

## ELEMENTOS DE MECÁNICA ESTADÍSTICA

### 1. Introducción.

Al igual que la termodinámica, la mecánica estadística tiene como objetivo el estudio de las propiedades macroscópicas de la materia, pero, a diferencia de aquélla, su enfoque es esencialmente microscópico, esto es, supone la materia compuesta por partículas (átomos, moléculas), y que las propiedades estudiadas no son sino manifestaciones a nivel macroscópico del comportamiento colectivo microscópico de las partículas constituyentes. Esta característica le concede una gran generalidad, permitiéndole también estudiar, a diferencia de la termodinámica clásica, sistemas macroscópicos fuera del equilibrio.

En lo que sigue nos referiremos exclusivamente a sistemas macroscópicos en equilibrio, por lo que, en particular, hablaremos a menudo más bien de termodinámica estadística. En diversas etapas de su desarrollo se hace indispensable recurrir a resultados de la termodinámica clásica, estableciéndose puentes entre ambas teorías. Resulta oportuno destacar en este sentido la interpretación mecanicista que se logra de conceptos tan eminentemente termodinámicos como los de temperatura y calor, así como también la identificación probabilística de la entropía.

Los métodos de la termodinámica estadística fueron establecidos a fines del siglo 19 por el físico austríaco Ludwig Boltzmann, en Alemania y por el físico Willard Gibbs, en los Estados Unidos. El primero de ellos falleció en 1906 y el segundo en 1903, esto es, antes del advenimiento de la mecánica cuántica. Posteriormente durante las primeras décadas del siglo 20 se consolida la mecánica estadística cuántica, lo que le abre un vasto campo de aplicación, con una enorme generalidad. Pese a esto no ha logrado desplazar a la termodinámica clásica gracias a que ésta presenta innegables ventajas en el campo de las aplicaciones. En el fondo, ambas teorías se complementan.

Teniendo en cuenta el gigantesco número de partículas que componen un sistema macroscópico y que generalmente estas partículas constituyen en sí sistemas microscópicos complejos, se advierte la necesidad de abordar el estudio de los sistemas macroscópicos adoptando estrategias de tipo estadístico, que suponen determinar como se distribuye una determinada energía  $E$  entre  $N$  sistemas idénticos. Los métodos diseñados para esto por Boltzmann y Gibbs son diferentes: mientras Boltzmann considera el sistema macroscópico como un conjunto de subsistemas microscópicos (partículas), Gibbs considera más bien un conjunto de réplicas del sistema macroscópico, al que se da el nombre de ensamble.

Existe además un tercer método que considera valores medios sobre el conjunto tipo Boltzmann y que ha sido formulado por Darwin y Fowler.

Pese a las reconocidas limitaciones que presenta el método clásico de Boltzmann, conocido también como estadística de Maxwell – Boltzmann, se le suele preferir en un curso básico de física térmica para presentarlo como

ejemplo de tratamiento estadístico, debido a que resulta más intuitivo y por presentar una mayor simplicidad en sus cálculos.

## 2. Estadística Clásica de Maxwell – Boltzmann.

Considere un sistema en equilibrio constituido por un número muy grande de partículas idénticas ( $N \approx 10^{20}$ ). Supongamos que cada partícula puede encontrarse en un instante dado, con igual probabilidad, en uno cualquiera de un conjunto de estados posibles, caracterizados por los valores de sus propiedades físicas y que a cada uno de estos estados le corresponda una energía propia  $\epsilon_i$ . Existe así en cada instante una distribución de las  $N$  partículas del sistema entre los valores del espectro de energías accesibles  $\epsilon_i : N_i$  con energías  $\epsilon_1 ; N_2$  con energías  $\epsilon_2 ; \dots N_i$  con energías  $\epsilon_i$ , etc., distribución que condiciona el estado macroscópico del sistema o macroestado. Se tiene siempre que  $\sum_i N_i = N$ , el número total de partículas

del sistema. Se postula entonces que los  $N_i$  son constantes en el tiempo cuando el sistema macroscópico se encuentra en equilibrio, lo que correspondería a la distribución más probable.

Adicionalmente se impone una restricción: que la interacción entre partículas sea débil, de modo que las energías de interacción puedan despreciarse frente a las energías individuales de las partículas. En esta forma, como el sistema en equilibrio puede ser considerado como un sistema aislado, su energía  $U$  es constante y puede así cumplirse que  $U = \sum_i N_i \epsilon_i$ . En la formulación de Gibbs no es necesaria esta restricción.

Si arbitrariamente consideramos que las partículas idénticas que componen el sistema son distinguibles de algún modo, podemos entonces identificar qué partículas específicas son las que se encuentran en un cierto instante en un determinado estado de energía  $\epsilon_i$ . Si permutamos dos partículas que se encuentran en distintos estados se obtiene un microestado diferente, pero el macroestado permanece invariable. Se desprende de esto que un mismo macroestado, caracterizado por el conjunto de números  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$  puede obtenerse a nivel microscópico de tantas maneras diferentes como sea el número de permutaciones entre los diferentes estados accesibles.

En este punto introducimos la hipótesis de la igualdad de probabilidades a priori, debida a Boltzmann: “todos los microestados correspondientes a un mismo macroestado son igualmente probables”. Este número de microestados se establece como la medida de la probabilidad termodinámica del correspondiente macroestado. En consecuencia, aquel macroestado al que corresponda el mayor número de microestados será el

estado macroscópico más probable y por ende corresponderá al estado de equilibrio del sistema macroscópico.

Se demuestra que le número  $W$  de microestados que correspondan al macroestado  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ , queda expresado por

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_i! \dots} = \frac{N!}{\prod_i N_i!} \quad (2.2.1)$$

### 2.3 Cálculo del estado de máxima probabilidad.

Considerando que la energía  $U$  del sistema es constante,

$$U = \sum_i N_i \epsilon_i = cte. \quad (2.3.1)$$

la correspondiente variación  $\delta U = 0$ , o sea,

$$\delta U = \delta \sum_i N_i \epsilon_i = \sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0$$

Análogamente, de  $N = cte.$ ,  $\delta N = 0$ , o sea,

$$\delta N = \delta \sum_i N_i = \sum_i \delta N_i = 0 \quad (2.3.3)$$

La distribución más probable  $N_1^\circ, N_2^\circ, \dots, N_i^\circ, \dots$  correspondiente al estado macroscópico de equilibrio deberá ser determinada entonces encontrando el valor máximo del número  $W$  de microestados, sujeto a las condiciones (2.3.2) y (2.3.3), esto es, del sistema de ecuaciones:

$$\delta W = 0, \quad \delta U = 0 \quad y \quad \delta N = 0$$

Ahora bien, dado que  $\ln W$  crece monotónicamente con  $W$ , se prefiere, por razones prácticas, determinar el valor máximo de  $\ln W$ , ya que en este caso se puede utilizar la aproximación de Stirling para números grandes:  $\ln N! = N \ln N - N$

De este modo, de (2.2.1):

$$\begin{aligned}
 \ln W &= \ln N! - \sum_i \ln N_i! \\
 &= N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{y} \quad \delta \ln W &= \delta (N \ln N) - \delta \sum_i N_i \ln N_i \\
 &= -\sum_i \delta (N_i \ln N_i) \\
 &= -\sum_i \ln N_i \delta N_i - \sum_i N_i \delta \ln N_i \\
 &= -\sum_i \ln N_i \delta N_i - \sum_i N_i \frac{\delta N_i}{N_i}
 \end{aligned}$$

Como  $\sum_i \delta N_i = 0$ , la ecuación  $\delta \ln W = 0$  se reduce a

$$\sum_i \ln N_i \delta N_i = 0 \quad (2.3.4)$$

Lo que junto con las condiciones (2.3.2) y (2.3.3),

$$\sum_i \delta N_i = 0 \quad (2.2.3)$$

$$\sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (2.2.2)$$

resuelven el problema.

Aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange a este problema de encontrar el valor máximo sujeto a condiciones, multiplicamos la ecuación (2.2.3) por una constante  $\alpha$ , la ecuación (2.2.2) por una constante  $\beta$  y luego sumamos miembro a miembro las tres ecuaciones involucradas, obteniéndose:

$$\sum_i (\ln N_i^\circ + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta N_i = 0$$

Como ahora los  $\delta N_i$  son independientes, debe cumplirse que

$$\ln N_i^\circ + \alpha + \beta \epsilon_i = 0, \quad \forall i$$

esto es,  $N_i^\circ = A e^{-\beta \epsilon_i}$  con  $A = e^{-\alpha}$

Para determinar  $A$ , sumamos sobre todas las energías, lo que involucra a todas las partículas :

$$\sum_i N_1^\circ = A \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \rightarrow A = \frac{N}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

Luego,

$$N_1^\circ = N \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_i e^{-\beta \epsilon_i}}$$

Se define la suma de estados o función de partición  $Z$  por partícula a

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.3.5)$$

con lo que, finalmente, la distribución más probable toma la forma :

$$N_1^\circ = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (2.3.6)$$

donde las  $\epsilon_i$  son las energías accesibles a cada partícula del sistema. La distribución (2.3.6) es la distribución clásica de Maxwell – Boltzmann.

Puesta en la forma  $\frac{N_1^\circ}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z}$

se interpreta como la probabilidad de que una partícula tenga la energía  $\epsilon_i$ .

## 2.4 Energía del sistema.

$$\begin{aligned} U &= \sum_i N_1^\circ \epsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \\ &= \frac{N}{Z} \sum_i - \frac{\partial}{\partial \beta} e^{-\beta \epsilon_i} \\ &= - \frac{N}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} \end{aligned}$$

o, finalmente, de la definición de derivada logarítmica :

$$U = -N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.4.1)$$

La energía media por partícula puede expresarse de inmediato como:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{U}{N} = - \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \quad (2.4.2)$$

## 2.5 Entropía y probabilidad.

Consideremos un mol de gas ideal en una cámara de volumen  $v_B$ . En su interior hay entonces el número de Avogadro de partículas, esto es,  $N_0$ . A continuación, mediante una división imaginaria, consideremos un volumen  $v_A < v_B$ . Entonces, la probabilidad de que una partícula se encuentre en un cierto instante en cualquier punto del volumen  $v_A$  es

$$w_A = \frac{v_A}{v_B}$$

y la probabilidad de que las  $N_0$  partículas se encuentren simultáneamente en  $v_A$  es, tratándose de sucesos independientes,

$v_A$

$N_0$

$v_B$

$$W_A = \left(\frac{v_A}{v_B}\right)^{N_0} \quad (2.5.1)$$

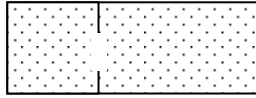
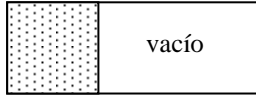
Para el caso en que  $v_A = v_B$ ,  $W_B = \left(\frac{v_B}{v_B}\right)^{N_0} = 1$

Hagamos una estimación de esta probabilidad para el caso en que se tuvieran sólo 20 partículas y con  $v_A = \frac{1}{2} v_B$ :

$$\text{Así, } W_A = \left(\frac{1}{2}\right)^{20} \approx 10^{-6}$$

La probabilidad de que las veinte partículas se encontraran simultáneamente en una mitad del recipiente es igual a un millonésimo. Podemos imaginar entonces que esta misma probabilidad para  $N_0 = 6 \times 10^{23}$  partículas es simplemente nula.

Imaginemos ahora la situación inversa: un tabique real que define un volumen  $v_A$ . El mol de gas ideal se encuentra ahora confinado en la región  $v_A$  de la cámara, mientras el resto de ésta está vacío. Al quitar el tabique,



se desprende del análisis anterior que el estado en que queda el gas es de una probabilidad extraordinariamente pequeña. El sistema evoluciona entonces, naturalmente hacia un estado de mayor probabilidad, hasta distribuirse uniformemente en el volumen total  $v_B$ , con probabilidad  $W_B = 1$ .

Tenemos así que:

$$\frac{W_A}{W_B} = \left(\frac{v_A}{v_B}\right)^{N_0} \quad \vee \quad \frac{W_B}{W_A} = \left(\frac{v_B}{v_A}\right)^{N_0} \quad (2.5.2)$$

Si el gas es un gas ideal y el recipiente se encuentra adiabáticamente aislado del exterior, sabemos que su temperatura no varía en esta expansión y que su entropía aumenta. Así,

$$s_A = c_v \ln T + R \ln v_A + cte. \quad \text{entropía inicial}$$

$$s_B = c_v \ln T + R \ln v_B + cte. \quad \text{entropía final}$$

La variación de entropía en el proceso es entonces:

$$s_B - s_A = R \ln \frac{v_B}{v_A} \quad (2.5.3)$$

$$\text{De (2.5.2),} \quad \ln \frac{v_B}{v_A} = \frac{1}{N_0} \ln \frac{W_B}{W_A} \quad (2.5.4)$$

Reemplazando en (2.5.3), se encuentra:

$$s_B - s_A = \frac{R}{N_0} \ln W_B - \frac{R}{N_0} \ln W_A$$

$$\text{de donde se concluye que} \quad s = \frac{R}{N_0} \ln W,$$

relación entre la entropía de un estado de este gas y su probabilidad, relación que Boltzmann postula como válida para todo sistema.

Finalmente, con  $\frac{R}{N_0} = k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  (constante de Boltzmann), se

tiene :

$$S = k \ln W \quad (2.5.5)$$

## 2.6 Determinación de la constante $\beta$ .

De la relación (2.2.1):  $W = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$  y con la aproximación de Stirling, se

obtiene:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \sum_i \ln N_i! \\ &= N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln \left( \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \right) \\ &= N \ln N - N \ln N + N \ln Z + \beta \sum_i \epsilon_i N_i \\ &= N \ln Z + \beta U \end{aligned}$$

De este modo se encuentra para la entropía  $S$ :

$$S = N k \ln Z + k \beta U \quad (2.6.1)$$

Por otra parte, en termodinámica, se tiene la relación fundamental

$$dU = T dS + P dV$$

o 
$$dS = \frac{1}{T} dU - \frac{P}{T} dV$$

Además, considerado  $S$  como función de las variables independientes  $U$  y  $V$ , esto es,  $S(U, V)$ , su diferencial total es

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U dV$$

Comparando los coeficientes de  $dU$  en ambas expresiones se encuentra que

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad (2.6.2)$$

Podemos entonces derivar parcialmente la ecuación (2.6.1) con respecto a  $U$  e igualarla posteriormente a  $\frac{1}{T}$ , según (2.6.2).



$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V &= N k \frac{\partial \ln Z}{\partial U} + k U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \beta \\
 &= k N \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial U} + k U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \beta \\
 &= -k U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k U \frac{\partial \beta}{\partial U} + k \beta \\
 &= k \beta
 \end{aligned}$$

Luego, de (2.6.2) y (2.6.3) :

$$k \beta = \frac{1}{T}$$

O sea, 
$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (2.6.4)$$

## 2.7 Variables de estado expresadas en términos de $Z$ .

De (2.6.4) se obtiene que  $\frac{\partial}{\partial \beta} = -k T^2 \frac{\partial}{\partial T}$

lo que permite escribir para la energía  $U$ , de (2.4.1) :

$$U = N k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (2.7.1)$$

Además, de (2.6.1) y (2.6.4) :

$$S = N k \ln Z + \frac{U}{T} \quad (2.7.2)$$

Al multiplicar (2.7.2) por  $T$  y formando de allí  $U - T S = A$  (f. De Helmholtz)

$$A = -N k T \ln Z \quad (2.7.3)$$

La presión  $P$ , de  $P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$ , se convierte en

$$P = N k T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial v}\right)_T \quad (2.7.4)$$

De (2.7.1) y (2.7.4) se obtiene  $H = U + P V$  :

$$H = N k T \left[ T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_V + V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right] \quad (2.7.5)$$

Finalmente, de  $G = A + PV$ , con (2.7.3) y (2.7.4) :

$$G = -NkT \left[ \ln Z - V \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_T \right] \quad (2.7.6)$$

que es la función energía libre de Gibbs.

## 2.8 Gas ideal monoatómico.

Un gas ideal monoatómico resulta ser el sistema más indicado para ilustrar la aplicación de la termodinámica estadística clásica a un sistema concreto. Desde un punto de vista estrictamente clásico, se trata de un sistema de  $N$  partículas idénticas, de masa  $m$ , cuyas interacciones se reducen a choques elásticos donde no hay disipación de energía. El gas se encuentra confinado en un espacio de volumen  $V$ , a la temperatura  $T$  constante.

Los estados en que se puede encontrar una partícula cualquiera de este gas durante su movimiento quedan determinados por los valores de su posición  $\vec{r}$  y de su momentum lineal  $\vec{p} = m\vec{v}$ , mientras que su energía es

exclusivamente energía cinética de translación  $\epsilon = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$ .

Para este sistema se define un espacio ad-hoc de seis dimensiones:  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , conocido como espacio de fase  $\mu$ , donde el estado de cada partícula en un instante dado queda representado por un punto correspondiente. Cuando el sistema evoluciona en el tiempo, los puntos representativos se desplazan en el espacio  $\mu$ .

Consideremos a continuación una división del espacio de fase en celdas iguales, de una extensión  $\Delta$  tal que las partículas cuyos puntos representativos se encuentran en un determinado instante dentro de una misma celda, tengan apreciablemente igual energía.

La distribución de los  $N$  puntos en estas celdas, a cada una de las cuales corresponde una cierta energía particular, cuando el gas se encuentra en equilibrio, está dada por la ecuación (2.3.6), esto es,

$$N_i^{\circ} = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i / kT}$$

La densidad de puntos en la celda de orden  $i$  es  $\rho_i = \frac{N_i^{\circ}}{\Delta}$  constante en el tiempo, en el equilibrio.

El cálculo de la función de partición para el sistema que estamos considerando requiere convertir las sumatorias en integrales. Para esto adoptamos una nueva subdivisión en celdas de extensión  $d\tau = dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z$ , llamando  $d^6 N(\vec{r}, \vec{p})$  al número de puntos representativos en el interior de la celda ubicada en la posición  $(\vec{r}, \vec{p})$ .

Para la posición coincidente con la celda de orden  $i$  se tiene entonces que

$$\frac{d^6 N}{d\tau} = \frac{N_i^{\circ}}{\Delta} = \rho$$

de donde obtenemos :  $d^6 N(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{N_i^{\circ}}{\Delta} d\tau$

$$\text{o sea,} \quad d^6 N(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{N}{Z\Delta} e^{-\beta \epsilon(\vec{r}, \vec{p})} d\tau \quad (2.8.1)$$

Integrando luego sobre todo el espacio de fase, lo que implica integrar sobre las seis variables  $x, y, z, p_x, p_y, p_z$ , lo que involucra a todas las partículas, se tiene :

$$\int d^6 N(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{N}{Z\Delta} \int e^{-\beta \epsilon(\vec{r}, \vec{p})} d\tau$$

Pero  $\int d^6 N = N$ , lo que da para  $Z$  :

$$Z = \frac{1}{\Delta} \int e^{-\beta \epsilon} d\tau \quad (2.8.2)$$

La expresión (2.8.2) corresponde a una forma abreviada de escribir:

$$Z = \frac{1}{\Delta} \iiint e^{-\beta \epsilon} dx \, dy \, dz \, dp_x \, dp_y \, dp_z$$

De (2.8.1) y (2.8.2) se obtiene finalmente la densidad de probabilidad:

$$\frac{d^6 N}{N} = \frac{e^{-\beta \epsilon} d\tau}{\int e^{-\beta \epsilon} d\tau} \quad (2.8.3)$$

En nuestro caso del gas ideal, despreciando la energía potencial de las moléculas frente a las energías cinéticas:

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad \text{y} \quad \text{con} \quad \beta = \frac{1}{kT}$$

luego,

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{\Delta} \iiint \dots \int e^{-\frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2mkT}} dx dy dz dp_x dp_y dp_z \\ &= \frac{1}{\Delta} \iiint_{(v)} dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z \end{aligned}$$

Ahora bien, la integral sobre el espacio físico se hace sobre el volumen ocupado por el gas, esto es,

$$\iiint_{(v)} dx dy dz = V$$

Además, tenemos la integral tipo  $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

Con lo que finalmente se encuentra que

$$Z = \frac{V}{\Delta} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (2.8.4)$$

que es la función de partición por partícula correspondiente a un gas ideal monoatómico.

Energía interna del gas ideal monoatómico.

$$\text{De } U = N k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z$$

$$\begin{aligned} &= N k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left[ \ln \frac{V}{\Delta} (2\pi m k)^{3/2} + \frac{3}{2} \ln T \right] \\ &= N k T^2 \cdot \frac{3}{2} \frac{1}{T} \end{aligned}$$

$$\text{Luego, } U = \frac{3}{2} N k T \quad (2.8.5)$$

O también, con  $k = \frac{R}{N_0}$  y  $\frac{N}{N_0} = n = n^\circ$  de moles,

$$U = \frac{3}{2} n R T \quad (2.8.6)$$

Para un mol de gas ideal monoatómico,  $u = \frac{3}{2} R T$  y la capacidad calórica molar correspondiente se obtiene de

$$c_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R \quad (2.8.7)$$

valor que está en pleno acuerdo con los valores experimentales obtenidos para los gases inertes *He*, *Ne*, *Ar*, *Kr* y *Xe* y para los vapores metálicos de *Na*, *K* y *Hg*.

Entropía de un gas ideal.

$$\text{De } S = N k \ln Z + \frac{U}{T}$$

$$= N k \left[ \ln V + \ln T^{3/2} + \ln \frac{(2 \pi m k)^{3/2}}{\Delta} + \frac{3}{2} \right]$$

$$\text{Como } \frac{3}{2} \equiv \ln e^{3/2},$$

$$S = N k \left[ \ln V + \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{(2 \pi m k)^{3/2} \cdot e^{3/2}}{\Delta} \right]. \quad (2.8.8)$$

Esta última ecuación puede llevarse a la forma

$$S = \frac{3}{2} n R \ln T + n R \ln V + S_0 \quad (2.8.9)$$

donde la constante  $S_0 = N k \ln \frac{(2 \pi m k e)^{3/2}}{\Delta}$  y  $n = \frac{N}{N_0}$  = número de moles.

Energía libre de Helmholtz

$$\text{De } A = -N k T \ln Z$$

$$= - N k T \left[ \ln V + \ln T^{3/2} + \ln \frac{(2 \pi m k)^{3/2}}{\Delta} \right]$$

Ecuación de estado del gas ideal monoatómico

$$\text{De } P = - \left( \frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = \frac{N k T}{V} \quad (2.8.10)$$

Se obtiene:

$$PV = N k T \quad \text{o} \quad PV = n R T \quad (2.8.11)$$

## 2.9 Distribución de velocidades

De la expresión de la densidad de probabilidad  $\frac{d^6 N}{N} = \frac{e^{-\epsilon/kT} d\tau}{\int e^{-\epsilon/kT} d\tau}$

Podemos deducir la distribución de velocidades de las partículas de un gas monoatómico ideal:

$$\frac{d^6 N}{N} = \frac{dx dy dz e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp_x dp_y dp_z}{\iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_x^2}{2mkT}} dp_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_y^2}{2mkT}} dp_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{p_z^2}{2mkT}} dp_z}$$

Integrando sobre las variables del espacio físico y recordando que las integrales del denominador tienen el valor común  $(2\pi m k T)^{1/2}$ , la ecuación anterior toma la forma:

$$\frac{d^3 N}{N} = \frac{1}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{m v^2}{2kT}} m^3 dv_x dv_y dv_z \quad (2.9.1)$$

Haciendo un cambio de variables, de coordenadas cartesianas a esféricas: en el espacio de momentos:

$$dv_x dv_y dv_z = J \left( \frac{v_x, v_y, v_z}{v, \theta, \phi} \right) dv d\theta d\phi, \text{ donde } J \text{ es el jacobiano:}$$

$$= v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$$

Luego,

$$\frac{d^3 N}{N} = \frac{m^3}{(2\pi m k T)^{3/2}} e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} v^2 dv \sin\theta d\theta d\phi$$

Si integramos sobre las variables  $\theta$  y  $\phi$  entre los límites  $\theta, \pi$  y  $0, 2\pi$ , respectivamente,

$$\int_0^\pi \sin\theta d\theta = 2 \quad \text{y} \quad \int_0^{2\pi} d\phi = 2\pi$$

se obtiene

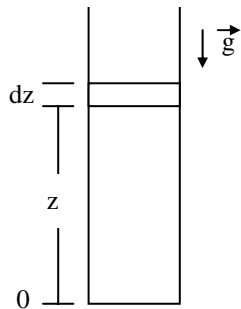
$$dN(v) = 4\pi N \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} dv \quad (2.9.2)$$

Si dividimos la ecuación por el volumen  $v$  se obtiene

$$dn(v) = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi k T}\right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{m v^2}{2 k T}} dv \quad (2.9.3)$$

donde  $n$  es la densidad de partículas y  $dn(v)$  el número medio de partículas por unidad de volumen con velocidades entre  $v$  y  $v + dv$ .

## 2.10 Gas ideal en un campo de gravedad constante.



Estamos interesados en determinar la distribución de partículas en la dirección vertical. Debido a que se trata de una columna cuya altura es apreciable no podemos ignorar la contribución de la energía potencial  $m g z$  a la energía total. Así,

$$\epsilon = m g z + \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} \quad (2.10.1)$$

La probabilidad de que una partícula se encuentre entre  $z$  y  $z + dz$  se obtiene de la expresión de la densidad de probabilidad, integrando sobre todas las variables excepto la variable de interés, es decir,  $z$ .

Así, de

$$\frac{d^6 N}{N} = \frac{dx dy e^{-\frac{m g z}{k T}} dz e^{-\frac{p_x^2}{2 m k T}} dp_x \cdot e^{-\frac{p_y^2}{2 m k T}} dp_y \cdot e^{-\frac{p_z^2}{2 m k T}} dp_z}{\iint dx dy \int_0^\infty e^{-\frac{m g Z}{k T}} dz \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{p_x^2}{2 m k T}} dp_x \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{p_y^2}{2 m k T}} dp_y \int_{-\infty}^\infty e^{-\frac{p_z^2}{2 m k T}} dp_z}.$$

Integrando sobre  $x, y, p_x, p_z$ , se cancelan diversos términos, quedando:

$$dN(z) = N \frac{e^{-\frac{m g z}{k T}} dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{m g Z}{k T}} dz}$$

Pero,  $\int_0^\infty e^{-\frac{m g z}{k T}} dz = -\frac{kT}{mg} \left[ e^{-\frac{m g z}{k T}} \right]_0^\infty = \frac{kT}{mg}$

Luego, finalmente,

$$dN(z) = N \frac{mg}{kT} e^{-\frac{mgz}{kT}} dz. \quad (2.10.2)$$

## 2.11 Correcciones a la estadística de Maxwell – Boltzmann.

Consideremos dos masas iguales de un mismo gas ideal monoatómico, en idénticas condiciones, uno a cada lado del tabique central de la doble cámara de la figura: igual número  $N$  de moléculas; igual volumen  $v$ ; igual temperatura  $T$  e igual presión  $P$ .

De (2.8.8),  $S = N k \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + S_0 \right)$  es la entropía de cada masa de gas por separado.

En esta forma, basándonos en la aditividad de la entropía, podemos escribir la entropía total del sistema constituido por los dos gases:

$$S_T = 2S = 2 \cdot N k \left( \ln V + \frac{3}{2} \ln T + S_0 \right) \quad (2.11.1)$$

Si retiramos el tabique los gases se mezclan, pero macroscópicamente no cambian ni la presión del gas ni su temperatura: ahora se tiene  $2N$  moléculas ocupando un volumen  $2V$ , a la presión  $P$  y temperatura  $T$ .

La entropía de la mezcla, de acuerdo a (2.8.8) será:



$$S'_T = (2N) \cdot k \left[ \ln 2V + \frac{3}{2} \ln T + S_0 \right] \quad (2.11.2)$$

Se observa que ha habido una variación de entropía

$$\Delta S = S'_T - S_T = 2Nk \ln 2 \quad (2.11.3)$$

Si se trata de gases diferentes se comprendería la existencia de un término de mezcla, pero tratándose de gases idénticos ¿por qué habría de variar la entropía por el hecho de sacar o volver a poner el tabique? En efecto, las ecuaciones (2.11.1) y (2.11.2) muestran que la entropía total crece al sacar el tabique y decrece al volver a ponerlo. Este hecho se conoce como la paradoja de Gibbs.

**Degeneración de la energía.** En un intento por resolver esta paradoja se apeló al conocimiento de ejemplos de sistemas dinámicos que presentan estados diferentes de igual energía. Se intentó entonces un refinamiento de nuestro modelo clásico introduciendo esa idea, suponiendo la existencia de  $g_i$  estados diferentes pero de igual energía  $\epsilon_i$  accesibles a una partícula cualquiera del sistema. Se acostumbra a denominar a esta multiplicidad  $g_i$  como “grado de degeneración” de esa energía.

Esto nos obliga a replantear la manera de contar el número de microestados que corresponden a un mismo macroestado caracterizado por los números de ocupación  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$ . Puesto que de acuerdo a lo dicho habría  $g_i$  estados diferentes con la energía  $\epsilon_i$ , cada uno de los  $N_i$  partículas con igual energía  $\epsilon_i$  podría encontrarse en uno cualquiera de los  $g_i$  estados que tienen esa energía, es decir, pueden distribuirse de  $g_i$  maneras. De este modo, el número total de maneras en que pueden distribuirse las  $N_i$  partículas en los  $g_i$  estados de energías  $\epsilon_i$  es:

$$g_i \cdot g_i \cdot g_i \dots g_i = g_i^{N_i} \quad (2.11.4)$$

Ahora bien, para el macroestado descrito por el conjunto de números  $N_1, N_2, \dots, N_i, \dots$  el número de posibilidades es

$$g_1^{N_1} \cdot g_2^{N_2} \dots g_i^{N_i} \dots = \prod_i g_i^{N_i} \quad (2.11.5)$$

Luego, como el número de maneras distintas de distribuir  $N$  partículas entre las energías accesibles  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$  de partículas distinguibles es  $N! / \prod_i N_i!$ , resulta finalmente que el número total de microestados correspondientes a un determinado macroestado es igual al producto

$$W = \frac{N!}{\pi_i N_i!} \cdot \pi_i g_i^{N_i}$$

o sea, 
$$W = N! \pi_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (2.11.6)$$

Procediendo a determinar nuevamente el  $W$  máximo sujeto a las condiciones  $N = \text{cte.}$ , y  $U = \text{cte.}$ , se encuentra que

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (2.11.7)$$

y 
$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (2.11.8)$$

que corresponde a la distribución general de Maxwell – Boltzmann. Para el caso de un gas ideal monoatómico, la nueva distribución corregida conduce, en la forma descrita anteriormente, a una función de partición

$$Z = \frac{V}{\delta} (2\pi m k T)^{3/2} \quad (2.11.9)$$

y la expresión para la entropía no se ve alterada, subsistiendo la paradoja. En este caso,  $\delta$  corresponde al límite de discernibilidad de las coordenadas en el espacio de fase.

**Indistinguibilidad.** En una primera aproximación y como una manera de contar el número de microestados que corresponden a un cierto macroestado de un sistema se adoptó arbitrariamente la distinguibilidad de partículas idénticas. Ahora bien, en el caso de las partículas de un cristal y desde un punto estrictamente clásico, dado que estas partículas se encuentran localizadas en la red cristalina, esta suposición no parece objetable. Sin embargo, en el caso de un gas, la distinguibilidad se torna indefendible.

Supongamos entonces en lo que sigue que las partículas idénticas de un sistema sean indistinguibles, lo que trae de inmediato como consecuencia que las permutaciones entre estados de distintas energías no constituyen microestados diferentes. Esto nos lleva a dividir el segundo miembro de la ecuación (2.11.6) por  $N!$ , quedando el nuevo número de microestados como

$$W = \pi_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!} \quad (2.11.10)$$

que corresponde a su probabilidad termodinámica.

A partir de esto, en la forma usual, se obtiene para el estado de equilibrio la distribución más probable

$$N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (2.11.11)$$

donde la función de partición  $Z$  es

$$Z = \sum_i g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (2.11.12)$$

expresiones idénticas a las obtenidas anteriormente. Pero esta vez se encuentra una novedad en el caso exclusivo de la entropía: de  $S = k \ln W$  se obtiene que

$$S = N k \ln Z + \frac{U}{T} - k \ln N! \quad (2.11.13)$$

donde hay un término extra respecto de la (2.7.2), el término  $-k \ln N!$

Aplicando la aproximación de Stirling se tiene:

$$\begin{aligned} S &= N k \ln Z - N k \ln N + N k + \frac{U}{T} \\ &= N k \ln Z - N k \ln N + N k \ln e + \frac{U}{T} \end{aligned} \quad (2.11.14)$$

Aplicando este resultado a un gas ideal, donde  $Z = \frac{V}{\delta} (2\pi m kT)^{3/2}$  y

$U = \frac{3}{2} N k T$ , igual que antes, se obtiene esta vez para su entropía,

$$S = N k \ln V + N k \ln T^{3/2} + N k \ln \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{\delta} - N k \ln N + N k \ln e + \frac{3}{2} N k$$

Poniendo  $\frac{3}{2} N k = N k \ln e^{3/2}$  se tiene, ordenando:

$$S = N k \ln \left[ \left( \frac{V}{N} \right) T^{3/2} \frac{(2\pi m k)^{3/2} e^{5/2}}{\delta} \right] \quad (2.11.15)$$

conocida como ecuación de SACKUR-TETRODE.

Escribiéndola como

$$S = Nk \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + S_0 \right]$$

y aplicándola a la situación planteada en la paradoja de Gibbs :

$$\begin{aligned} \text{a) con el tabique puesto : } S_T = 2S &= 2 N k \left[ \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} \ln T + S_0 \right] \\ \text{b) sin el tabique : } S'_T &= (2N) \cdot k \left[ \ln \frac{2V}{2N} + \frac{3}{2} \ln T + S_0 \right] \end{aligned}$$

valores que ahora resultan idénticos, quedando resuelta la paradoja

## 2.12 Principio de equipartición de la energía.

Supongamos un sistema cuya energía  $\epsilon$  sea una suma de funciones cuadráticas de las variables  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_i, \dots, \xi_n$ , con  $-\infty < \xi_i < \infty$ .

$$\epsilon = \sum_i a_i \xi_i^2$$

El valor medio de  $\epsilon_i = a_i \xi_i^2$  se calcula de

$$\langle \epsilon_i \rangle = \int \epsilon_i \frac{d^n N}{N}$$

donde la integral se extiende a todas las variables  $\xi_i$  :

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_1} d\xi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} d\xi_n}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_1} d\xi_1 \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i \dots \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} d\xi_n}.$$

Se observa que se cancelan las integrales del numerador y denominador de todas las variables excepto las correspondientes a  $\xi_i$ , quedando:

$$\langle \epsilon_i \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i} = \frac{-\frac{\partial}{\partial \beta} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta \epsilon_i} d\xi_i$$

o sea,

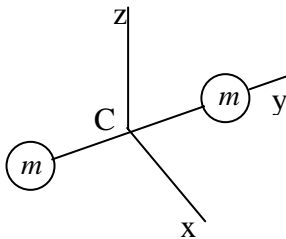
$$\begin{aligned}
 \langle \epsilon_i \rangle &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta a_i \xi_i^2} d \xi_i \\
 &= - \frac{\partial}{\partial \beta} \text{Ln} \left( \frac{\pi}{\beta a_i} \right)^{1/2} \\
 &= - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \left[ \text{Ln} \pi - \text{Ln} \beta \right] \\
 &= - \frac{1}{2} \frac{\partial \text{Ln} \beta}{\partial \beta} \\
 &= - \frac{1}{2 \beta} \\
 \text{o} \quad \langle \epsilon_i \rangle &= \frac{1}{2} kT \quad (2.12.1)
 \end{aligned}$$

**Principio de la equipartición de la energía:** “En un sistema en equilibrio térmico a la temperatura  $T$ , toda componente de la energía que sea una forma cuadrática de una coordenada de posición o de momento, contribuye con  $\frac{1}{2}kT$  a la energía media del sistema”.

Gases ideales biatómicos y poliatómicos.

Para el análisis de moléculas más complejas se debería emplear el método de Gibbs o el de Darwin – Fowler, sin embargo es posible intentarlo valiéndonos del principio de equipartición de la energía.

Con el objeto adoptamos para un gas ideal biatómico un modelo que considera a la molécula biatómica como un par de masas puntuales unidas por un vínculo rígido ideal de masa despreciable.



De acuerdo a esto, su energía  $\epsilon$  será igual a la energía cinética de translación de su centro de masa más la energía cinética de rotación de la molécula relativa al centro de masa  $C$ .

$$\text{Así,} \quad \epsilon = \frac{p_x^2}{2(2m)} + \frac{p_y^2}{2(2m)} + \frac{p_z^2}{2(2m)} + \frac{1}{2} I_{xx} \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_{zz} \omega_z^2$$

Hay cinco términos cuadráticos que contribuyen a la energía media con  $kT/2$  cada uno, de modo que:

$$\langle \epsilon \rangle = 5 \cdot \frac{1}{2} k T$$

Para un mol de este gas,  $u = N_0 \cdot \frac{5}{2} k T$

$$= \frac{5}{2} R T \quad (2.12.2)$$

Luego, su capacidad calórica molar es  $C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{5}{2} R$

Si se afina el modelo reemplazando el vínculo rígido por un resorte de constante  $k$ , se agregan dos nuevos términos cuadráticos que contribuyen a la energía  $\epsilon$ , la energía cinética de oscilación de los átomos según la línea que los une y la energía potencial elástica, totalizando siete términos cuadráticos. Esto conduce a un valor de la energía media

$$\langle \epsilon \rangle = 7 \cdot \frac{1}{2} k T \rightarrow u = N_0 \cdot \frac{7}{2} k T = \frac{7}{2} R T$$

y por ende a  $C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{7}{2} R. \quad (2.12.3)$

Se observan ciertas discrepancias con los valores experimentales en ciertos gases biatómicos, dependiendo esto, además, de la temperatura. Este enfoque resulta ser una cruda aproximación a la determinación de las capacidades calóricas molares de estos gases.

### 2.13 Cuantización de la estadística de Maxwell – Boltzmann.

Se ha presentado hasta aquí la estadística clásica de Maxwell – Boltzmann con algunos refinamientos para hacerla extensiva a sistemas de partículas no localizadas como las de un gas ideal monoatómico. A continuación se reformulará esta estadística introduciendo algunos resultados básicos de la mecánica cuántica.

De ésta derivan naturalmente tres hechos fundamentales:

- i) Indistinguibilidad de las partículas
- ii) Espectros discretos de energías accesibles a dichas partículas.
- iii) Degeneración de estados (multiplicidad de estados de igual energía).

En el caso de partículas semi libres, sus energías accesibles son las de una partícula en una caja. De acuerdo a la ecuación de Schrödinger

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi(\vec{r}) + (V - E) \psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.13.1)$$

con  $V = 0$  en la región correspondiente a la caja, las energías accesibles, considerando una caja cúbica de aristas  $L$ , están dadas por

$$\epsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (2.13.2)$$

donde  $n_x, n_y$  y  $n_z$  son los números cuánticos asociados, que pueden tomar independientemente los valores enteros 1, 2, 3, ....

$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$  es la constante universal conocida como constante de Planck. A menudo se encuentra la constante

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

Siempre que la interacción entre partículas sea débil o nula, cada partícula tiene su propio conjunto de estados accesibles y si las partículas son idénticas, todas ellas tendrán disponible para ocupar un idéntico conjunto de estados.

Se acostumbra a rotular los estados accesibles mediante los valores de los números cuánticos  $n_x, n_y, n_z$  que los caracterizan. Además, de la ecuación (2.13.2) se observa que a cada estado le corresponde una determinada energía y que hay estados diferentes con igual energía.

La energía más baja posible para una partícula monoatómica es la que corresponde a los números cuánticos  $n_x = 1, n_y = 1$  y  $n_z = 1$ :

$$\epsilon_{111} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} (1^2 + 1^2 + 1^2) = 3 \epsilon_0$$

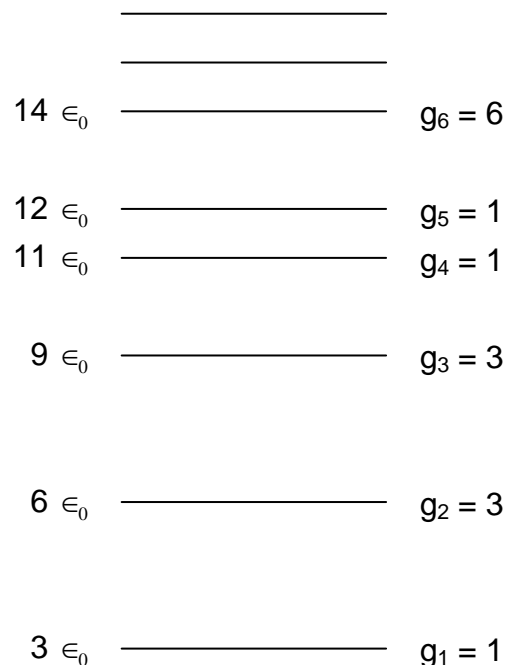
$$\text{donde } \epsilon_0 = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (2.13.3)$$

Se constata que hay un solo estado con esa energía, que queda rotulado como (1, 1, 1). La multiplicidad  $g$  de estados en este caso es entonces igual a  $g = 1$ .

En el cuadro siguiente se ordenan los estados de energías más bajas y el número  $g_i$  de estados de igual energía:

Estados	$\epsilon_i$	$g_i$
(1, 1, 1)	$3\epsilon_0$	1
(2, 1, 1) (1, 2, 1) (1, 1, 2)	$6\epsilon_0$	3
(2, 2, 1) (2, 1, 2) (1, 2, 2)	$9\epsilon_0$	3
(3, 1, 1) (1, 3, 1) (1, 1, 3)	$11\epsilon_0$	3
(2, 2, 2)	$12\epsilon_0$	1
(1, 2, 3) (3, 1, 2) (2, 3, 1) (1, 3, 2) (3, 2, 1) (2, 1, 3)	$14\epsilon_0$	6

Se acostumbra a hablar de “niveles de energía” al referirse a los valores de las energías del espectro discreto, ordenadas en un esquema ascendente tipo escalera como el indicado en la figura siguiente:





$3 \epsilon_0$  es la energía del estado fundamental

A continuación investigaremos el espaciamiento de niveles de energía. Tomemos, por ejemplo, el que corresponde a los dos primeros niveles del espectro:

$$\Delta \epsilon = \epsilon_2 - \epsilon_1 = 6\epsilon_0 - 3\epsilon_0 = 3\epsilon_0$$

Para formarnos una idea de los órdenes de magnitud involucrados, nos valdremos de un átomo de helio (gas monoatómico), en una caja cúbica de arista  $L = 1 \text{ cm}$ :

$$m = 5 \cdot 10^{-26} \text{ kg} \quad ; \quad L = 0,01 \text{ m} \quad ; \quad \hbar = 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_0 &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} = \frac{\pi^2 \cdot (1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J s})^2}{2 \cdot (5 \cdot 10^{-26} \text{ kg}) \cdot (0,01 \text{ m})^2} \\ &= 1,1 \cdot 10^{-38} \text{ J} \end{aligned}$$

de modo que  $\Delta \epsilon = 3 \epsilon_0 = 3,3 \cdot 10^{-38} \text{ J}$

Esta diferencia será tanto menor cuanto mayores sean las dimensiones de la caja, ya que  $L^2$  está en el denominador de (2.13.3).

Tomando como comparación la energía térmica correspondiente a un átomo de helio a la temperatura de  $27^\circ\text{C}$ :

$$\begin{aligned} \langle \epsilon \rangle &= \frac{3}{2} kT \\ &= \frac{3}{2} (1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J / K}) \cdot 300 \text{ K} \\ &= 6,21 \cdot 10^{-21} \text{ J} \end{aligned}$$

Se puede observar que  $\Delta \epsilon \ll \frac{3}{2} kT$

ya que en este caso típico alcanza a los diecisiete órdenes de magnitud!!

Este hecho pone en evidencia que el efecto cuántico, en lo que a energías de translación se refiere, es insignificante, lo que explica los buenos resultados de la aproximación clásica.

En el marco de las condiciones anteriores introduciremos el concepto de “densidad de estados  $g(\epsilon)$ ” o número de estados por unidad de intervalo de

energía a una energía  $\epsilon$  dada. De este modo, el número de estados existentes en el intervalo  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$  será igual a  $g(\epsilon)d\epsilon$ .

Sea  $\Phi(\epsilon)$  el número de estados con energías menores o iguales a un cierto valor  $\epsilon$ . Desarrollando  $\Phi(\epsilon)$  en serie de Taylor en torno a  $\epsilon$  y conservando sólo los términos de primer orden :

$$\Phi(\epsilon + d\epsilon) = \Phi(\epsilon) + \frac{d\Phi(\epsilon)}{d\epsilon} d\epsilon + \dots$$

de modo que

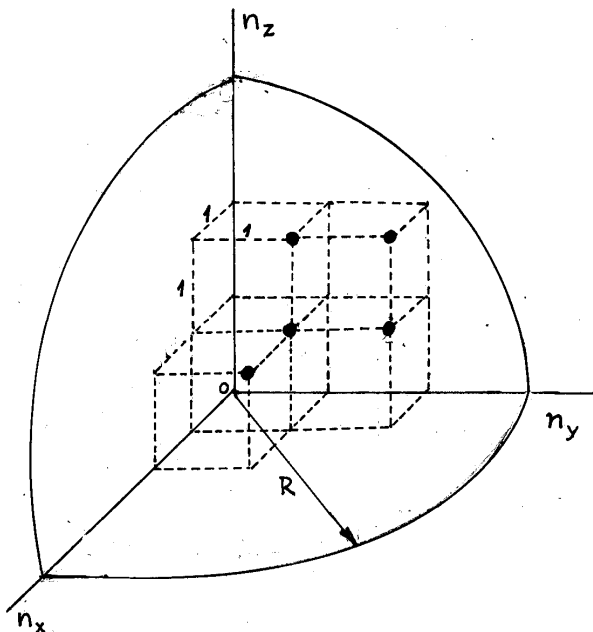
$$\frac{\Phi(\epsilon + d\epsilon) - \Phi(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{d\Phi(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (2.13.4)$$

Pero, de la definición de  $g(\epsilon)$ , se tiene que

$$\frac{\Phi(\epsilon + d\epsilon) - \Phi(\epsilon)}{d\epsilon} = g(\epsilon)$$

luego,  $g(\epsilon) = \frac{d\Phi(\epsilon)}{d\epsilon} \quad (2.13.5)$

Se desprende de (2.13.5) que para calcular  $g(\epsilon)$  debemos contar el número de estados  $\Phi(\epsilon)$



Recordando que los distintos estados accesibles a una partícula en una caja están caracterizados por los valores enteros positivos que pueden tomar los números cuánticos  $n_x, n_y$  y  $n_z$ , surge la posibilidad de representar dichos estados por puntos que tengan como coordenadas estos valores en el octante corresponde a ejes ortogonales  $n_x, n_y, n_z$ .

En esta representación el cuadrado de la distancia de uno cualquiera de estos puntos al origen es igual a la suma de los cuadrados de sus coordenadas, esto es,

$$R^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \quad (2.13.6)$$

Reescribiendo entonces la ecuación (2.13.2) como

$$\epsilon = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \cdot R^2$$

se obtiene 
$$R^2 = \frac{2mL^2}{\pi^2 \hbar^2} \epsilon \quad (2.13.7)$$

quedando así de manifiesto que  $R^2$  es proporcional a la energía  $\epsilon$  del estado representado por dicho punto.

Ahora bien, el número de puntos contenidos en el octante de la esfera de radio  $R$  definida por (2.13.6) corresponde al número de estados con energías menores o a lo sumo iguales que la energía  $\epsilon$  asociada al valor de  $R$ . Para obtener dicho número, que corresponde a  $\Phi(\epsilon)$ , basta considerar que asociada a cada punto representativo de un estado hay una celda cúbica de volumen  $1^3 = 1$ , como puede apreciarse del examen de la figura anterior. Esto significa que hay un punto por unidad de volumen lo que conduce finalmente a que el número de puntos en el octante de esfera de radio  $R$  sea numéricamente igual al volumen de dicho octante.

De esta forma,

$$\Phi(\epsilon) = \frac{1}{8} \cdot \frac{4}{3} \pi R^3$$

De (2.13.7) se obtiene 
$$R^3 = \frac{L^3 (2m\epsilon)^{3/2}}{\hbar^3 \pi^3}$$

Con lo que, con  $L^3 \equiv V$  (volumen de la caja cúbica de aristas  $L$ ),

$$\Phi(\epsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{6\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{3/2} \quad (2.13.8)$$

y 
$$\frac{d\Phi(\epsilon)}{d\epsilon} = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2}$$

o sea, según (2.13.5) :

$$g(\epsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \epsilon^{1/2} \quad (2.13.9)$$

o

$$g(\epsilon) = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \epsilon^{1/2} \quad (2.13.10)$$

La función de partición por partícula se obtiene de

$$Z = \sum g_i e^{-\epsilon_i / kT} \quad (2.13.11)$$

Debido a que  $\Delta\epsilon \ll kT$  podemos transformarla en una integral :

$$Z = \int_0^\infty g(\epsilon) e^{-\epsilon / kT} d\epsilon \quad (2.13.12)$$

donde  $g(\epsilon)d\epsilon$  es el número de estados con energías en el intervalo  $\epsilon, \epsilon + d\epsilon$ .

Por lo tanto,

$$Z = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon / kT} d\epsilon$$

la integral es del tipo:

$$\int_0^\infty e^{-nx} \sqrt{x} dx = \frac{1}{2n} \sqrt{\frac{\pi}{n}}$$

lo que conduce a

$$Z = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \frac{kT}{2} (\pi kT)^{1/2}$$

o

$$Z = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (2.13.13)$$

que es la misma expresión encontrada en el tratamiento clásico, salvo que ahora el límite de discernibilidad tiene el valor  $h^3$ , lo que está de acuerdo con el principio de incertidumbre de la mecánica cuántica.

Se reencuentran así las expresiones obtenidas anteriormente para la ecuación de estado del gas ideal monoatómico, así como también su energía interna, capacidad calórica  $C_v$  a volumen constante y muy especialmente la ecuación de Sackur – Tetrode para su entropía

$$S = N k \ln \left[ \frac{V}{N} T^{3/2} \frac{(2\pi m k)^{3/2}}{h^3} e^{5/2} \right]$$

## 2.14 Gases ideales diatómicos.

La teoría clásica de los calores específicos a volumen constante de gases ideales diatómicos está basada en el principio de equipartición de la energía como quedó establecido en 2.12. De este modo, para moléculas diatómicas, sus tres grados de libertad de translación, más dos correspondientes al movimiento de rotación de la molécula y dos más correspondientes al movimiento de vibración, todos ellos aportando con términos cuadráticos a la energía molecular, contribuyen cada uno con  $\frac{1}{2}kT$  a la energía media de ésta.

Se tiene entonces, para un mol de gas, una energía interna igual a:

$$u = N_0 \cdot \frac{7}{2} kT \quad o \quad u = \frac{7}{2} RT \quad (2.14.1)$$

lo que conduce a una capacidad calórica molar  $C_v = \frac{7}{2} R = 29,1 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Sin embargo, a temperaturas cercanas al ambiente los valores experimentales de  $C_v$  resultan ser significativamente menores. Por ejemplo, para 25° C (298 K),

Gas	$C_v$ [J/mol·K]
H <sub>2</sub>	20,4
N <sub>2</sub>	20,8
CO	20,7
O <sub>2</sub>	21,1
Cl <sub>2</sub>	25,1

lo que se aproxima más a  $C_v = \frac{5}{2} R = 20,79 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ . Se observa que este valor corresponde a las contribuciones correspondientes a los tres grados de libertad de translación y dos de rotación únicamente.

Es solamente para temperaturas superiores a cierto umbral que las capacidades calóricas  $C_v$  alcanzan el valor  $\frac{7}{2}R$  como lo revelan las mediciones de laboratorio.

Recién entonces comienzan a contribuir los grado de libertad vibracionales. Para descubrir como y en que condiciones contribuyen la rotación y vibración de las moléculas a la capacidad calórica  $C_v$  de estos gases debemos necesariamente recurrir a su naturaleza cuántica, considerando los espectros discretos de las energías accesibles correspondientes.

A presiones lo suficientemente bajas como para considerar estos gases diatómicos como ideales, sus moléculas interaccionan débilmente permitiendo suponer en primera aproximación que estos espectros discretos se mantienen independientes y que como consecuencia de ello la energía total  $\epsilon$  de una molécula es igual a la suma de sus energías de translación, rotación y vibración:

$$\epsilon = \epsilon_{tr} + \epsilon_{rot} + \epsilon_{vib} \quad (2.14.2)$$

Seguidamente, la función de partición molecular (“suma de estados”), será:

$$\begin{aligned} Z &= \sum \sum \sum g(tr) e^{-\frac{\epsilon_{tr}}{kT}} \cdot g(rot) e^{-\frac{\epsilon_{rot}}{kT}} \cdot g(vib) e^{-\frac{\epsilon_{vib}}{kT}} \\ &= \sum g(tr) e^{-\frac{\epsilon_{tr}}{kT}} \cdot \sum g(rot) e^{-\frac{\epsilon_{rot}}{kT}} \cdot \sum g(vib) e^{-\frac{\epsilon_{vib}}{kT}} \\ &= Z_{tr} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \end{aligned} \quad (2.14.3)$$

La energía interna  $u$  de un mol de gas diatómico a la temperatura  $T$  es

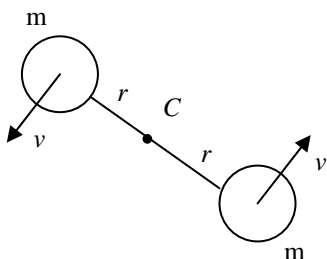
$$\begin{aligned} u &= N_0 k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \\ &= N_0 k T^2 \frac{\partial}{\partial T} [\ln Z_{tr} + \ln Z_{rot} + \ln Z_{vib}] \\ &= N_0 k T^2 \left[ \frac{\partial \ln Z_{tr}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Z_{rot}}{\partial T} + \frac{\partial \ln Z_{vib}}{\partial T} \right] \\ &= u_{tr} + u_{rot} + u_{vib} \end{aligned} \quad (2.14.4)$$

Luego,  $\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial u_{tr}}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u_{rot}}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u_{vib}}{\partial T}\right)_v$

o  $C_v = C_v^{tr} + C_v^{rot} + C_v^{vib} \quad (2.14.5)$

## Rotación de la molécula diatómica.

Modelamos la molécula diatómica como el rotor de la figura:



El momento de inercia correspondiente es  $I = 2mr^2$  y su momento angular  $L = I\omega$

La mecánica cuántica impone condiciones a los valores que puede tomar el momentum angular del rotor:

$I\omega = \sqrt{J(J+1)} \hbar$  donde  $J = 0, 1, 2$  es el número cuántico asociado.

De este modo, la energía rotacional  $\epsilon_r$  de la molécula se encuentra limitada a los valores discretos:

$$\epsilon_r = \frac{1}{2} I \omega^2 = \frac{(I\omega)^2}{2I}$$

$$\text{o sea, } \epsilon_r = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2I} \quad \text{o} \quad \epsilon_r = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} \quad (2.14.6)$$

La ecuación (2.14.6) representa el espectro discreto de energías rotacionales accesibles al rotor, de donde se desprende que el espaciamiento de niveles es:

$$\begin{aligned} \Delta \epsilon_r &= \frac{h}{8\pi^2 I} [J(J+1) - (J-1)J] \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 I} \cdot 2J \end{aligned} \quad (2.14.7)$$

Se observa que a mayor momento de inercia (moléculas más masivas), menor espaciamiento  $\Delta \epsilon_r$

Cuánticamente se encuentra además que la multiplicidad de estados correspondiente a cada nivel es

$$g(\epsilon) = 2J + 1 \quad \text{con } J = 0, 1, 2, \dots$$

La función de partición correspondiente resulta ser:

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{h^2}{8\pi^2 I k T}}$$

Se acostumbra definir la cantidad con dimensiones de temperatura:

$$\theta_r = \frac{h^2}{8\pi^2 I k} \quad (2.14.8)$$

denominada “temperatura característica rotacional”, en términos de la cual se expresa la función de partición rotacional:

$$Z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} \quad (2.14.9)$$

La tabla siguiente muestra valores de  $\theta_r$  para distintas moléculas diatómicas.

Gas	$\theta_r [K]$
H <sub>2</sub>	85,5
N <sub>2</sub>	2,86
CO	2,77
O <sub>2</sub>	2,09
Cl <sub>2</sub>	0,347

Tabla 2

Con excepción del hidrógeno, que constituye un caso especial, los demás gases diatómicos exhiben temperaturas características rotacionales bastante bajas.

De la ecuación (2.14.9) podemos obtener estimaciones de los valores de  $Z_{rot}$  para los casos de temperaturas inferiores a la temperatura característica rotacional  $\theta_r$ , y para temperaturas mayores que  $\theta_r$ .

$$a) \quad T < \theta_r \quad ; \quad \therefore \frac{\theta_r}{T} > 1$$

Desarrollando la sumatoria (2.14.9) se obtiene:

$$Z = 1 + 3 e^{-2 \frac{\theta_r}{T}} + 5 e^{-6 \frac{\theta_r}{T}} + \dots \quad (2.14.10)$$

Para  $T \ll \theta_r$  los términos exponenciales pueden despreciarse frente a la unidad, obteniéndose que  $Z_{rot} = 1$  y  $\ln Z_{rot} = 0$ , resultado que conduce a  $u_{rot} = 0$  y finalmente a  $C_v^{rot} = 0$ .



Esto significa que a bajas temperaturas la energía de las moléculas diatómicas es predominantemente energía cinética de translación y por lo tanto su calor molar a volumen constante es del orden de  $C_v = \frac{3}{2} R = 12,5 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$

Al aumentar la temperatura, aproximándose al valor de  $\theta_r$ , aumenta la energía cinética de translación y comienzan a excitarse algunos niveles de energías rotacionales.

b)  $T \gg \theta_r$  ; en este caso,  $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$ .

Reemplazando la sumatoria (2.14.9) por la integral

$$\begin{aligned}
 Z_{rot} &= \int_0^{\infty} (2J+1) e^{-J(J+1) \frac{\theta_r}{T}} dJ \\
 &= \int_0^{\infty} e^{-[J^2+J] \frac{\theta_r}{T}} d[J^2+J] \\
 &= -\frac{T}{\theta_r} \left[ e^{-[J^2+J] \frac{\theta_r}{T}} \right]_0^{\infty} \\
 &= \frac{T}{\theta_r}
 \end{aligned} \tag{2.14.11}$$

O sea, finalmente, que  $Z_{rot} = \frac{8\pi^2 I k T}{h^2}$  (2.14.12)

Se desprende de aquí que

$$\ln Z_{rot} = \ln \frac{8\pi^2 I k}{h^2} + \ln T$$

y luego, de  $u_{rot} = N_0 k T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T}$ , que

$$u_{rot} = N_0 k T = RT \tag{2.14.13}$$

y, finalmente, que

$$C_v^{rot} = \left( \frac{\partial u_{rot}}{\partial T} \right)_v = N_0 k = R \tag{2.14.14}$$

Se puede afirmar entonces que a medida que se eleva la temperatura  $T$  por sobre el valor característico propio  $\theta_r$  de un gas diatómico, la contribución de la energía rotacional de sus moléculas a su capacidad calórica molar  $C_v$  va en aumento tendiendo al valor  $R$ , de modo que para  $T \gg \theta_r$ ,

$$\begin{aligned} C_v &= C_v^{tr} + C_v^{rot} \\ &= \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R = 20,79 \text{ J/mol K} \end{aligned}$$

Observando la tabla N° 1 se puede apreciar una buena concordancia con los valores medidos, especialmente para los gases  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  y  $O_2$ .

### Vibración de la molécula diatómica.

La mecánica cuántica establece la existencia de estados discretos no degenerados para la molécula diatómica. El espectro discreto de energías accesibles es el que corresponde al oscilador armónico unidimensional:

$$\epsilon_{vib} = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad , \quad \text{con } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.14.15)$$

donde  $n$  es el número cuántico asociado.

La función de partición correspondiente es

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})h\nu / kT} \quad (2.14.16)$$

$$h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \quad (\text{cte. de Planck})$$

Definiendo una temperatura característica correspondiente

$$\theta_{vib} = \frac{h\nu}{k} \quad (2.14.17)$$

reescribimos (2.14.16) como

$$Z_{vib} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2})\frac{\theta_v}{T}} \quad (2.14.18)$$

La tabla 3 siguiente muestra los valores de  $\theta_v$  para los mismos gases citados anteriormente:

Gas	$\theta_v [K]$
H <sub>2</sub>	6.140
N <sub>2</sub>	3.340
CO	3.120
O <sub>2</sub>	2.260
Cl	810

Tabla 3

Se puede observar que al contrario de lo que ocurre con los valores de  $\theta_{rot}$ , los valores de  $\theta_{vib}$  resultan notablemente altos.

De (2.14.18) se tiene que:

$$\begin{aligned}
 Z_{vib} &= e^{-\frac{\theta_v}{2T}} + e^{-3\frac{\theta_v}{2T}} + e^{-5\frac{\theta_v}{T}} + \dots \\
 &= e^{-\frac{\theta_v}{2T}} \left[ 1 + e^{-\frac{\theta_v}{T}} + e^{-\frac{2\theta_v}{T}} + e^{-\frac{3\theta_v}{T}} + \dots \right]
 \end{aligned}$$

La serie geométrica infinita que aparece como factor en el segundo miembro tiene por suma  $S_\infty = (1 - e^{-\theta_v/T})^{-1}$ , de modo que

$$Z_{vib} = \frac{e^{-\frac{\theta_v}{2T}}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \quad (2.14.19)$$

La energía interna de vibración por mol se obtiene entonces de la ecuación (2.14.19) como :

$$u_{vib} = N_0 k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{vib}$$

Ahora,

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial T} \ln Z_{vib} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[ -\frac{\theta_v}{2T} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_v}{T}} \right) \right] \\
 &= \frac{\theta_v}{2T^2} - \frac{1}{1 - e^{-\theta_v/T}} \left( -\frac{\theta_v}{T^2} \right) e^{-\frac{\theta_v}{T}} \\
 &= \frac{\theta_v}{T^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{e^{-\theta_v/T}}{1 - e^{-\theta_v/T}} \right]
 \end{aligned}$$

de donde

$$u_{vib} = N_0 k \theta_v \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_v/T} - 1} \right] \quad (2.14.20)$$

y

$$C_v^{vib} = N_0 k \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2} \quad (2.14.21)$$

Al igual que en el caso de las rotaciones, para indagar la influencia de la temperatura  $T$  en la contribución de las vibraciones de las moléculas del gas diatómico a su calor molar  $C_v$ , consideraremos los casos  $T \ll \theta_v$  y  $T \gg \theta_v$ .

a)  $T \ll \theta_v$  ; entonces  $\frac{\theta_v}{T} \gg 1$

y 
$$C_v^{vib} = N_0 k \left( \frac{\theta_v}{T} \right)^2 \cdot e^{-\theta_v/T}$$

de modo que a medida que  $T$  disminuye, la contribución de  $C_v^{vib}$  tiende a cero.

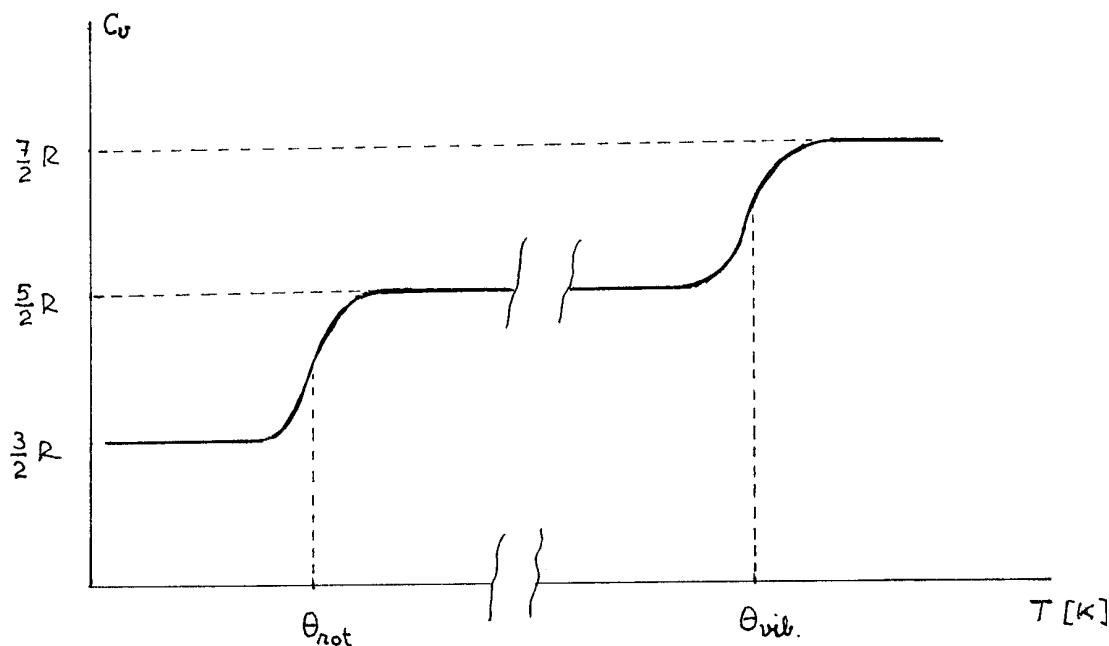
b)  $T \gg \theta_v$  ; entonces  $\frac{\theta_v}{T} \ll 1$

Examinemos el límite  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}$ . Aplicando L'Hospital dos veces se reduce a

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{2x + 2}{2e^x} = \frac{2}{2} = 1$$

Se desprende entonces que para  $T \gg \theta_v$ ,  $C_v^{vib} \rightarrow N_0 k = R$ .

de modo que  $C_v = C_v^{tr} + C_v^{rot} + C_v^{vib} = \frac{3}{2}R + R = \frac{7}{2}R = 29,1 \text{ J/mol K}$



## 2.15 Capacidad calórica de sólidos

Uno de los modelos más primitivos de un sólido lo describe como un conjunto de átomos localizados espacialmente formando una red tridimensional, sujetos a fuerzas elásticas. Estos átomos se encuentran vibrando en torno a posiciones medias de equilibrio, tal como si estuviesen interconectados mediante resortes ideales. De este modo, para cada átomo existen 3 grados de libertad de translación y tres grados de libertad de vibración correspondientes según tres direcciones del espacio.

El principio de equipartición de la energía aplicado a este sencillo modelo predice una energía por mol igual a:

$$u = N_0 \langle \epsilon \rangle = N_0 \cdot 6 \cdot \frac{1}{2} kT = 3N_0 kT = 3RT$$

En esta forma, la capacidad calórica molar a volumen constante resulta:

$$\begin{aligned} C_v &= \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = 3R = 3 \cdot 8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= 24,9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \approx 5,94 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

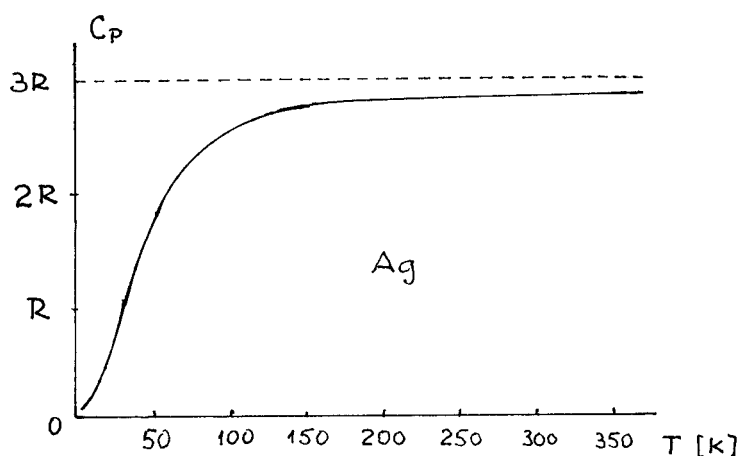
independientemente de la temperatura.

Este resultado se conocía desde 1819 como Ley de Dulong y Petit. Estos investigadores franceses habían encontrado experimentalmente que los valores de las capacidades calóricas a presión constante de casi una docena de metales eran todas del orden de 6 cal/mol K, medidas a la temperatura de 25 °C.

Para sólidos, con una dilatación muy pequeña,  $C_v \cong C_p$

Mediciones posteriores a temperaturas cada vez más bajas mostraban un descenso marcado respecto de este valor tendiendo a 0 a medida que la temperatura tendía a cero, en concordancia con lo que predice la tercera ley de la termodinámica.

El gráfico siguiente muestra el comportamiento de  $C_p$  con la temperatura para la plata (Ag).



Capacidades calóricas molares para diversos metales a 25° C (298 K)  
(expresados en: J/mol K.)

Al	24,4	Pb	26,7	C : 8,6
Sb	25,2	K	29,6	
Ba	26,4	Se	25,4	
Cu	24,5	Ag	25,5	
Au	25,4	S	22,6	
Fe	25,0	Zn	25,4	

En resumen, la ley de Dulong y Petit se cumple para temperaturas del orden de la temperatura ambiente y superiores, no así para bajas temperaturas.

El caso del carbono es especial, junto con el boro, que tienen valores bajos a temperatura ambiente.

### Modelo de Einstein:

Impresionado por el éxito de la teoría de Planck respecto de la radiación en una cavidad (radiación del cuerpo negro), sugirió considerar espectros discretos para las energías vibracionales de los átomos en un cristal. Pensaba que podría explicarse la discrepancia del valor de  $C_v$  para el carbono con la ley de Dulong y Petit a altas temperaturas y también el descenso de  $C_v$  a bajas temperaturas para otros sólidos.

En su modelo se consideran los átomos vibrando independientemente unos de otros como osciladores armónicos, todos con igual frecuencia  $\nu_E = \frac{\omega_E}{2\pi}$ , llamada frecuencia de Einstein.  $\omega_E$  es la frecuencia angular.

La ecuación de movimiento de uno cualquiera de estos átomos es:

$$m\ddot{\vec{r}} = -k\vec{r} \quad \text{o} \quad \ddot{\vec{r}} + \omega^2\vec{r} = 0, \quad \text{donde} \quad \omega^2 = \frac{k}{m}$$

La ecuación vectorial de movimiento  $\ddot{\vec{r}} + \omega^2\vec{r} = 0$  se puede desdoblar en tres ecuaciones escalares independientes de idéntica forma que:  $\ddot{x} + \omega^2x = 0$ . De este modo, un sólido compuesto de N átomos es equivalente a 3 N osciladores armónicos vibrando independientemente con la misma frecuencia angular  $\omega_E$ .  $\omega_E$  depende, además de la masa atómica, del potencial del que derivan las fuerzas que mantienen a los átomos formando el sólido.

De acuerdo con la mecánica cuántica un oscilador armónico de frecuencia  $\nu$  sólo puede existir en estados de energías:

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

El estado fundamental o estado de mínima energía es  $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$

Los diferentes estados accesibles no son degenerados, esto es,  $g(\nu) = 1$ .

Además los espaciamientos  $\Delta\epsilon$  son uniformes, iguales a:  $\Delta\epsilon = h\nu$

$$\begin{array}{l}
 \text{-----} \\
 \text{-----} \quad \epsilon_2 = \frac{5}{2} h\nu \\
 \text{-----} \quad \epsilon_1 = \frac{3}{2} h\nu \\
 \text{-----} \quad \epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu
 \end{array}$$

Función de partición:

$$\begin{aligned}
 Z &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{\epsilon_n}{kT}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+\frac{1}{2}) h\nu / kT} \\
 \therefore Z &= e^{-\frac{h\nu}{2kT}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n \frac{h\nu}{kT}}
 \end{aligned}$$

Poniendo  $\frac{h\nu}{kT} = x$

$$\begin{aligned}
 Z &= e^{-\frac{x}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} \\
 &= e^{-x/2} [1 + e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots] \\
 &= e^{-\frac{x}{2}} \frac{1}{1 - e^{-x}} \\
 Z &= \frac{e^{-\frac{x}{2}}}{1 - e^{-x}} \quad (2.15.1)
 \end{aligned}$$

Definiendo la temperatura de Einstein:  $\theta_E = \frac{h\nu}{k} \quad \therefore x = \frac{\theta_E}{T} \quad (2.15.2)$



$$\begin{aligned}\therefore Z &= \frac{e^{-\frac{\theta_E}{2T}}}{1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}} \\ \ln Z &= -\frac{\theta_E}{2T} - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}) \\ \frac{\partial}{\partial T} \ln Z &= \frac{\theta_E}{2T^2} - \left[ \frac{e^{-\frac{\theta_E}{T}} \left(-\frac{\theta_E}{T^2}\right)}{1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}} \right] \\ &= \frac{\theta_E}{T^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right]\end{aligned}$$

Para  $N_0$  átomos ( 1 mol )  $\rightarrow 3N_0$  osciladores.

$$\therefore u = 3N_0 k T^2 \frac{\theta_E}{T^2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_E/T} - 1} \right]$$

$$y \quad C_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right) = 3N_0 k \theta_E \left[ \frac{\frac{\theta_E}{T^2} e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \right]$$

$$\therefore C_v = 3N_0 k \left( \frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T} - 1)^2} \quad (2.15.3)$$

a) Examinemos el caso límite  $\frac{\theta_E}{T} \ll 1$  o sea,  $T \gg \theta_E$  (altas temperaturas)

Este límite es de la forma:  $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 1$ , como se ha visto ya anteriormente.

Esto conduce a  $C_v = 3N_0 k = 3R$  ( $T \gg \theta_E$ ) o sea que a temperaturas lo suficientemente altas, la capacidad calórica molar es la de Dulong y Petit.

b) Ahora, para  $T \ll \theta_E$ , o sea  $\frac{\theta_E}{T} \gg 1$

$$\therefore C_v = 3N_0 k \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\theta_E/T}}{(e^{\theta_E/T})^2}$$

$$\therefore C_v = 3N_0 k \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \quad (T \ll \theta_E)$$

de donde se concluye que  $C_v \rightarrow 0$  a medida que  $T \rightarrow 0$

Para el diamante,  $\theta_E = 1325 K$  mientras que para otros sólidos  $200 K < \theta_E < 300 K$

El desacuerdo con la experimentación va en que  $C_v \rightarrow 0$  en forma exponencial en esta teoría, mientras que en realidad deben tender a cero con el cubo de la temperatura absoluta ( $T^3$ )

La hipótesis de Einstein de que todos los átomos en la red cristalina del sólido vibran con la misma frecuencia fue corregida por Debye, reemplazándola por una distribución continua de frecuencias, correspondientes a las ondas elásticas estacionarias que se establecen en el sólido (gas de fonones), demostrando que  $C_v$  tiende a cero con el cubo de la temperatura absoluta:

$$C_v = 464,4 \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \text{ cal/mol K} \quad \text{para } T < \frac{1}{10} \theta_D$$

donde  $\theta_D = \frac{h\nu_m}{k}$  es la temperatura de Debye y  $\nu_m$  la máxima frecuencia de oscilación de los fonones.

### 3. ESTADÍSTICAS CUÁNTICAS.

Al aplicar la estadística de Maxwell – Boltzmann a partículas tales como electrones libres en un conductor o a los fotones en una cavidad los resultados discrepan de las determinaciones experimentales. Las dificultades desaparecen al considerar características cuánticas propias de estas partículas, asociadas a su espín. (o momentum angular intrínseco).

#### 3.1 Estadística de Fermi-Dirac.

Las partículas que se rigen por esta estadística; conocidas como fermiones, son en general partículas de espín semientero: electrones, protones, neutrones y en general núcleos de átomos con un número impar de nucleones. Para estas partículas rige el “principio de exclusión de Pauli”: no más de una partícula puede ocupar un estado dado en un determinado nivel de energía. Esto significa que si hay  $g_i$  estados con igual energía  $\epsilon_i$ , el número  $N_i$  de partículas con esa energía debe ser necesariamente  $N_i \leq g_i$

Supongamos,  $N_i < g_i$ , de modo que  $(g_i - N_i)$  representa el número de estados vacíos (desocupados) y luego, determinemos en estas circunstancias el número de maneras en que los  $N_i$  partículas pueden distribuirse entre los  $g_i$  estados disponibles. Para esto pensemos que la primera partícula puede ocupar uno cualquiera de los  $g_i$  estados, de modo que puede alojarse de  $g_i$  maneras. Una vez alojada en uno de los  $g_i$  estados, otra partícula puede ser acomodada de  $(g_i - 1)$  maneras diferentes, hasta llegar a la última de ellas, que puede ser acomodada de  $[g_i - (N_i - 1)]$  maneras.

Por lo tanto, el número total de maneras en que las  $N_i$  partículas pueden distribuirse entre los  $g_i$  estados es igual a producto

$$g_i \cdot (g_i - 1)(g_i - 2) \dots (g_i - N_i + 1).$$

Por tratarse de partículas indistinguibles, dividimos el producto anterior por  $N_i!$  para descontar las permutaciones de ellas entre estados, quedando entonces:

$$W_i = \frac{g_i \cdot (g_i - 1) \dots (g_i - N_i + 1)}{N_i!}$$

Si a continuación amplificamos la expresión anterior por  $(g_i - N_i)(g_i - N_i - 1) \dots 3 \cdot 2 \cdot 1$ , obtenemos:

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (3.1.1)$$

De este modo el número total de microestados al considerar todas las energías accesibles, esto es, la probabilidad  $W$  del estado macroscópico correspondiente es:

$$W^{FD} = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (3.1.2)$$

El método usual de los multiplicadores de Lagrange para determinar la distribución correspondiente a la máxima probabilidad conduce a la llamada estadística de Fermi – Dirac:

$$N_i^{FD} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \quad (3.1.3)$$

Poniendo  $\alpha = -\epsilon_F / kT$ , puede escribirse

$$N_i^{F-D} = \frac{g_i}{e^{(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (3.1.4)$$

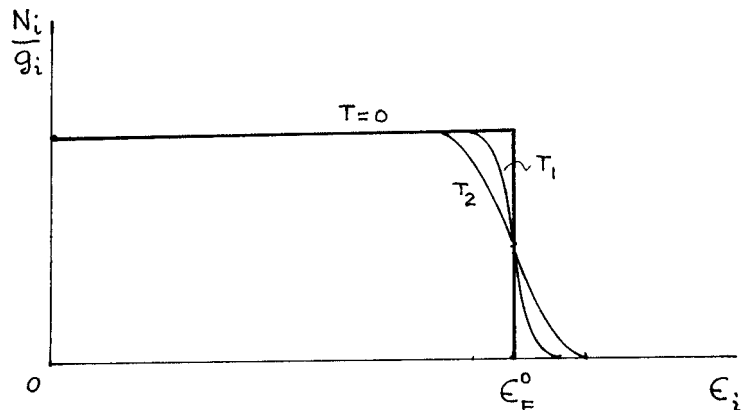
En el límite  $T \rightarrow 0$ ,  $\epsilon_F \rightarrow \epsilon_F^0$ , donde  $\epsilon_F^0$  es el llamado “nivel de Fermi”

Distingamos los casos:

- a)  $\epsilon_i < \epsilon_F^0$  ;  $\epsilon_i - \epsilon_F^0 < 0$  luego,  $N_i = g_i$
- b)  $\epsilon_i > \epsilon_F^0$  ;  $\epsilon_i - \epsilon_F^0 > 0$  luego,  $N_i = 0$

Esto significa que para  $T = 0$ , todos los estados correspondientes a  $\epsilon_i < \epsilon_F^0$  están llenos (poblados), mientras que los estados de energía  $\epsilon_i > \epsilon_F^0$  están vacíos.

A medida que aumenta la temperatura comienzan a poblarse estados con  $\epsilon_i > \epsilon_F^0$ , despoblándose estados de energías próximas inferiores a  $\epsilon_F^0$ .



## Gas de electrones.

En una primera aproximación podemos considerar que los electrones de conducción en un sólido se mueven en una región bajo la influencia de un potencial promedio constante. En este sentido se acostumbra a visualizarlos como electrones libres y considerar que en su conjunto constituyen un gas confinado en un volumen  $V$ .

Cuando introducimos “correcciones cuánticas” en la estadística clásica de Maxwell – Boltzmann, encontramos que los niveles discretos del espectro de energías permitidas están muy juntos, lo que condujo a definir una densidad de estados por unidad de intervalo de energía,  $g(\epsilon)$ , obteniéndose el valor (2.13.9):

$$g(\epsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{4\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2}$$

En el caso de los electrones, el número de estados de igual energía se duplica, al considerar el número cuántico de espín  $s = \pm \frac{1}{2}$ , lo que da una densidad  $g(\epsilon)$

$$g(\epsilon) = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2} \quad (3.1.5)$$

La distribución en energía toma entonces la forma:

$$dN_\epsilon = \frac{g(\epsilon) d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1}$$

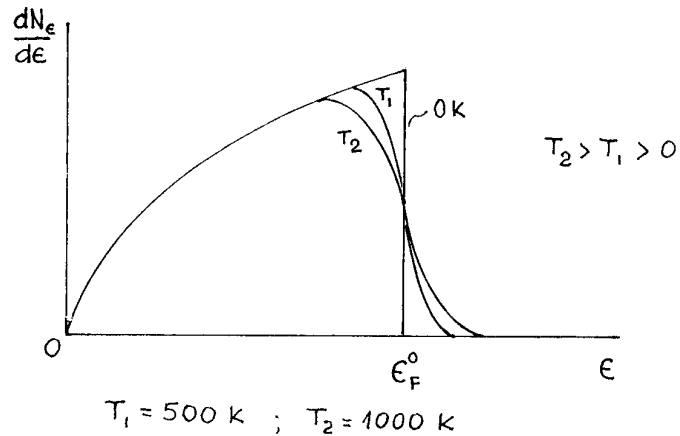
o sea,

$$dN_\epsilon = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \frac{\epsilon^{1/2} d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (3.1.6)$$

Para  $T = 0$ , el término exponencial es nulo, ya que  $\epsilon < \epsilon_F^0$  de modo que la distribución de energía queda dada por:

$$dN_\epsilon = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (3.1.7)$$

El gráfico siguiente muestra la distribución para  $T = 0$  y dos valores  $T > 0$ .



Cálculo de  $\epsilon_F^0$  en el modelo de electrones libres

Recordando que a  $T = 0$  todos los estados de energías inferiores a  $\epsilon_F^0$  están ocupados, el número total  $N$  de electrones se obtiene de (3.1.7)

$$N = \frac{V(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon^{1/2} d\epsilon$$

$$\therefore \frac{N}{V} = n = \frac{(2m)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} \cdot \frac{2}{3} (\epsilon_F^0)^{3/2}$$

o sea, 
$$\epsilon_F^0 = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{2/3} \quad (3.1.8)$$

Se observa que se puede calcular el nivel de Fermi  $\epsilon_F^0$  de los electrones libres en un conductor cuando se conoce  $n = N/V$

Valores de  $\epsilon_F^0$  para algunos metales:

Au:	5,54 eV
Ag:	5,51 eV
Cu:	7,04 eV
Al:	11,9 eV

Energía media del electrón a 0 K, 
$$\langle \epsilon_0 \rangle = \frac{\int_0^{\epsilon_F^0} \epsilon dN_\epsilon}{\int_0^{\epsilon_F^0} dN_\epsilon} = \frac{3}{5} \epsilon_F^0 \quad (3.1.9)$$

**Contribución de los electrones a la capacidad calórica del sólido**

La teoría de Debye conduce a valores de  $C_v$  para los sólidos en pleno acuerdo con los valores experimentales, esto es, cerca de  $T = 0$ ,  $C_v$  es proporcional a  $T^3$  y para temperaturas mayores tiende al valor  $3R$  de la Ley de Dulong y Petit y funciona bien tanto para conductores como para no conductores.

Esto no deja de ser curioso ya que pasa por alto completamente la existencia de electrones libres en los metales. Cada átomo del metal aporta en promedio un electrón al gas de electrones, de modo que en un mol de este material hay  $N_0$  electrones libres. Si estos electrones se comportan como las moléculas de un gas ideal monoatómico, aportarían a la energía interna molar del sólido una cantidad

$$u_e = \frac{3}{2} N_0 kT = \frac{3}{2} RT$$

y la capacidad calórica molar correspondiente a volumen constante

$$C_v^e = \frac{3}{2} R$$

de modo que en la zona de  $C_v$  constante (Dulong y Petit), la capacidad calórica molar a volumen constante debería ser

$$C_v = 3R + \frac{3}{2} R = \frac{9}{2} R$$

Sin embargo  $C_v = 3R$ , mostrando que los electrones libres no contribuyen al  $C_v$  de los metales. Para explicar esto, calculamos la energía media para  $T \neq 0$ :

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\int_0^\infty \epsilon dN_\epsilon}{\int_0^\infty dN_\epsilon}$$

donde ahora, a diferencia con (3.1.9), los límites superiores de las integrales son  $\infty$ , pues no hay límite superior para los niveles de energía del electrón.

Reemplazando los valores de  $dN_\epsilon$  de (3.1.6) y sustituyendo en ellos  $\epsilon_F$  por la expresión debida a Sommerfeld

$$\epsilon_F = \epsilon_F^0 \left[ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left( \frac{kT}{\epsilon_F^0} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.1.10)$$

la integración da por resultado:

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{3}{5} \epsilon_F^0 \left[ 1 + \frac{5}{12} \pi^2 \left( \frac{kT}{\epsilon_F^0} \right)^2 + \dots \right] \quad (3.1.11)$$

La energía interna por mol es entonces:

$$\begin{aligned} u &= N_0 \langle \epsilon \rangle \\ &= \frac{3}{5} N_0 \epsilon_F^0 + \frac{1}{4} \frac{\pi^2 N_0 k^2}{\epsilon_F^0} T^2 \end{aligned}$$

y finalmente, la capacidad calórica  $C_v^e$  correspondiente resulta ser

$$C_v^e = \frac{\pi^2 kT}{2 \epsilon_F^0} R \quad (3.1.12)$$

En general  $\epsilon_F^0 \gg kT$  lo que hace que el valor de  $C_v^e$  sea despreciable y por lo tanto no contribuye a la capacidad calórica total del conductor.

Por ejemplo, a  $300\text{ K}$ ,  $kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot 300\text{ K} = 4,14 \cdot 10^{-21} \text{ J} = 0,026\text{ eV}$

Para el cobre:  $\epsilon_F^0 = 7,04\text{ eV}$

$$\text{Luego, } \frac{\pi^2 kT}{2 \epsilon_F^0} = \frac{\pi^2 \cdot 0,026}{2 \cdot 7,04} = 0,018$$

$$\text{o sea, } C_v^e = 0,018 R$$

Finalmente, vale la pena destacar que según se desprende de (3.1.10) para un conductor típico, el valor del nivel de Fermi  $\epsilon_F^0$  correspondiente a  $T = 0$ , constituye una buena aproximación hasta temperaturas cercanas al punto de fusión del metal.

### 3.2 Estadística de Bose-Einstein.

Empíricamente se ha encontrado que para cierta clase de partículas no existe limitación en cuanto a cuantas de las  $N_i$  partículas con energías  $\epsilon_i$  pueden encontrarse en cada uno de los  $g_i$  estados posibles que corresponden a esa energía.



Para determinar el número de maneras (microestados), en que pueden distribuirse las  $N_i$  partículas en los  $g_i$  estados disponibles podemos imaginar una caja con  $g_i$  compartimentos en línea. El número de tabiques interiores es igual a  $(g_i - 1)$  y el número de partículas a distribuir es  $N_i$ . El problema se reduce entonces a contar el número total de maneras en que pueden distribuirse  $N_i$  partículas y  $(g_i - 1)$  tabiques, considerando como elementos distinguibles unos de otros, en un arreglo lineal. Esto equivale a determinar el número total de permutaciones de  $(N_i + g_i - 1)$  elementos, es decir,  $(N_i + g_i - 1)!$ . Ahora bien, puesto que los tabiques son indistinguibles entre sí y las partículas indistinguibles entre ellas, se descuentan las permutaciones entre elementos de una misma clase dividiendo por  $N_i!$  y  $(g_i - 1)!$ :

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!} \quad (3.2.1)$$

Ahora bien, por cada uno de los microestados de la energía  $\epsilon_i$  podemos tener uno cualquiera de los microestados de la energía  $\epsilon_j$ , de modo que la probabilidad  $W$  del macroestado será:

$$W^{B-E} = \prod_i W_i = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i! (g_i - 1)!}$$

El máximo de  $W$  se determina estableciendo el máximo de  $\ln W^{BE}$  sujeto a las condiciones  $U = \text{cte}$  y  $N = \text{cte}$ .

Considerando la validez de la aproximación de Stirling y aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange se obtiene la llamada estadística de Bose-Einstein:

$$N_i^{BE} = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (3.2.2)$$

Esta estadística rige para partículas de espín entero tales como fotones y núcleos atómicos con un número par de nucleones y electrones. Estas partículas reciben el nombre genérico de bosones.

Los coeficientes  $\alpha$  y  $\beta$  se determinan para los casos específicos. En particular, se demuestra que siempre  $\beta = 1/kT$ .

## Radiación del cuerpo negro.

Hemos visto que la radiación del cuerpo negro equivale a la radiación en el interior de una cavidad al vacío. Esta radiación es electromagnética, en equilibrio con las paredes interiores a una temperatura constante  $T$ . En estas condiciones, la distribución de frecuencias y la energía de cada banda de frecuencias son independientes de la naturaleza de las paredes, dependiendo solamente de la temperatura  $T$  de éstas y del volumen  $V$  de la cavidad.

El modelo cuántico de la radiación en el interior de la cavidad corresponde a la de un “gas de fotones”, con frecuencias comprendidas dentro de un amplio intervalo (espectro de frecuencias), y moviéndose todos con igual velocidad que la velocidad  $c$  de la luz en el vacío. Estos fotones no interaccionan entre sí, pero sí lo hacen con los átomos de las paredes.

Es importante tener presente que el número total de fotones en la cavidad no es constante, debido a las continuas absorciones y emisiones por parte de los átomos que forman las paredes. Finalmente cabe recordar que la energía de los fotones de frecuencia  $\nu$  es  $\epsilon = h\nu$ .

Nuevamente apelaremos aquí a la densidad de estados por unidad de intervalo de energía para partículas sin espín en una caja de volumen  $V$ , dada por (2.13.9):

$$g(\epsilon) = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2}$$

de donde se desprende que el número de estados con energías comprendidas entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  es:

$$g(\epsilon) d\epsilon = \frac{V}{4\pi^2 \hbar^3} (2m)^{3/2} \epsilon^{1/2} d\epsilon \quad (3.2.3)$$

Como los fotones presentan polarización izquierda o derecha, el número de estados dado por anterior debe aumentarse al doble para lo que multiplicamos por dos la ecuación anterior.

Si ahora expresamos la energía en términos del mometum lineal:

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} \quad \text{y} \quad d\epsilon = \frac{2p dp}{2m}$$

y reemplazamos en la ecuación anterior se obtiene:

$$g(p) dp = \frac{V}{\pi^2 \hbar^3} p^2 dp$$

$$\text{o} \quad g(p)dp = \frac{8\pi V}{h^3} p^2 dp \quad (3.2.4)$$

que corresponde al número de estados cuánticos en el intervalo de momenta entre  $p$  y  $p + dp$ .

Ahora bien, los fotones tienen masa en reposo nula, de modo que su masa relativista se debe exclusivamente a su velocidad. De esta forma, de  $\epsilon = h\nu$  y de la relación masa-energía se tiene:

$$h\nu = mc^2 \quad (3.2.5)$$

$$\text{y} \quad mc = p = \frac{h\nu}{c} \quad (3.2.6)$$

Reemplazando  $p = h\nu/c$  y  $dp = \frac{h}{c}d\nu$  en (3.2.4) obtenemos el número de estados en el intervalo de frecuencia entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ :

$$g(\nu)d\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (3.2.7)$$

para los fotones en la cavidad.

Finalmente, para establecer la distribución de los fotones en el espectro de frecuencia  $\nu$ , recordamos que el número  $N$  de fotones en la cavidad no es constante y que por lo tanto hay una sola condición:  $U = \text{cte}$ . Esto se traduce en que para este caso el multiplicador indeterminado de Lagrange  $\alpha = 0$  en (3.2.2):

$$N_i^{BE} = \frac{g_i}{e^{\epsilon_i/kT} - 1}$$

y por lo tanto,

$$dN_\nu = \frac{g(\nu)d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3.2.8)$$

o, finalmente,

$$dN_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3.2.9)$$

### Ley de la radiación de Planck.

Como la energía en la cavidad se reparte uniformemente se acostumbra a considerar la energía por unidad de volumen correspondiente al intervalo de frecuencias entre  $\nu$  y  $\nu + d\nu$ , designándola como  $u_\nu d\nu$ .

En esta forma,  $u_\nu$  corresponde a la densidad de energía por unidad de intervalo de frecuencia.

Se observa entonces que:

$$u_\nu d\nu = \frac{dN_\nu \cdot h\nu}{V}$$

es decir:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \frac{h}{e^{h\nu/kT} - 1} \nu^3 d\nu \quad (3.2.10)$$

ecuación que corresponde a la conocida Ley de la radiación de Planck para la cavidad. Planck la obtuvo haciendo la estadística de un sistema de osciladores armónicos que representaban a los átomos de la superficie de las paredes de la cavidad e imponiendo la discontinuidad del espectro de energías posibles iniciando así la teoría cuántica y una nueva era en la física.

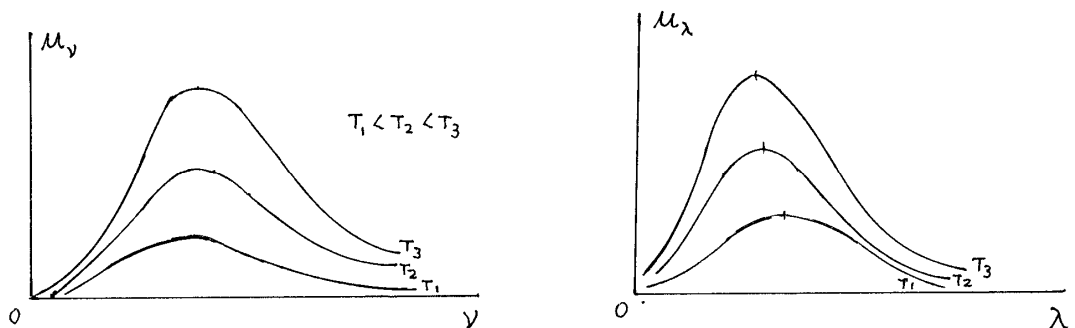
Por razones más bien prácticas, ya que lo que se mide usualmente en la radiación en forma directa es la longitud de onda y no la frecuencia, a diferencia de lo que ocurre con el sonido, se expresa también la ley de radiación de Planck en términos de la longitud de onda  $\lambda$ .

Haciendo uso de la relación:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad \text{y} \quad d\nu = -\frac{c}{\lambda^2} d\lambda$$

se obtiene:

$$u_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \quad (3.2.11)$$



### Ley de Wien.

Los máximos de la ecuación (3.2.11) los encontramos determinando el mínimo de su denominador, esto es, haciendo

$$\frac{d}{d\lambda} [\lambda^5 (e^{hc/\lambda kT} - 1)] = 0 \quad (3.2.12)$$

lo que conduce a la ecuación:

$$1 - e^{-\frac{hc}{\lambda kT}} = \frac{1}{5} \frac{hc}{\lambda kT} \quad (3.2.13)$$

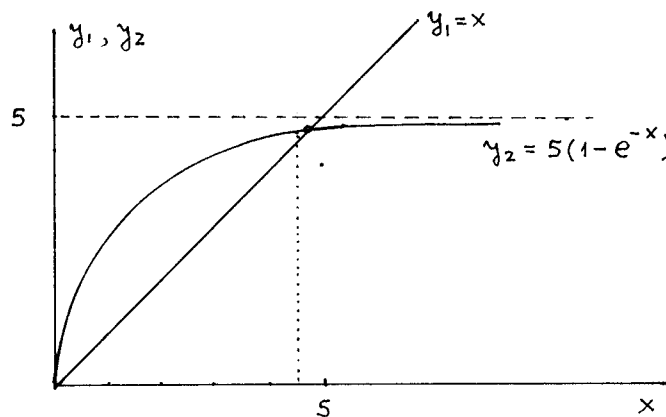
Llamando  $\frac{hc}{\lambda kT} = x$  (3.2.14)

la ecuación (3.2.13) toma la forma

$$x = 5(1 - e^{-x}) \quad (3.2.15)$$

que es una ecuación trascendente, que debe resolverse por iteración. Para esto, hagamos  $x = y_1$  y  $5(1 - e^{-x}) = y_2$

En el límite  $x \rightarrow \infty$ ,  $y_2 = 5$ . En el gráfico siguiente se representan  $y_1$  e  $y_2$  de donde se observa que deberá encontrarse el valor de  $x$  par el que se cumple que  $y_1 = y_2$ .



Partimos la iteración con el valor aproximado  $x = 4, 5$

La marcha de la operación queda expresada en la tabla de valores adjunta.

$y_1$	$y_2$
$x$	$5(1 - e^{-x})$
4,5	4,944
4,944	4,964
4,964	4,965
4,965	4,96511

Entonces,  $y_1 \cong y_2$  para el valor  $x = 4,965$

Por lo tanto,  $\frac{hc}{k \lambda_m T} = x = 4,965$

Luego,

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4,965 \cdot k} = \frac{6,626 \times 10^{-34} \text{ Js} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}}{4,965 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/k}} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ m K}$$

o sea,  $\lambda_m T = 0,29 \text{ cm K}$  Ley de Wien (3.2.16)

### Ley de Stefan.

La energía total por unidad de volumen se obtiene de:

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Poniendo  $x = \frac{h\nu}{kT} \rightarrow \nu = \frac{kT}{h} x$  y  $d\nu = \frac{kT}{h} dx$

Luego,

$$u = \frac{8\pi k^4 T^4}{c^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}$$

De las tablas de integrales:

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^{ax} - 1} = \frac{\pi^4}{15a^2}$$

$$\therefore u = \left( \frac{8\pi^5 k^4}{15 c^3 h^3} \right) T^4 \quad (3.2.17)$$

## Emitancia radiante del cuerpo negro.

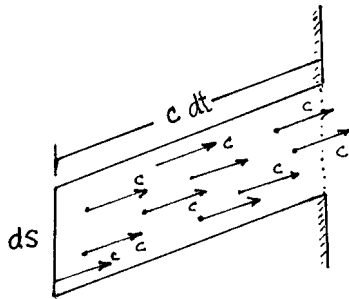
Una cavidad de paredes a la temperatura  $T$ , con un pequeño orificio de área  $dS$  constituye un cuerpo negro. Se define la emitancia radiante  $R_N$  como el flujo de energía que emana de la superficie  $dS$ .

En la unidad de volumen en el interior de la cavidad los fotones de distintas energías tienen todas las direcciones imaginables. El número medio de ellos con direcciones entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ ,  $\phi$  y  $\phi + d\phi$  y energía entre  $\epsilon$  y  $\epsilon + d\epsilon$  portan una energía

$$\begin{aligned} d^3 E_{\epsilon, \theta, \phi} &= \frac{\epsilon dN_{\epsilon}}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \\ &= \frac{u_{\epsilon}}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \end{aligned}$$

Integrando sobre todas las energías:

$$d^2 E_{\theta, \phi} = \frac{u}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\phi$$



Los fotones que salen por el orificio  $dS$  en un  $dt$  y que inciden sobre  $dS$  con dirección  $\theta, \phi$  son los que hay en un cilindro imaginario de base  $dS$ , cuyo eje forma un ángulo  $\theta$  con la normal a  $dS$ :

$$\begin{aligned} d^2 E_{\theta, \phi} \cdot dV &= \frac{u}{4\pi} \sin\theta \, d\theta \, d\phi \cdot dS \cdot c \, dt \cdot \cos\theta \\ &= \frac{u}{4\pi} dS \cdot c \cdot dt \sin\theta \cos\theta \, d\phi \end{aligned}$$

Integrando para todas las direcciones de incidencia de los fotones sobre el área  $dS$ , es decir, integrando sobre  $\theta$  entre  $\theta = \pi/2$  y sobre  $\phi$  desde  $\phi = 0$  y  $\phi = 2\pi$ :

$$\frac{E}{dS \, dt} = R_N = \frac{uc}{4\pi} \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

o sea que, 
$$R_N = \frac{1}{4} c u \quad (3.2.18)$$

De (3.2.18) y (3.2.17):

$$R_N = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} T^4 \quad (3.2.19)$$

que no es otra cosa más que la conocida ley de Stefan de la radiación del cuerpo negro: “la emitancia radiante del cuerpo negro es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura absoluta. La constante de proporcionalidad fue determinada por Stefan experimentalmente :

$$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W / m}^2 \text{ K}^4$$

En nuestro desarrollo, la constante  $\sigma$  de Stefan ha quedado expresada en términos de las constantes universales  $c$ ,  $h$  y  $k$  :

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15 c^2 h^3} \quad (3.2.20)$$

de modo que 
$$\sigma = \frac{2 \cdot \pi^5 \cdot (1,38 \cdot 10^{-23})^4}{15 \cdot (2,99 \cdot 10^8)^2 \cdot (6,626 \cdot 10^{-34})^3} = 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \text{K}^4}$$