la energía depende, a primera aproximación, en forma cuadrática con las fluctuaciones en la energía del subsistema.

Por otra parte, recurrimos a la naturaleza microscópica del subsistema la cual, de acuerdo con la mecánica estadística nos dice que su entropía S_0 está dada por la fórmula de Boltzmann, a saber,

$$S_0 = k \ln \Omega_0.$$

Esta ecuación, que dedujimos en el capítulo (2), establece que Ω_0 es la distribución más probable de las moléculas que conforman al sistema en sus microestados sujetos a las restricciones de que su número total y su energía total son constantes. Einstein reinterpreta Ω_0 como la probabilidad de el sistema en cuestión tenga una entropía S_0 y por lo tanto, la probabilidad de que ocurra una fluctuación cuyo cambio en entropía sea ΔS_0 dada por la ecuación (15.4) es también igual a:

$$\Delta S_0 = S_0 - S_0^{\text{eq}} = k \ln \frac{\Omega_0}{\Omega_0^{\text{eq}}}$$

y por consiguiente, usando (15.4)

$$\Omega_0 = \Omega_0^{\text{eq}} \exp \left\{ -\frac{1}{2k} \frac{(\Delta E_0)^2}{C_{V,0} T^2} \right\} \quad (15.5)$$

La ecuación (15.5) es un resultado sumamente importante: la probabilidad de ocurrencia de un estado de un subsistema dado, con las características aquí expresadas ($V_1 \gg V_0$, $C_{V,1} \gg C_{V,0}$) es gaussiana en las fluctuaciones de la energía. La desviación media de la función gaussiana es $kC_V T^2$. Véase que la ecuación (15.5) es idéntica a la fórmula que predice el conjunto canónico para las fluctuaciones en la energía de un sistema “pequeño” (subsistema) en contacto térmico con sus alrededores (baño). La entropía que propone Einstein para la ecuación (15.5) es todavía más general: Dado un sistema termodinámico caracterizado por un conjunto de parámetros extensivos $\{y = E, V, N, \dots\}$ la probabilidad de encontrarlo en un estado caracterizado por los valores numéricos prescritos de dichos parámetros, está dada por

$$\Omega\{y\} = C \exp \left\{ \frac{\Delta S}{k} \right\} \quad (15.6)$$

donde $\Delta S \equiv S\{y\} - S^{\text{eq}}\{y\}$ y C es una constante que se determina por normalización, esto es,

$$\int_R \Omega\{y\} dy = 1$$

donde R es la región o dominio de valores de $\{y\}$. Es importante subrayar que la ecuación (15.6) sólo es válida para fluctuaciones que ocurren cerca del estado de equilibrio; la deducción de la ecuación (15.5) claramente es válida si y sólo si $\Delta y \equiv y - y_0^{\text{eq}} \ll 1$ en el sentido de que las fluctuaciones cúbicas son totalmente despreciables y el sistema bajo consideración está inmerso en un baño (térmico u otro) apropiado ($C_{V_{\text{baño}}} \gg C_{V_{\text{sis.}}}$). Estas limitaciones suelen ignorarse en sistemas alejados mucho del equilibrio y para las cuales la ecuación (15.6), llamada de Einstein-Smoluchowski, es difícilmente aplicable.

Vamos ahora a estudiar como la ecuación (15.6) se utiliza para deducir lo que en la literatura suele llamarse la fórmula canónica para describir fluctuaciones en sistemas termodinámicos. Para ello, escogemos $\{y = E, V, N\}$ y de nuevo el índice 0 caracteriza al subsistema del sistema o baño etiquetado por el índice 1. La fluctuación en la entropía es, como arriba, $\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_1$, donde por la relación de Gibbs de la termostática,

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta E_1 + p\Delta V_1 - \mu\Delta N_1}{T} \quad (15.7)$$

En la ecuación (15.7) todos los símbolos tienen su significado convencional. A la ecuación (15.1) agregamos ahora la condición adicional $N = N_0 + N_1 = \text{const.}$

y por consiguiente, $\Delta E_0 = -\Delta E_1$, $\Delta V_0 = -\Delta V_1$ y $\Delta N_0 = -\Delta N_1$. Con estas condiciones, la ecuación (15.7) se reescribe como

$$T\Delta S_1 = -\Delta E_0 - p\Delta V_0 + \mu\Delta N_0$$

y por lo tanto,

$$\Delta S = \Delta S_0 + \Delta S_1 = -\frac{\Delta E_0 - T\Delta S_0 + p\Delta V_0 - \mu\Delta N_0}{T}.$$

Si ahora omitimos el índice "0" sobrentendiendo que la ecuación es aplicable a cualquier subsistema de una fuente,

$$\Omega = C \exp \left\{ -\frac{\Delta E - T\Delta S + p\Delta V - \mu\Delta N}{kT} \right\}. \quad (15.8)$$

es la probabilidad de observar un estado Ω del subsistema. El numerador del argumento de la exponencial en la ecuación (15.8) no es otra cosa que el trabajo mínimo requerido para producir reversiblemente el cambio ΔS en la entropía. Si lo denotamos por W_{min} la ecuación (15.8) se escribe como,

$$\Omega\{y\} = C \exp \left\{ -\frac{W_{min}}{kT} \right\} \quad (15.9)$$

Las ecuaciones (15.8) ó (15.9) pueden reescribirse en una forma mucho más conveniente. Recordando que la energía E es una función de S , V y N podemos desarrollarla en serie de Taylor alrededor del equilibrio en potencias de las fluctuaciones ΔS , ΔV y ΔN para obtener que

$$\begin{aligned} \Delta E = & \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{eq} \Delta S + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{eq} \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{eq} \Delta N + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \right)_{eq} (\Delta S)^2 \right. \\ & + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{eq} (\Delta V)^2 + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{eq} (\Delta N)^2 + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} \right)_{eq} (\Delta S)(\Delta V) \\ & \left. + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N} \right)_{eq} (\Delta S)(\Delta N) + 2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N} \right)_{eq} (\Delta V)(\Delta N) \right\} + \dots \end{aligned} \quad (15.10)$$

Usando relaciones termodinámicas bien conocidas tenemos que la fluctuación en la entropía total $S_t = S + S_1$ (hemos omitido el subíndice cero) está dada por

$$T\Delta S_t = \Delta E - T\Delta S + p\Delta V - \mu\Delta N = \frac{1}{2} \left\{ \quad \right\} \quad (15.11)$$

donde $\{ \quad \}$ contiene a los seis términos encerrados en el corchete en el segundo miembro de la ecuación (15.10).

Como $T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\text{eq}}$ podemos introducir la fluctuación en la temperatura ΔT como

$$\Delta T = \Delta \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{\text{eq}} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\right)_{\text{eq}} \Delta S + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)_{\text{eq}} \Delta V + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial N}\right)_{\text{eq}} \Delta N + \dots \quad (15.12a)$$

puesto que $\frac{\partial E}{\partial S}$ es una función de S , V y N . Procediendo en forma análoga con p y μ obtenemos que

$$\Delta p = -\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{\text{eq}} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right)_{\text{eq}} \Delta V - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S}\right)_{\text{eq}} \Delta S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V \partial N}\right)_{\text{eq}} \Delta N \dots \quad (15.12b)$$

y

$$\Delta \mu = -\Delta \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{\text{eq}} = -\left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{\text{eq}} \Delta N - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial S}\right)_{\text{eq}} \Delta S - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N \partial V}\right)_{\text{eq}} \Delta V \dots \quad (15.12c)$$

Combinando ahora las ecuaciones (15.12 a, b y c) con (15.11) llegamos finalmente al resultado

$$\Delta S_t = \frac{1}{2T} \{ \Delta T \Delta S - \Delta V \Delta p + \Delta \mu \Delta N \}. \quad (15.13)$$

que sustituido en (15.9) establece que

$$\Omega\{E, V, N\} = C \exp \left\{ -\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V + \Delta \mu \Delta N}{2kT} \right\} \quad (15.14)$$

llamada la forma canónica para las fluctuaciones en un sistema "aislado" esto es uno en el cual $S = S(E, V, N)$.

Si en la ecuación (15.14) hacemos $\Delta V = \Delta N = 0$ (paredes rígidas e impermeables) y recordamos que

$$\begin{aligned} \Delta T &= \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{\text{eq}} \Delta E = \frac{1}{C_V} \Delta E \\ \Delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{\text{eq}} \Delta E = \frac{1}{T} \Delta E \end{aligned}$$

la ecuación (15.14) se reduce a

$$\Omega(E) = C \exp \left\{ -\frac{(\Delta E)^2}{2kT^2 C_V} \right\}$$

que es la fórmula original de Einstein (c.f. ec. (15.5)). Es muy importante subrayar que este resultado fue obtenido sin recurrir a la ayuda de un conjunto representativo de Gibbs, el canónico en este caso. Claramente, de la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Omega(E) dE = 1$$

se obtiene que $C = (2\pi kT^2 C_V)^{-1/2}$ y por consiguiente,

$$\Omega(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi kT^2 C_V}} \exp \left\{ -\frac{(\Delta E)^2}{2kT^2 C_V} \right\} \quad (15.15)$$

que, como el lector puede reconocer fácilmente, es una distribución de probabilidad gaussiana. El segundo momento de la distribución se puede calcular fácilmente,

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (\Delta E)^2 \Omega(E) dE = kT^2 C_V \quad (15.16)$$

que es una medida de la desviación media cuadrada de la distribución que como ya mostramos con anterioridad (ver cap. (9)), por unidad de energía, esto es, $[\langle (\Delta E)^2 \rangle / E^2]^{1/2}$, varía como $\frac{1}{\sqrt{N}}$. Si N es grande, las fluctuaciones son despreciables.

15.3 Algunos casos especiales

La forma canónica obtenida en la ecuación anterior y expresada en la ecuación 15.14 sirve como punto de partida para analizar la probabilidad de que ocurran fluctuaciones en sistemas macroscópicos de índole muy diversa. Vamos a ilustrar este punto con algunos ejemplos.

Supongamos que en el sistema en cuestión, el número de partículas es constante de manera que $\Delta N = 0$ y queremos estudiar las fluctuaciones en la presión y la temperatura. De la ecuación (15.14) tenemos que

$$\Omega\{\Delta p, \Delta T\} = C \exp \left\{ -\frac{\Delta T \Delta S - \Delta p \Delta V}{2kT} \right\}. \quad (15.14a)$$

Como p y T son variables independientes, $S = S(p, T)$, $V = V(p, T)$ y por lo tanto,

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\text{eq}} \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\text{eq}} \Delta p = \frac{C_p}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{eq}} \Delta p$$

donde para escribir la segunda igualdad hemos utilizado la definición de C_p y una de las bien conocidas relaciones de Maxwell. Más aún, como el coeficiente de expansión volumétrica $\alpha_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ tenemos que

$$\Delta S = \frac{C_p}{T} \Delta T - \alpha_T \Delta p. \quad (15.17b)$$

Análogamente,

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{\text{eq}} \Delta T + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\text{eq}} \Delta p = \alpha_T V \Delta T - V \kappa_T \Delta p \quad (15.17c)$$

donde κ_T es la compresibilidad isotérmica definida como $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$. Sustituyendo (15.17 a y b) en (15.14a) obtenemos que

$$\Omega\{\Delta p, \Delta T\} = C \exp \left\{ -\frac{C_p}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{\alpha_T V}{kT} \Delta p \Delta T - \frac{V\kappa_T}{2kT} (\Delta p)^2 \right\}. \quad (15.18)$$

donde la constante C se determina por la condición

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \Omega\{\Delta p, \Delta T\} d(\Delta p) d(\Delta T) = 1 \quad (15.19)$$

La integración involucrada en la ecuación (15.19) no es ahora tan trivial pues el argumento exponencial es una forma cuadrática del tipo $ax^2 + 2bxy + cy^2$ que no da una distribución gaussiana. No obstante, mediante una transformación lineal apropiada, esta forma puede expresarse como una suma de cuadrados $x'^2 + y'^2$ y la integral es fácilmente realizable. No profundizaremos más aquí en este caso y dejamos al lector interesado en consultar la referencia (3) para mayores detalles.

Si en este mismo caso tomamos T y V como variables independientes,

$$\Delta S = \frac{C_V}{T} \Delta T + \frac{\alpha_T}{\kappa_T} \Delta V \quad (15.20a)$$

y también

$$\Delta p = \frac{\alpha_T}{\kappa_T} \Delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{\text{eq}} \Delta V = \frac{\alpha_T}{\kappa_T} \Delta T - \frac{1}{V\kappa_T} \Delta V \quad (15.20b)$$

que sustituidas en (15.14a) dan,

$$\Omega\{\Delta T, \Delta V\} = C \exp \left\{ -\frac{C_V}{2kT^2} (\Delta T)^2 + \frac{1}{2kT} \frac{1}{V\kappa_T} (\Delta V)^2 \right\}. \quad (15.21)$$

la cual tiene la forma de dos factores cuadráticos independientes uno que depende de ΔT y el otro de ΔV . Esto quiere decir que las fluctuaciones en la temperatura y el volumen son estadísticamente independientes y por lo tanto,

$$\langle \Delta T \Delta V \rangle = 0 \quad (15.22)$$

Más aún, como en el caso de la energía de la sección anterior es ahora simple demostrar que la desviación media cuadrada de las fluctuaciones en la temperatura y el volumen están dadas por

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{kT^2}{C_V} \quad (15.23)$$

y

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = kTV\kappa_T$$

ambas siendo positivas porque tanto C_V como κ_T son cantidades positivas.

Como un último ejemplo, consideremos ahora un sistema isotérmico y rígido, pero de composición variable por lo que $\Delta T = \Delta V = 0$. En este caso, la ecuación (15.14) se reduce a

$$\Omega\{\Delta N\} = C \exp \left\{ -\frac{(\Delta N)^2}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\text{eq}} \right\}$$

y por integración directa, C es fácilmente calculable para dar

$$\Omega\{\Delta N\} = \left[\frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\text{eq}} \right]^{1/2} \exp \left\{ -\frac{(\Delta N)^2}{2kT} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{\text{eq}} \right\} \quad (15.24)$$

una distribución gaussiana de estructura idéntica a la ecuación (15.15). Por lo tanto, la desviación media cuadrada de las fluctuaciones en la composición está dada por

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\text{eq}} \quad (15.25)$$

Pero $\left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{\text{eq}} = \frac{N^2}{V} \kappa_T$ y

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle = kT \frac{N^2}{V} \kappa_T \quad (15.26)$$

que corresponde a la fórmula que da las fluctuaciones en la composición del conjunto gran canónico de Gibbs (ver ec. 38 cap. 9). Para un gas ideal $\kappa_T = \frac{1}{p} = \frac{V}{NkT}$ luego

$$\frac{\Delta^* N}{N} = \sqrt{\frac{\langle (\Delta N)^2 \rangle}{N^2}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

mostrando de nuevo que para un sistema con $N \sim 10^{23}$ estas fluctuaciones son despreciables.

Sin embargo, cerca del punto crítico $\kappa_T \rightarrow \infty$ y por lo tanto las fluctuaciones en N son tan grandes que el índice de refracción del fluido varía enormemente ya que depende de la concentración y por lo tanto la luz que incide sobre él sufre una dispersión muy grande dándole un aspecto lechoso. A este fenómeno se le conoce como "opalescencia crítica".

Como una última aplicación del método de Einstein-Smoluchowski vamos a considerar un problema que nos ocupó cuando estudiamos la mecánica estadística de partículas sin estructura e independientes en el capítulo (2). Vimos ahí que en el caso de que las partículas son distinguibles, esto es, obedecen a la estadística de Boltzmann la distribución más probable de ellas en sus microestados está dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann [cf. ec. (2.11)]. Ahora podemos responder a una pregunta que nos planteamos entonces, a saber, ¿cuál

es la probabilidad de encontrar una distribución que difiera de la de Maxwell-Boltzmann? Para responderla, recordemos que la entropía de un sistema clásico de Boltzmann está dada por

$$S = -k \sum_i (n_i \ln n_i - n_i)$$

donde n_i es el número de partículas en el i -ésimo estado. Si n_i^* es la población de dicho estado que corresponde a la distribución más probable, hagamos $n_i = n_i^* + \delta n_i$ donde δn_i representa la fluctuación en n_i alrededor de n_i^* . Usando el hecho que

$$\ln(n_i^* + \delta n_i) = \ln n_i^* + \ln \left(1 + \frac{\delta n_i}{n_i^*} \right) \simeq \ln n_i^* + \frac{\delta n_i}{n_i^*} - \frac{(\delta n_i)^2}{2(n_i^*)^2}$$

tenemos que hasta términos de orden cuadrático en δn_i

$$S = -k \left\{ \sum_i n_i^* \ln n_i^* - n_i^* \right\} - k \sum_i \delta n_i \ln n_i^* - k \sum_i \frac{(\delta n_i)^2}{2n_i^*}$$

y tomando en cuenta que las restricciones ahora son que

$$\sum_i \delta n_i = 0, \quad \sum_i \epsilon_i \delta n_i = 0$$

el segundo término se anula por la forma de n_i^* , el primer término es la distribución de Boltzmann que da lugar a la entropía de equilibrio y por lo tanto

$$\Delta S = S - S_{\text{eq}} = -k \sum_i \frac{(\delta n_i)^2}{2n_i^*}$$

que sustituida en la fórmula de Einstein, ec. (15.6), nos conduce a que

$$\Omega(E, V, N, n_i^* + \delta n_i) = C e^{-\sum_i (\delta n_i)^2 / 2n_i^*}$$

y

$$C^{-1} = \int \dots \int e^{-\sum_i \frac{(\delta n_i)^2}{2n_i^*}} d(\delta n_1) \dots d(\delta n_r).$$

Usando la fórmula

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{\sum_j (\delta n_j)^2}{2n_i^*}} d(\delta n_j) = (2\pi n_i^*)^{-1/2}$$

obtenemos que

$$C = \left[\prod_i (2\pi n_i^*) \right]^{-1/2}$$

y por consiguiente,

$$\Omega(n_i + \delta n_i) = \left[\prod_i (2\pi n_i^*) \right]^{-1/2} e^{-\sum_i (\delta n_i)^2 / 2n_i^*} \quad (15.29)$$

es la probabilidad de encontrar en un sistema de partículas cuya energía E , número N y volumen V están fijas, una distribución que fluctúa alrededor de la distribución de Maxwell-Boltzmann por δn_i . Ahora bien,

$$\langle (\delta n_i)^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} (\delta n_i)^2 \Omega(n_i + \delta n_i) d(n_i) = n_i^* \quad (15.30)$$

integral que hemos hecho varias veces y por lo tanto

$$\left[\left\langle \frac{(\delta n_i)^2}{(n_i^*)^2} \right\rangle \right]^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{n_i^*}} \quad (15.31)$$

si n_i^* es un número muy grande la probabilidad de que la distribución difiera de una Maxwelliana es muy pequeña. En el lenguaje tradicional de la teoría de probabilidad, la dispersión de la curva de distribución es normal en los números de ocupación n_i^* .

15.4 *Movimiento browniano y radiación electromagnética:*

En 1905 A. Einstein publicó un trabajo en el cual hizo ver que de acuerdo con la entonces llamada teoría molecular del calor, cuerpos microscópicos pero visibles suspendidos en un líquido ejecutan movimientos irregulares fácilmente visibles en un microscópio debidos a las colisiones que sufre dicho cuerpo con las moléculas que componen el líquido (movimientos moleculares térmicos). Hizo énfasis en dicho trabajo que tales movimientos podrían ser idénticos con el llamado movimiento Browniano, aseveración que después justificó en un trabajo posterior (1906) con los métodos de la mecánica estadística. Estas ideas fueron de hecho las que iniciaron la llamada teoría de las fluctuaciones y por su elegancia y simplicidad las transcribimos aquí (ver ref.(4)).

Para Einstein, el baño térmico acoge a un sistema que intercambia energía con él, ambos con equilibrio a una temperatura T y al sistema lo caracteriza por un conjunto de variables p_1, \dots, p_n que en particular pueden concebirse como las coordenadas y las velocidades de los átomos que lo componen. De acuerdo con la mecánica estadística, esto es, la distribución de Boltzmann la probabilidad de que a un cierto tiempo t estas variables tengan valores dados en una región dp_1, \dots, dp_n está dada por,

$$dW = C e^{-E/kT} dp_1 \dots dp_n \quad (15.32)$$

donde E es la energía del sistema y claramente $E = E(p_1 \dots p_n)$. Supongamos ahora que α es un parámetro medible del sistema cuyo valor está asociado con un conjunto de valores para $p_1 \dots p_n$. Si llamamos $Ad\alpha$ la probabilidad de que en un instante de tiempo t el parámetro α tenga un valor entre α y $\alpha + d\alpha$, claramente,

$$Ad\alpha = \int_{(d\alpha)} C E^{-E/kT} dp_1 \dots dp_n \tag{15.33}$$

donde $\int_{(d\alpha)}$ es la integral sobre todos los valores de p_1, \dots, p_n que generan valores de α entre α y $\alpha + d\alpha$. Más aún, supondremos que todos los valores de α ocurren con la misma frecuencia, entonces, tienen la misma probabilidad y por lo tanto A no depende de α .

Ahora consideremos un segundo sistema que difiera del anterior en que sobre el actúa una fuerza calculable de un potencial $\Phi(\alpha)$ que solo depende de α . La energía de este sistema será ahora $E + \Phi(\alpha)$ y por lo tanto el análogo de la ec. (15.32) será

$$dW' = C' e^{-(E+\Phi)/kT} dp_1 \dots dp_n.$$

Entonces, la probabilidad de que α esté en el intervalo $d\alpha$ será,

$$dW = \int C' e^{-\frac{E+\Phi}{kT}} dp_1 \dots dp_n = \frac{C'}{C} e^{-\Phi/kT} Ad\alpha = A' e^{-\Phi/kT} d\alpha \tag{15.34}$$

ya que Φ no depende de $p_1 \dots p_n$.

Si ahora suponemos que sobre el sistema actúa una fuerza rectilínea, esto es, $F = -Mx$ entonces el cuerpo, esto es, su centro de masa ejecutará movimientos irregulares alrededor de $x = 0$ en tanto que de acuerdo a la termostática debe permanecer en reposo en $x = 0$. De acuerdo con la ec.15.34

$$dW = A' e^{-\frac{Mx^2}{2kT}} dx \tag{15.35}$$

es la probabilidad que a un instante cualquiera x esté entre x y $x + dx$ y por lo tanto la distancia promedio del centro de masa respecto a $x = 0$ será,

$$\begin{aligned} \langle (x^2) \rangle^{1/2} &= \left\{ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 A' e^{-Mx^2/2kT} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A' e^{-Mx^2/2kT} dx} \right\}^{1/2} = \left\{ -2kT \frac{d}{dM} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-Mx^2/2kT} dx \right\}^{1/2} \\ &= \left\{ -2kT \frac{d}{dM} \ln \left[\frac{2kT\pi}{M} \right]^{1/2} \right\}^{1/2} = \sqrt{\frac{kT}{M}} \end{aligned} \tag{15.36}$$

Si $\sqrt{\langle x^2 \rangle}$ debe ser observable, esto es, del orden de 10^{-4} cm a $T = 300$ K, M 5×10^{-6} en unidades c.g.s. El lector puede verificar que en este caso la fuerza actuando sobre él cuando el desplazamiento es de 1 cm no debe exceder el valor de 5×10^{-6} dinas. Sin embargo este valor concuerda razonablemente con el experimento. Para un resumen muy ilustrativo de esta confrontación el lector puede consultar la obra de Loeb citada en la bibliografía.

Otra aplicación histórica de la teoría de las fluctuaciones está relacionada con la conceptualización del fotón como un corpúsculo constituyente de la radiación electromagnética. Para ello, supongamos que el sistema inmerso en la fuente térmica que ahora es una cavidad en equilibrio térmico a una temperatura T , es un filtro de frecuencias, del que solo se emite radiación contenida en un cierto intervalo de frecuencia $d\nu$. Entonces, si V_0 es el volumen de este filtro, la energía promedio que contiene es

$$\langle E \rangle = V_0 u(\nu, T) d\nu$$

donde $u(\nu, T)$ es la densidad de energía. De acuerdo con la ec. (15.16) la fluctuación media cuadrada de dicha energía será,

$$\langle E^2(\nu, T) \rangle = kT^2 V_0 d\nu \left(\frac{\partial u(\nu, T)}{\partial T} \right)_{\nu_0} \quad (15.37)$$

Si ahora usamos las fórmulas de Rayleigh-Jeans, Wien y Planck para $u(\nu, T)$ obtenidos en el capítulo (7) vemos de inmediato que,

$$\langle E^2(\nu, T) \rangle = \begin{cases} \frac{C^3}{8\pi\nu^2} u^2(\nu, T) V_0 d\nu & \text{(R. J.)} \\ h\nu u(\nu, T) V_0 d\nu & \text{(Wien)} \\ [h\nu u(\nu, T) + \frac{C^3}{8\pi\nu^2} u^2(\nu, T)] V d\nu & \text{(Planck)} \end{cases} \quad (15.38)$$

La ecuación (15.38) es realmente un resultado sorprendente. En efecto las fluctuaciones generadas por la energía si la distribución es la de Planck son incompatibles con la electrodinámica clásica.

En efecto, la electrodinámica clásica conjuntamente con el principio de equipartición de la energía generan la distribución de Rayleigh-Jeans y por lo tanto el segundo término del paréntesis. El término $h\nu u(\nu, T)V$ proviene de la distribución de Wien y como ya mostramos en el capítulo (7) este corresponde a la radiación constituida por “cuántos puntuales” de energía $h\nu$ moviéndose independientemente. Estos cuántos puntuales fueron bautizados en 1926 como “fotones” por G. M. Lewis.

Para mayores detalles históricos sobre el profundo significado de la ec. 15.38 el lector puede consultar la ref. (6) en la bibliografía.

Referencias

1. L. García Colín; *Termodinámica de Procesos Irreversibles*. (Colección CBI, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa México D.F. 1989)
2. F. Reif; *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (Mc. Graw Hill Publ. Co. Nueva York 1966) cap. 15.

3. E.M. Lifshitz y L.P. Pitaevski; Statistical Physics, Landau-Lifshitz Course Theoretical Physics Vol 5 (Pergamon Press, Londres 3ª ed. Parte 1, 1980). Cap. XII
4. A. Einstein; The Theory of Brownian Movement (Dover Publications Inc. Nueva York 1956)
5. L. Loeb; Kinetic Theory of Gases; (Mc. Graw Hill Publ. Co. 2ª ed. 1934) Cap. 8 sec 88.
6. L. García Colín; La Naturaleza Estadística de la Teoría de los Cuántos (Colección CBI, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México D.F. 1987) Cap. 5.
7. J. Kestin y J. R. Dorfman; A First Course in Statistical Thermodynamics (Academic Press, Nueva York 1971).

Problemas

1. Demostrar que el trabajo mínimo que se requiere para producir reversiblemente una fluctuación en la entropía ΔS es precisamente el numerador del argumento de la exponencial en la ecuación (15.8)
2. Demuestre que el cuadrado de las fluctuaciones en la energía usando T y V como variables independientes están dadas por

$$\langle (\Delta E)^2 \rangle = + \left[T \frac{\alpha_T}{\kappa_T} - p \right]^2 TV \kappa_T + C_v T^2$$

donde α_T y κ_T están definidas en el texto.

3. Si θ es el ángulo que mide la desviación de un péndulo de longitud L y masa m de su vertical, muestre que $\langle \theta^2 \rangle = T/mgL$, T siendo la temperatura.
4. Calcular las fluctuaciones media cuadradas para los números de ocupación de los estados cuánticos de los gases perfectos de Fermi y Bose.
5. Usar la fórmula canónica para las fluctuaciones para demostrar que las fluctuaciones en la presión y la entropía están dadas por

$$\Omega(\Delta p, \Delta S) = C \exp \left\{ \frac{1}{2kT} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S (\Delta p)^2 - \frac{1}{2C_p T k} (\Delta S)^2 \right\}$$

y argumentar porque $\langle \Delta S \Delta p \rangle = 0$. Encontrar $\langle (\Delta S)^2 \rangle$ y $\langle (\Delta p)^2 \rangle$ y discutir el resultado.

6. Determinar C en la ecuación (15.18) y encontrar $\langle \Delta p \Delta T \rangle$. Discutir el resultado.

7. Haga Ud. una evaluación numérica de la ecuación (15.31) para algún o algunos sistemas que obedezcan la estadística de Boltzmann ¿son los resultados consistentes con los esperados?
8. De los pasos conducentes a la ecuación (15.38).
9. Calcule Ud. las fluctuaciones en la magnetización \mathfrak{M} en un sistema paramagnético que obedece la ecuación de Langevin.
10. En base a los resultados de este capítulo ¿puede Ud. dar una interpretación más física al teorema de fluctuación-disipación? [c.f. Ec. (14.20)].

Termodinámica estadística se terminó de imprimir
el 23 de enero de 1995 en Editorial Marsa, S. A. de C. V.
La edición consta de 1 000 ejemplares

Como $\phi(z) = mgz$ para una partícula de masa m si hacemos h , la altura de la columna, infinita,

$$\int_0^{\infty} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz = \frac{kT}{mg}$$

y

$$f(z) dz = \frac{Nmg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.20)$$

La ecuación (4.20) nos da el número de partículas que se encuentran a una altura z sobre el punto de referencia ($\phi(z=0) = 0$) entre z y $z + dz$. Si el gas es ideal, el número de partículas por unidad de volumen que se encuentra a esta altura es $n(z) = \frac{p(z)}{kT}$ donde $p(z)$ es la presión a la altura z , así que la ecuación (4.20) puede reescribirse como

$$p(z) dz = Nmg e^{-\frac{mgz}{kT}} dz$$

y como para $z = 0$, $p(0) \equiv p_0 = Nmg$ para un área unitaria,

$$p(z) = p_0 e^{-\frac{mgz}{kT}} \quad (4.21)$$

que es la famosa ecuación de las atmósferas de Perrin. Esta ecuación tiene una componente histórica un tanto interesante que permitió corroborar por una parte, la distribución de Boltzmann y por otra, el número de Avogadro. En efecto, de la ecuación (4.20) podemos escribir que las concentraciones relativas de moléculas a dos alturas arbitrarias de una columna están dadas por

$$\frac{n(z_1)}{n(z_2)} = e^{-mg(z_1 - z_2)/kT}$$

con $k = \frac{R}{N_0}$. Si pudiésemos realizar un experimento, difícil con un gas, pero practicable con una suspensión sólida en un líquido (agua) a temperatura constante podríamos medir, por ejemplo, con métodos ópticos las concentraciones a dos alturas ($z_2 - z_1 = h$) y conocidas m , la masa de las partículas sólidas en suspensión (¡muy homogénea!) y que ahora estaría también corregida por la fuerza de arrastre viscoso de las esferas de la suspensión en el fluido, determinar la constante de Boltzmann y de ahí N_0 usando el valor de la constante universal de los gases. Este experimento fue realizado por J. Perrin en 1908 y el valor que encontró para N_0 fue notablemente preciso. Con esta medición pudo dar una verificación experimental de la distribución de Boltzmann.

Otra comprobación experimental de estos resultados se obtuvo a través de experimentos realizados por Stern en Alemania para determinar directamente $f(v) dv$, la distribución de celeridades de Maxwell. El método de Stern fue perfeccionado en 1955 por Kusch y colaboradores en los EUA dando curvas experimentales que concuerdan completamente con las predicciones de Maxwell y Boltzmann. Exhortamos a los lectores a consultar la literatura sobre los detalles de estos trabajos que por razones de espacio no incluimos aquí.

4.4 Equipartición de la energía

Por último, vamos a demostrar el llamado principio de equipartición de la energía el cual, como apreciaremos en su momento, es un resultado estrictamente válido para las leyes de la mecánica clásica. Si un grado de libertad molecular contribuye cuadráticamente a la energía de la molécula, su contribución a la energía promedio de la misma es $\frac{kT}{2}$. Supongamos que para la i -ésima molécula del sistema, $\epsilon_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_f, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_f)$ que dependerá de $2f$ variables según el número de sus grados de libertad podemos escribir que,

$$\epsilon(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_f, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_f) = \epsilon_j(\mathbf{p}_j) + \epsilon'(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_f, \mathbf{p}_1, \dots)$$

donde ϵ' ya no depende de \mathbf{p}_j ; además, por hipótesis

$$\epsilon_j(\mathbf{p}_j) = bp_j^2$$

donde b es una constante (igual a $\frac{m^{-1}}{2}$ si es la energía cinética). Entonces, por definición de la energía promedio de la molécula asociada a p_j tenemos que:

$$\langle \epsilon_j \rangle = \frac{1}{N} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} \epsilon_j f(\mathbf{r}, \mathbf{p})$$

y por la ecuación (4.2)

$$= \frac{\iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} \epsilon_j e^{-\beta\{\epsilon_j(\mathbf{p}_j) + \epsilon'\}}}{\iint d\mathbf{r} d\mathbf{p} e^{-\beta\{\epsilon_j(\mathbf{p}_j) + \epsilon'\}}}$$

Como todas las integrales que no contienen a p_j se cancelan entre sí, esta expresión se reduce de inmediato a:

$$\bar{\epsilon}_j = \frac{\int dp_j e^{-\beta bp_j^2} bp_j^2 dp_j}{\int e^{-\beta bp_j^2} dp_j} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta bp_j^2} dp_j$$

Llamando $y = \sqrt{\beta} p_j$

$$\langle \epsilon_j \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{1}{\sqrt{\beta}} I$$

donde $I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2} dy$ es un número que *no* depende de β luego

$$\langle \epsilon_j \rangle = \frac{1}{2\beta} = \frac{kT}{2} \quad (4.22)$$

que es la afirmación del teorema. De este resultado vemos que la energía cinética de una molécula *siempre* contribuye, a la energía cinética promedio $\frac{3}{2}kT$, estrictamente desde el punto de vista de la mecánica clásica.

Este libro tiene como principal objetivo iniciar al estudiante de Ciencias o Ingeniería en la materia de la Termodinámica Estadística. Usando las ideas introducidas por el gran físico Ludwig Boltzmann hace más de cien años se establece un método muy simple para relacionar las propiedades observables de sistemas macroscópicos como la presión, la energía interna, la entropía, etc., en términos de las características intrínsecas de los átomos o moléculas que forman a dichos sistemas. El método de Boltzmann es por necesidad un método inductivo: se parte de la información por definición incompleta que el observador posee del sistema para predecir unívocamente otras propiedades del mismo. Una limitación de dicho método es que sólo es aplicable al caso en que las partículas microscópicas no interactúan entre sí, esto es, a sistemas formados por partículas independientes. La extensión de las ideas de Boltzmann a sistemas reales, aquellos libres de dicha restricción, fue dada por el gran físico estadounidense J.W. Gibbs en 1901. Su método está expuesto en el capítulo 9, que debe considerarse como el capítulo medular del libro. Las aplicaciones de la teoría de Boltzmann-Gibbs incluyen gases ideales, mono y poliatómicos, gases de Fermi-Dirac y Bose-Einstein, sólidos cristalinos, gases imperfectos, líquidos simples, sistemas eléctricos y magnéticos, ferromagnetismo, transiciones de fase, equilibrio químico y teoría de fluctuaciones. El nivel del texto es elemental, el lector puede seguir el material si conoce bien su cálculo diferencial e integral y ha tomado un curso introductorio de física incluyendo algunas ideas simples de física atómica.

