

# Física Estadística

4º curso Licenciatura de Físicas. 2011-2012

## Lección 4: Sistemas ideales.

- Sistemas ideales.
- Gas de Boltzmann: rango de validez.
- Gas ideal termodinámico.
- Estructura molecular.

### 1. Definición.

El sistema más sencillo, matemática y conceptualmente, es el **sistema ideal**, esto es, una clase de sistemas caracterizados por hamiltonianos de la forma:

$$H = \sum_{j=1}^N H_j, \quad (1)$$

donde  $H_j$  es función sólo de las coordenadas y momentos de un conjunto finito (y generalmente pequeño) de grados de libertad,  $\{j\}$

En el caso cuántico,  $H_j$  es un operador actuando sobre un conjunto finito  $\{j\}$  de coordenadas.

Sobreentendemos que los  $N$  conjuntos  $\{j\}$ , cada uno de ellos una *partícula* o *molécula*, tienen intersección nula. Esto incluye muchos casos de interés:

- **gas ideal monoatómico:**  $\{j\}$  involucra las  $d$  componentes del momento de la partícula  $j$ .
- **gas ideal molecular:**  $\{j\}$  incluye las  $d$  coordenadas de momento del centro de masas de la molécula  $j$  y además grados de libertad internos como rotaciones y vibraciones de los átomos que componen la molécula.
- **sólido armónico:** las *partículas* son las excitaciones elementales llamadas fonones.

La propiedad aditiva del Hamiltoniano hace que la dinámica del sistema ideal sea la superposición de  $N$  sub-dinámicas independientes entre si. De esta forma su tratamiento matemático es especialmente sencillo. Ésta es una de las razones por las que el concepto de sistema ideal interesa en Física.

Los Sistema Ideales no existen en la naturaleza pues cualquier estado inicial arbitrario es incapaz de relajarse al estado de equilibrio. Para que esto ocurra es indispensable que exista interacción entre componentes del sistema.

En muchos casos los Sistemas Ideales son usados como:

- **Modelo límite:** muy apropiado para estudiar propiedades del equilibrio en ciertas situaciones reales caracterizadas por interacciones *débiles* y una fenomenología que *no* es consecuencia de éstas.
- **Modelo de referencia:** para, mediante desarrollos perturbativos, estudiar las consecuencias de las interacciones en situaciones más reales.

## 2. Gas de Boltzmann.

Las propiedades de los sistemas naturales sólo se siguen de análisis mecánico-cuántico pero, en ciertas condiciones —a precisar—, bosones y fermiones no manifiestan de manera decisiva sus diferencias intrínsecas. Ilustremos esta afirmación.

Sea un sistema de  $N$  partículas idénticas independientes, de modo que la energía de cada configuración es:

$$E = \sum_{j=1}^N \epsilon^{(j)}, \quad (2)$$

donde  $\epsilon^{(j)}$  es la energía correspondiente al *nivel* ocupado por la partícula  $j$ . En consecuencia, la función de partición es

$$Z = \sum_{m^{(1)}} \cdots \sum_{m^{(N)}} \exp \left[ -\beta \sum_j \epsilon^{(j)} \right] \quad (3)$$

donde  $m^{(j)}$  representa el conjunto completo de números cuánticos que caracteriza el estado de la partícula  $j$  (esto es, las componentes del momento de la partícula, los números cuánticos de rotación y vibración, etc.; lo que llamamos *nivel*).

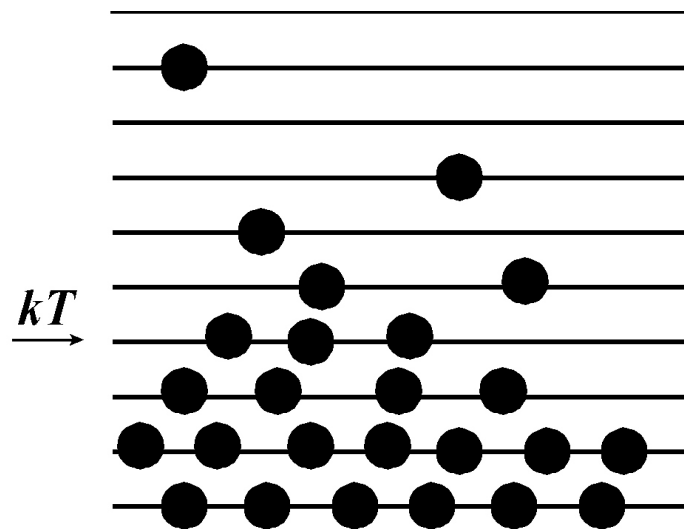
Pero la anterior expresión no puede ser la expresión general mecanico-cuántica correcta!

- Por el principio de indistinguibilidad,  $E$  es degenerado.
- Esto es, un valor  $E$  puede distribuirse de muchas formas entre las  $N$  partículas.
- o, dicho de otra forma, una distribución dada de las partículas entre los niveles  $\epsilon^{(j)}$ , caracterizados por los números de ocupación  $n_\ell$ , que indican cuantas partículas se encuentran en un nivel de energía  $\ell$ , pueden realizarse de  $N!/n_\ell!n_k!...$  formas distintas, todas ellas equivalentes (consecuencia de indistinguibilidad) y correspondientes a la misma energía total.

Se sigue que todas esas posibilidades hay que contarlas como una y que, en consecuencia, la función de partición es:

$$Z = \sum_{m^{(1)}} \cdots \sum_{m^{(N)}} \frac{n_\ell!n_k!...}{N!} \exp \left[ -\beta \sum_j \epsilon^{(j)} \right] \quad (4)$$

Sabemos que a temperaturas bajas las partículas tenderán a ocupar todos los niveles de más baja energía: luego para la mayor parte de los



niveles:  $\epsilon^{(j)} \gg \beta^{-1} = k_B T \implies \beta \epsilon^{(j)} \gg 1$ , de modo que las exponenciales correspondientes son muy pequeñas, y sólo contribuyen a  $Z$  los niveles más bajos (sólo éstos son, de hecho, accesibles): en estos caso hay que distinguir entre fermiones y bosones.

A temperaturas altas el número de niveles accesible de hecho (que contribuyen a  $Z$ ) crece, dándose una gran probabilidad de que las  $N$

partículas se distribuyan entre niveles distintos. Se tiene predominantemente  $n_\ell = 0$  o  $1$ , así pues  $n_\ell! = 1$  para la mayoría de las configuraciones (y  $\langle n_\ell \rangle \ll 1$ ). Así podemos olvidar las restricciones de la cuántica referentes al tipo de partículas (fermiones o bosones) y se tiene

$$Z \simeq \frac{1}{N!} \sum_{m^{(1)}} \cdots \sum_{m^{(N)}} \exp \left[ -\beta \sum_j \epsilon^{(j)} \right]. \quad (5)$$

El modelo de partículas indistinguibles definido como aquél que está caracterizado por la igualdad resulta tener notable relevancia y lo llamaremos **gas de Boltzmann**.

Ha quedado claro que se trata de un caso límite (común) de los gases de bosones o de los de fermiones (o de mezclas de ambos) en el límite de temperaturas altas.

Recordar que también obteníamos esa contribución  $N!$  cuando realizábamos el límite clásico de una función de partición cuántica. De esta forma muchas veces se identifica de forma natural temperaturas altas y/o sistema clásico. Sin embargo, cuando la temperatura es lo suficientemente alta como para cambiar la naturaleza de las partículas (por ejemplo fusión) hemos de volver a utilizar la mecánica cuántica. Esto ocurre en algunos sistemas astrofísicos (interior de estrellas) donde es necesario contar con reacciones nucleares, transformaciones de partículas elementales, etc. No consideramos aquí estas complicaciones; ver por ejemplo, **R.L. Bowers, J.A. Campbell & R.L. Zimmerman, *Phys. Rev. D*7, 2278 (1973)**.

### Cálculo de la función de partición.

Observamos que la función de partición del Gas de Boltzmann factoriza como consecuencia de que sus terminos son independientes:

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \sum_{m^{(j)}} \exp \left[ -\beta \epsilon^{(j)} \right] \right\}.$$

Como las partículas son idénticas, los  $N$  factores aquí son iguales, luego

$$Z = \frac{1}{N!} Z_1^N$$

donde

$$Z_1 = \sum_m \exp(-\beta \epsilon_m)$$

donde se suma sobre todos los niveles de **una** partícula.

En consecuencia, la energía libre de este sistema es:

$$\begin{aligned}
 A(T, V, N) &\equiv -k_B T \ln Z(T, V, N) = k_B T \ln(N!) - N k_B T \ln Z_1(T, V) \\
 &\simeq k_B T (N \ln N - N) - N k_B T \ln Z_1(T, V) \\
 &= k_B T N \ln \frac{N}{e} - N k_B T \ln Z_1(T, V) \\
 &= -N k_B T \ln [e N^{-1} Z_1(T, V)]
 \end{aligned}$$

### Cálculo de $Z_1$

La energía de una partícula en un nivel dado es suma de las asociadas con el movimiento de traslación del Centro de Masas y con los grados internos de libertad (rotación, vibración, excitación electrónica, etc),

$$\epsilon = \epsilon_{\text{tr}} + \epsilon_{\text{in}}.$$

Es razonable suponer que estas energías dependen de variables diferentes (los hamiltonianos correspondientes conmutan) de modo que:

$$Z_1 = Z_{1,\text{tr}} \cdot Z_{1,\text{in}}, \quad Z_{1,\text{tr(in)}} = \sum_m e^{-\beta \epsilon_{\text{tr(in)}}$$

y pueden calcularse estas contribuciones por separado.

### Cálculo de $Z_{1,\text{tr}}$

En ausencia de campo exterior,

$$\epsilon_{\text{tr}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m}$$

donde los valores (propios) permitidos pueden tomarse:

$$p_\alpha^{(n_\alpha)} = \hbar \frac{2\pi}{L} n_\alpha = \frac{h}{L} n_\alpha, \quad \begin{cases} \alpha = x, y, z \\ n_\alpha = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases} \quad (6)$$

suponiendo la partícula en una caja cúbica de vol  $V = L^3$  con condiciones límites periódicas. Se sigue que:

$$\epsilon_{\text{tr}} = \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

y

$$Z_{1,\text{tr}} = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp \left[ -\beta \frac{h^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right].$$

Por otra parte, la separación entre valores sucesivos del momento en sistemas macroscópicos ( $L \rightarrow \infty$ ) tiende a hacerse despreciable comparada con el momento térmico característico  $p_T = \sqrt{2\pi m k_B T}$ . En efecto,

$$\frac{p_\alpha^{(n)} - p_\alpha^{(n-1)}}{\sqrt{2\pi m k_B T}} = \frac{h}{L\sqrt{2\pi m k_B T}} \xrightarrow{L \rightarrow \infty} 0$$

En consecuencia, sin menoscabo de la descripción cuántica, el momento es aquí una variable continua a todos los efectos prácticos, y es lícito reemplazar las sumas sobre  $n_\alpha$  por integrales sobre  $p_\alpha$  —teniendo en cuenta que  $dp_\alpha = (h/L) dn_\alpha$ :

$$Z_{1,\text{tr}} = \frac{L^3}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mk_B T}\right).$$

Estas integrales son gaussianas y se tiene inmediatamente:

$$Z_{1,\text{tr}} = V \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2} = V \Lambda^{-3}, \quad \Lambda(T) \equiv h/\sqrt{2\pi m k_B T}.$$

### NOTA:

Se llega al mismo resultado siguiendo un procedimiento estrictamente clásico. Este hecho es consecuencia de que, al tomar los  $p$ s como continuos, hemos olvidado de hecho la cuantización. Los efectos típicamente cuánticos en el movimiento del Centro Masas de una partícula sólo pueden detectarse si ésta está encerrada en caja de tamaño molecular, pero desaparecen para cajas macroscópicas. En definitiva, con alguna excepción que veremos, como el caso de bosones cerca del cero absoluto, los grados de libertad de traslación de un conjunto de moléculas pueden tratarse clásicamente. Así

$$Z^{\text{cl}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int dq dp e^{-\beta H(q,p)}$$

y

$$H = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m}$$

se tiene

$$Z^{\text{cl}} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int e^{-\frac{\beta}{2m} \sum p_j^2} \prod_{j=1}^N d^3 \vec{q}_j d^3 \vec{p}_j.$$

Pero, dado que  $H$  es independiente de las  $q$ 's, cada integral espacial produce un factor  $V$  y, escribiendo  $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z = 4\pi p^2 dp$ :

$$\begin{aligned} Z^{\text{cl}} &= \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left[ \int_0^\infty e^{-p^2/2mk_B T} 4\pi p^2 dp \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[ \frac{V}{h^3} (2\pi mk_B T)^{3/2} \right]^N = \frac{1}{N!} (V \Lambda^{-3})^N. \end{aligned}$$

### Termodinámica del gas de Boltzmann.

La energía libre es

$$A(T, V, N) = -Nk_B T \ln \left( \frac{e Z_1}{N} \right) = -Nk_B T \ln \left( e \frac{V}{N} \Lambda^{-3} Z_{1,\text{in}} \right)$$

donde, en general:

$$Z_{1,\text{in}} = \sum_{\{\epsilon_{\text{in}}\}} \omega \exp \left( -\frac{\epsilon_{\text{in}}}{k_B T} \right)$$

con  $\omega$  la degeneración del nivel correspondiente.

Veamos cómo se comporta  $A(T, V, N)$  en el límite termodinámico.

Puesto que  $Z_{1,\text{in}}$  se refiere a una partícula, no puede depender de  $V$ . Notar que las variables internas (amplitud de vibración de un oscilador, etc.) caracterizan moléculas aisladas con posición dada para su centro de masas, luego toda variación se restringe a región del tamaño de la molécula, pero no de tamaño  $V$ .

Las energías asociadas con los niveles correspondientes a grados de libertad internos, no pueden depender de  $V$ , por la misma razón.

En consecuencia

$$A(T, V, N) = -N \left[ k_B T + k_B T \ln \frac{V}{N} - 3k_B T \ln \Lambda(T) - a_{\text{in}}(T) \right]$$

donde

$$a_{\text{in}}(T) = -k_B T \ln Z_{1,\text{in}}(T).$$

(Para partículas sin estructura interna, como electrones o moléculas monoatómicas a temperaturas a las que sea despreciable la excitación electrónica, será  $a_{\text{in}} = 0$ )

Esto es

$$a(T, n) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A(T, V, N)}{N}$$

$$= k_B T \ln n - k_B T + 3k_B T \ln \Lambda(T) + a_{\text{in}}(T)$$

donde  $n = N/V$ .

En definitiva, es trivial demostrar que esta magnitud extensiva,  $A$ , existe en este caso (ideal). Las dificultades aparecen al tratar de probar este resultado cuando los componentes del sistema interaccionan.

Algunas magnitudes termodinámicas:

- **Energía libre de Gibbs (entalpía libre):**  $G \equiv N\mu = A + PV$ .
- **Energía interna:**  $U \equiv Ne = A + TS$
- **Entalpía:**  $H \equiv Nh = A + TS + PV$
- **Presión:**  $P = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = n^2 \left(\frac{\partial a}{\partial n}\right)_T$ . De donde:

$$P = n^2 \left(\frac{kT}{n}\right) = nkT,$$

Independientemente de los grados internos. Esto nos indica que la definición de **gas de Boltzmann** coincide con la definición de **gas ideal** en la Termodinámica.

- **Entropía por partícula:**  $s = -\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_n$ . y se sigue de arriba que

$$s = -k_B \ln n + k_B - 3k_B \ln \Lambda(T) - 3k_B T \frac{-\frac{1}{2} \frac{\Lambda}{T}}{\Lambda} - a'_{\text{in}}(T)$$

$$= k_B \left[ \frac{5}{2} - \ln n - 3 \ln \Lambda(T) \right] - a'_{\text{in}}(T).$$

Notamos que esta expresión **no** satisface el tercer principio; lógico, pues el concepto de gas de Boltzmann no es válido para  $T \rightarrow 0$ .

- **Calor específico (pp) a  $V$  cte.:**  $c_V = \left(\frac{\partial e}{\partial T}\right)_n$ . Se sigue de arriba que:

$$e = a + Ts = \frac{3}{2} k_B T + a_{\text{in}}(T) - T a'_{\text{in}}(T)$$



Esto es, la energía interna es sólo función de  $T$ , lo que es otra propiedad del “gas ideal” en la Termodinámica. Para partículas sin estructura interna ( $a_{\text{in}}(T) = 0$ ), este resultado puede interpretarse como que cada grado de libertad de traslación por partícula contribuye  $\frac{1}{2}k_B T$  a la energía, lo que es un caso especial del **principio de equipartición** válido (sólo) para sistemas clásicos. Aquí podemos enunciarlo como que, en el límite clásico, a cada termino cuadrático del hamiltoniano le corresponde una contribución  $\frac{1}{2}k_B T$  a la energía total. También se tiene que:

$$c_V = \frac{3}{2}k - T a_{\text{in}}''(T) \quad (7)$$

esto es, si  $a_{\text{in}}(T) = 0$ ,  $c_V = \text{cte.}$ , lo que tiene dos consecuencias:

- **Gas perfecto** = gas de Boltzmann sin grados de libertad internos.
- Sólo los grados de libertad internos pueden introducir dependencia en la  $T$  en el  $c_V$ .

- **Compresibilidad isoterma:**  $\chi_T = -V^{-1} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[ n \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \right]^{-1}$

### Estructura molecular: cálculo de $Z_{\text{in}}$ .

Las partículas de interés suelen presentar estructura molecular que puede caracterizarse mediante parámetros moleculares tales como:

- **Momento principal de inercia  $I_f$ :** asociado con cada grado de libertad  $f$  de rotación de la molécula.
- **Frecuencia característica  $\nu_k$ :** asociada con cada grado de libertad  $k$  de vibración.
- **Energía de excitación  $\Delta\epsilon_j$ :** asociada con cada estado electrónico  $j$ .

Estos grados de libertad internos contribuyen al  $H$ , luego a  $Z_{\text{in}}$  y, en consecuencia, a las propiedades macroscópicas. De hecho, esto puede explicar la observación de que los gases reales, incluso si muy diluidos, **no** satisfacen ley  $c_V = \frac{3}{2}k$  de los **gases perfectos**, sino que  $c_V$  muestra complicada dependencia en la  $T$ .

En primera aproximación, los parámetros característicos de estructura molecular son independientes entre sí, luego los grados de libertad cor-

respondientes también, y se tiene:

$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{in}} &\simeq \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{electr}} \\ Z_{\text{in}} &\simeq Z_{\text{rot}} \cdot Z_{\text{vib}} \cdot Z_{\text{electr}} \\ a_{\text{in}} &\simeq a_{\text{rot}} + a_{\text{vib}} + a_{\text{electr}} \\ c_{V,\text{in}} &\simeq c_{V,\text{rot}} + c_{V,\text{vib}} + c_{V,\text{electr}},\end{aligned}$$

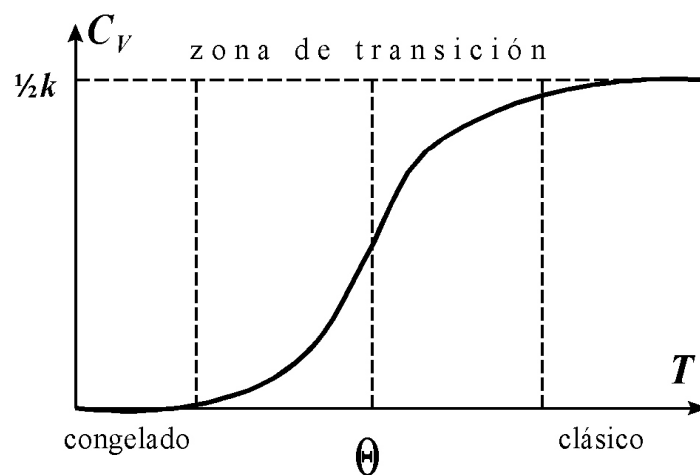
de modo que pueden estudiarse sus efectos por separado.

Pero antes de estudiar separadamente estos efectos, veamos una **Propiedad general de los grados de libertad**:

La separación entre niveles de energía consecutivos correspondientes a distintos procesos dinámicos (asociados con los grados de libertad internos, por ej.) depende de los parámetros mencionados, y puede ocurrir, de acuerdo con el valor de la temperatura:

$kT \ll \text{separación}$  : el movimiento térmico no puede inducir las transiciones  $\implies$  la contribución a  $a_{\text{in}}(T)$  es una constante. Lo que implica que la contribución a  $c_{V,\text{in}}$  es cero. Se dice que el grado de libertad está **congelado**.

$kT \gg \text{separación}$  : la energía correspondiente puede tratarse como continua, y este grado de libertad se comporta **clásicamente**.



Para caracterizar más cuantitativamente esta situación, puede definirse una temperatura característica,  $\Theta$ , asociada con cada grado de libertad tal que

$$k_B \Theta = \text{separación típica entre niveles} \quad (8)$$

localiza una zona de transición en el diagrama.

Ésta es la forma de la contribución típica de un grado de libertad a  $C_V(T)$ . Puesto que  $\Theta$  suele ser muy distinta para grados de libertad diferentes, la forma  $C_V(T)$  resultante puede ser muy complicada.

### Excitación electrónica

Para tener en cuenta este efecto hay que resolver la ecuación de Schrödinger para electrones en presencia de un núcleo positivo, lo que da un conjunto de estados electrónicos  $\{\epsilon_j\}$ , para cada átomo o molécula:

$$Z_{\text{electr}} = \sum_{\text{estados electrónicos}} e^{-\beta\epsilon_j}.$$

En la práctica, los estados excitados suelen estar tan separados del fundamental que son necesarias temperaturas de miles de grados para que esas transiciones sean probables. Hay que resaltar que esta separación es, al menos, un orden de magnitud mayor que la que existe entre niveles de rotación y vibración. De hecho,

$$\Theta_{\text{exc.}} \simeq 10^4 - 10^5 \text{K}$$

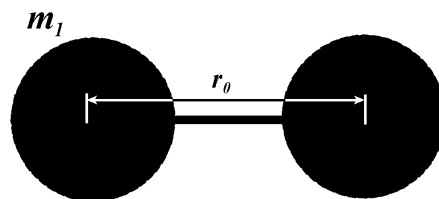
luego este grado de libertad está congelado a temperaturas ordinarias y puede olvidarse. Más precisamente, sólo la degeneración  $\Omega_0$  del estado fundamental contribuye:

$$Z_{\text{electr}} \simeq \sum_{\text{estados de energía cero}} e^0 = \sum_{\text{estados de energía cero}} 1 = \Omega_0,$$

tomando el estado fundamental como cero de energía.

### Rotación

Suponiendo moléculas diatómicas, pueden imaginarse rotando alrededor de un eje equidistante a las dos masas:



La ecuación de Schrödinger correspondiente da lugar al espectro de energías

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1), \quad j = 0, 1, 2, \dots,$$

cada uno con degeneración  $\Omega = 2j + 1$ , donde  $I = \mu r_0^2$  es el momento de inercia del sistema, con  $r_0$  la distancia de equilibrio entre las masas y  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  la masa reducida de los núcleos.

En este caso,

$$\Theta_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B},$$

que generalmente tiene valor relativamente pequeño (ver luego), de modo que este grado de libertad suele contribuir clásicamente, con  $\frac{1}{2}k_B$ , a temperatura ambiente.

Sólo consideramos aquí **moléculas lineales** (lo que incluye todas las diatómicas), en las que las posiciones medias de todos los átomos caen en la misma recta. Entonces, pueden ser **simétricas** respecto del centro de masas ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HC}=\text{CH}$ ) o **asimétricas** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ).

Conviene distinguir dos casos:

### Moléculas heteronucleares:

Se tiene:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ -\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} j(j+1) \right]. \quad (9)$$

Esta suma no es fácil de calcular en general, pero puede aproximarse puesto que  $\Theta_{\text{rot}}$  es muy pequeña (esto es, la separación típica entre niveles es pequeña comparada con  $k_B T$ ). Así aproximamos la suma por una integral:

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}}^{\text{cl}} &= \int_0^{\infty} dj (2j+1) \exp \left[ -\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} j(j+1) \right] \\ &\quad \text{haciendo } \begin{cases} y = j(j+1) \\ dy = (2j+1) dj \end{cases} \\ &= \int_0^{\infty} dy \exp \left[ -\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} y \right] = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}, \quad T \gg \Theta_{\text{rot}} \end{aligned} \quad (10)$$

Para mejorar lo anterior cuando la temperatura no es tan alta, digamos  $T \geq \Theta_{\text{rot}}$ , puede calcularse  $\sum_j$  usando la **fórmula de Euler–MacLaurin**:

$$\sum_{j=0}^{\infty} f(j) = \int_0^{\infty} f(x) dx + \frac{1}{2}f(0) - \frac{1}{12}f'(0) + \frac{1}{720}f'''(0) - \frac{1}{30240}f^{(5)}(0) + \dots$$

donde, haciendo  $f(j) = (2j + 1) \exp\left[-\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} j(j + 1)\right]$  se sigue la fórmula de Mulholland (para moléculas heteronucleares):

$$Z_{\text{rot}} = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}} + \frac{1}{3} + \frac{1}{15} \frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} + \frac{4}{315} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 + \dots, \quad T \geq \Theta_{\text{rot}}$$

cuyo 1<sup>er</sup> término coincide con la aproximación clásica. De aquí se tiene para el  $c_V$ :

$$c_{V,\text{rot}} = k_B \left[ 1 + \frac{1}{45} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 + \frac{16}{945} \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^3 + \dots \right].$$

En el otro límite,  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ , es suficiente considerar los primeros términos:

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-2\Theta/T} + 5e^{-6\Theta/T} + \dots$$

y se tiene usando únicamente los dos primeros términos:

$$c_{V,\text{rot}} \simeq 12k \left(\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T}\right)^2 e^{-2\Theta/T}$$

donde la tendencia exponencial hacia cero para  $T \rightarrow 0$  responde al hecho de que el grado de libertad tiende a “congelarse” a bajas temperaturas.

### Moléculas homonucleares:

Notemos que en estas moléculas son indistinguibles las orientaciones que difieran en  $\pi$ , de modo que  $Z$  ha de dividirse por 2. En consecuencia, puede introducirse el número de de simetría  $\sigma$  ( $\sigma = 1$  para moléculas heteronucleares y  $\sigma = 2$  para las homonucleares) y tenemos

$$Z_{\text{rot}}^{\text{cl}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}}, \quad T \gg \Theta_{\text{rot}}$$

Se sigue que:

$$\begin{aligned}
 a_{\text{rot}} &= -k_B T \ln Z_{\text{rot}}^{\text{cl}} = -k_B T \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) \\
 s_{\text{rot}} &= -\frac{\partial a_{\text{rot}}}{\partial T} = k_B \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) + k_B T \frac{1/\sigma \Theta_{\text{rot}}}{T/\sigma \Theta_{\text{rot}}} \\
 &= k_B \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) + k_B \\
 e_{\text{rot}} &= a_{\text{rot}} + T s_{\text{rot}} = k_B T \\
 c_{V,\text{rot}} &= \frac{\partial e_{\text{rot}}}{\partial T} = k_B.
 \end{aligned}$$

Esto es, en esta aproximación clásica ( $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ ),  $c_V$  tiene el valor que predice el Teorema de equipartición,  $2 \times \frac{1}{2} k_B$ . Por otra parte,  $\sigma$  no afecta a  $c_V$ , de modo que no se manifiesta diferencia alguna entre moléculas lineales (simétricas o no) en esta aproximación.

Pero a temperaturas bajas, no todas las orientaciones son posibles, se acoplan los estados rotacional y nuclear, luego hay que tener en cuenta el carácter fermiónico o bosónico de las partículas, y el tratamiento de las homonucleares o simétricas no es tan sencillo. Estudiaremos luego este caso así por ejemplo, el hidrógeno puede presentarse en dos estados, orto y para.

## Vibración

El movimiento de vibración en moléculas poliatómicas, si las amplitudes son suficientemente pequeñas como para despreciar la contribución de los términos anarmónicos, se puede describir como superposición de  $\eta$  osciladores armónicos independientes con frecuencias características  $\nu_i$ .

Notemos: Si  $n$  es el número de átomos en la molécula, se tiene:

$$\eta = \begin{cases} 3n - 5, & \text{moléculas lineales} \\ 3n - 6, & \text{en otro caso} \end{cases}$$

En efecto, una molécula lineal puede girar en planos  $(z, y)$  y  $(x, z)$  y alrededor del eje  $z$ . Pero esta última rotación no altera la posición de los  $n$  átomos (sólo involucra el movimiento de electrones en los átomos, o rotaciones del núcleo sobre sí mismo, que se tratan adecuadamente al estudiar los estados electrónicos y los espines nucleares). Luego sólo se necesitan 2 coordenadas (ángulos rotación en  $x$  e  $y$ ) para orientar la

molécula lineal: de las  $3n$  coordenadas, 3 se refieren al CM y 2 a rotaciones (3 si la molécula no es lineal), quedando  $3n - 5$  (ó  $3n - 6$ ) para vibraciones.

En consecuencia,

$$\epsilon_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{\eta} \left( \frac{1}{2} + \tau_i \right) h\nu_i, \quad \tau_i = 0, 1, 2, \dots$$

de donde

$$Z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{\eta} Z_i, \quad a_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{\eta} a_i$$

La temperatura característica para cada vibración se define  $\Theta_i = h\nu_i/k_B$ .  $Z_i$  se calcula luego (tratamiento sistemático de osciladores armónicos). El resultado es

$$c_{V,i} = k_B \mathcal{E}(\Theta_i/T),$$

donde  $\mathcal{E}$  es la *función de Einstein*, tal que  $c_{V,i} \rightarrow 2 \times \frac{1}{2}k_B$  para  $T \rightarrow \infty$ .

Algunos valores ilustrativos de  $\Theta$  en K:

molécula	$\Theta_{\text{rot}}$	$\Theta_{\text{vib}}$	
H <sub>2</sub>	85'4	6210	
D <sub>2</sub>	42'7	4300	
Cl H	15'2	4140	
N <sub>2</sub>	2'86	3340	
CO	2'77	3070	
CO <sub>2</sub>	.....	$\left\{ \begin{array}{l} 962 (\times 2) \\ 1900 \\ 3400 \end{array} \right.$	$\Rightarrow$ lineal:
			O=C=O
H <sub>2</sub> O	.....	$\left\{ \begin{array}{l} 2294 \\ 5180 \\ 5400 \end{array} \right.$	$\Rightarrow$ no lineal:
			H <sup>109°</sup> H
			O
Cl <sub>2</sub>	0'35	810	
I <sub>2</sub>	0'05	310	

En definitiva, de unos pocos parámetros (obtenibles con espectroscopía), pueden predecirse con detalle las propiedades macroscópicas asociadas con la estructura molecular. En general las predicciones son acordes con la observación. Las discrepancias son debidas a que la aproximación armónica es incompleta y se han de incluir términos anarmónicos que causan distorsiones a temperaturas altas. También hemos supuesto que el momento de inercia es independiente de la temperatura lo cual no es cierto del todo.

## Aplicación de la macrocanónica

Veamos ahora un par de sencillas y curiosas aplicaciones de la colectividad macrocanónica. Construyamos primero un **modelo de gas ideal**.

Sea un sistema con  $N$  partículas idénticas, indistinguibles, que no interaccionan entre sí.

Su función de partición es (ya lo hemos visto):

$$Z_N(V, T) = \frac{[Z_1(V, T)]^N}{N!},$$

donde  $N!$  es consecuencia de que las partículas sean indistinguibles, y  $Z_1$  es la función de partición de una de las partículas.

Puesto que suponemos que las partículas son indistinguibles, se supone que no están localizadas (de otro modo, podrían distinguirse por localización) luego una partícula se puede colocar en cualquier lugar del recipiente de volumen  $V$ , luego es lógico suponer que  $Z_1 \propto V$ :

$$Z_1(V, T) = V f(T)$$

(de hecho, se ha comprobado esto en gas de Boltzmann).

Se sigue que la función de partición macrocanónica es:

$$\Xi(V, T, z) = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{[zV f(T)]^N}{N!} \equiv \exp[zV f(T)].$$

asi:

$$P = \frac{kT}{V} \ln \Xi = z k_B T f(T) \quad (11)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = zV f(T) \quad (12)$$

y, combinando:

$$PV = N k_B T$$

esto es, la **ecuación de estado es independiente de forma de  $f(T)$** , y por lo tanto el concepto de **gas ideal** es muy general.

De pasada, notamos otras propiedades de este modelo:

- Notando  $U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$  y  $\partial/\partial \beta = -k_B T^2 \partial/\partial T$ , y eliminando luego  $z$  utilizando la ecuación de estado, se tiene:

$$\begin{aligned} U &= +k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} [zV f(T)] = zV k_B T^2 f'(T) \\ &= N k_B T^2 \frac{f'(T)}{f(T)} \end{aligned}$$



de donde

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial U}{\partial T} = Nk_B \frac{f2Tf' + fT^2f'' - T^2f'^2}{f^2} \\ &= NK_B \frac{2Tff' + T^2(ff'' - f'^2)}{f^2} \end{aligned}$$

de modo que la forma de  $f(T)$  es **esencial** para  $C_V$ .

- En casos sencillos, es  $f(T) \propto T^\alpha$ , luego:

$$U = \alpha(Nk_B T), \quad C_V = \alpha(Nk_B).$$

- También

$$PV = Nk_B T = \frac{U}{\alpha} \implies P = \frac{1}{\alpha} \frac{U}{V}$$

esto es, la  $P$  es proporcional a la densidad de energía, con constante de proporcionalidad  $1/\alpha$ , lo que es bien conocido para el gas ideal no-relativista con  $\alpha = 3/0$  y para el gas relativista extremo con  $\alpha = 3$ .

### Modelo ideal de sólido.

Sean  $N$  partículas iguales, pero localizadas, e independientes.

La función de Partición es

$$Z_N(V, T) = [Z_1(V, T)]^N$$

donde ahora  $Z_1$  ha de ser independiente de  $V$  y escribimos:

$$Z_1(V, T) = \varphi(T).$$

La función de partición macrocanónica es ahora:

$$\Xi(V, T, z) = \sum_{N=1}^{\infty} z^N Z_N(V, T) = \sum_{N=0}^{\infty} [z\varphi(T)]^N \equiv [1 - z\varphi(T)]^{-1},$$

cuya convergencia requiere que  $z\varphi(T) < 1$ .

Tenemos:

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \frac{1}{1 - z\varphi} = -z \frac{\partial}{\partial z} \ln(1 - z\varphi) = \frac{z\varphi}{1 - z\varphi}$$

y, despejando  $z$ :

$$z\varphi(T) = \frac{N}{N+1} \simeq 1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \quad (13)$$

luego

$$z \simeq \frac{1}{\varphi}$$

También se sigue otra información con facilidad. Por ejemplo:

$$P = \frac{k_B T}{V} \ln \Xi = -\frac{k_B T}{V} \ln(1 - z\varphi) \simeq k_B T \frac{\ln N}{V}$$

esto es, la  $P_{\text{sólido}} \rightarrow 0$  en el límite termodinámico, como habría que esperar. Por otra parte,

$$U = k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln \Xi = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln(1 - z\varphi) = \frac{z k_B T^2 \varphi'(T)}{1 - z\varphi(T)}.$$

Haciendo aquí  $z \simeq 1/\varphi$  y  $1 - z\varphi \simeq 1/N$ , se tiene la densidad de energía:

$$\frac{U}{N} \simeq k_B T^2 \frac{\varphi'(T)}{\varphi(T)}.$$

En la misma aproximación,

$$\begin{aligned} \frac{A}{N} &\simeq -k_B T \ln \varphi(T) + O\left(\frac{\ln N}{N}\right) \\ \frac{S}{N k_B} &\simeq \ln \varphi(T) + T \frac{\varphi'(T)}{\varphi(T)} + O\left(\frac{\ln N}{N}\right). \end{aligned}$$

Como aplicación de esto, estudiamos ahora el problema del equilibrio entre un sólido y su vapor.

### Equilibrio vapor–sólido.

Sea un sistema de  $N$  partículas en una vasija de volumen  $V$ ; hay un componente único que puede presentarse en fases sólido y vapor, en equilibrio a temperatura  $T$ .

Las fases libremente intercambian partículas y hemos de exigir igualdad de sus fugacidades.

- Para el vapor, tenemos:

$$z_{\text{vapor}} = \frac{N_{\text{vapor}}}{V_{\text{vapor}} f(T)}.$$

- Para el sólido:

$$z_{\text{sólido}} \simeq \frac{1}{\varphi(T)}.$$

Luego, igualando:

$$\frac{N_{\text{vapor}}}{V_{\text{vapor}}} = \frac{f(T)}{\varphi(T)}. \quad (14)$$

En consecuencia, si  $N = N_{\text{vapor}} + N_{\text{sólido}}$ , la condición necesaria para la formación de fase sólida a partir del vapor es que:

$$N \geq N_{\text{vapor}} = V_{\text{vapor}} \frac{f(T)}{\varphi(T)} = V \frac{f(T)}{\varphi(T)},$$

pues  $V \simeq V_{\text{vapor}}$  cuando empieza a formarse la nueva fase, esto es:

$$\frac{N}{V} \geq \frac{f(T)}{\varphi(T)}.$$

Si definimos la **temperatura de transición**,  $T_{\text{trans.}}$  mediante:

$$\frac{f(T_{\text{trans.}})}{\varphi(T_{\text{trans.}})} = \frac{N}{V},$$

la condición anterior puede expresarse:

$$T \leq T_{\text{trans.}}$$

Hemos llegado a una sencilla (y familiar) caracterización del cambio de fase vapor  $\rightarrow$  sólido: una vez que estén presentes las dos fases (esto es, se verifique la condición anterior), el número  $N_{\text{vapor}}$  tendrá un valor determinado y el resto de las partículas,  $N - N_{\text{vapor}}$ , constituye la fase sólida.