

Fundamentos de Física Estadística

aplicados a la resolución de problemas



Abel Calle
Dpto. de Física Aplicada
Universidad de Valladolid



Fundamentos de Física Estadística

Índice

	<i>Página</i>
1. Teoría cinética de gases.....	3
1.1 Conceptos básicos.....	3
1.2 Colisiones de las moléculas de un gas.....	8
1.3 Teoría cinética de gases.....	16
2 Teorema de equipartición de la energía.....	25
2.1 Teorema de equipartición de la energía.....	25
2.2 Energía traslacional, rotacional y vibracional de las moléculas de un gas.....	28
2.3 Grados de libertad.....	29
2.4 Calor específico molar de un gas.....	31
3 Mecánica estadística clásica.....	37
3.1 Nociones básicas de probabilidad y combinatoria.....	37
3.2 Distribución de partículas en niveles de energía.....	42
3.3 Estado de equilibrio y fluctuaciones.....	46
3.4 Interpretación microscópica del primer principio de la Termodinámica.....	48
3.5 Distribución de Boltzmann.....	49
3.6 Función de partición.....	53
3.7 La entropía de Boltzmann.....	54
3.8 Función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.....	58
3.9 La entropía en la mecánica estadística y la termodinámica.....	64
3.10 Complemento: multiplicadores de Lagrange.....	69
3.11 Complemento: integrales útiles.....	70
3.12 Complemento: Distribución de Maxwell en Mathematica.....	72
4 Sistemas de partículas.....	73
4.1 Densidad de estados de energía de una partícula.....	73
4.2 Función de partición de un gas ideal y ecuación de estado.....	74
4.3 Sistemas de partículas localizadas.....	77
4.4 Modelo de Einstein.....	78
5 Gas ideal monoatómico cuántico.....	80
5.1 Partículas idénticas distinguibles e indistinguibles.....	80
5.2 Distribución de Fermi.....	82
5.3 Distribución de Bose.....	85
5.4 Comparación de las estadísticas cuánticas con la de Boltzmann.....	86
Bibliografía.....	89

Abel Calle Montes
Edición de abril 2021

Material docente para la asignatura de “Fundamentos de Física Estadística” del primer curso del Grado en Física
Universidad de Valladolid

1. Teoría cinética de gases

1.1 Conceptos básicos.

Leyes ponderales.

Las leyes ponderales fueron establecidas, en orden cronológico, en los primeros tiempos de formulación de la química. Su comprensión está vinculada a la visión microscópica del átomo. Las principales leyes ponderales son las siguientes:

- Lavoisier (1743-1794). Ley de la conservación de la masa (1787): la masa se conserva en las reacciones químicas. Además, definió el “elemento químico” como todo aquello que no se puede descomponer más.
- Proust (1754-1826). Ley de las proporciones definidas (1799): las proporciones de los elementos que constituyen los compuestos son fijas, y además mantienen entre sí proporciones sencillas.
- Richter (1762-1807). Ley de las proporciones recíprocas (1792): las masas de elementos diferentes, que se combinan con una misma masa de otro elemento, son las mismas son las mismas con las que se combinarían entre sí, si la reacción es posible, o son sus múltiplos o sus submúltiplos.
- Dalton (1766-1844). Ley de las proporciones variables (1803): si un compuesto A y otro B pueden combinarse en proporciones variables, las masas de B que combinan con A tienen relaciones sencillas y enteras.
- Gay-Lussac (1778-1850). Ley de los volúmenes de combinación (1808): a partir de sus experimentos estableció que los volúmenes de gases que reaccionan entre sí están en relaciones mutuas que son números enteros pequeños.
- Avogadro (1776-1856). Ley de Avogadro (1811): en un volumen fijo, a determinada p y T , hay siempre el mismo número de moléculas sea cual sea el gas. El inverso también es cierto: “un determinado número de moléculas de cualquier gas, en idénticas condiciones de p y T , ocupan el mismo volumen”. También introdujo el concepto de “molécula de un gas” como la unión de dos átomos, estableciendo las diferencias entre átomo y molécula, que eran conceptos que se utilizaban indistintamente.

Problema.- Determinar la fórmula del amoníaco, sabiendo que es un compuesto de nitrógeno e hidrógeno, si su densidad a la presión de 1.04 atmósferas y 20°C es 0.736 kg/m³. Peso atómico N: 14; H:1

La ecuación del gas ideal nos permitirá determinar el peso molecular del gas

$$pV = nRT \rightarrow \rho = p \frac{P_M}{RT} \rightarrow P_M = \frac{\rho}{p} RT = 17.01 \text{ g}$$

Proust (1754-1826): ley de las proporciones definidas (1799); las proporciones de los elementos que constituyen los compuestos son fijas, y además mantienen entre sí proporciones sencillas. La composición de la molécula responde a una combinación de números sencillos: $14 \cdot n_1 + 1 \cdot n_2 = 17$. Por lo tanto, $n_1=1$ y $n_2=3$

El mismo procedimiento puede aplicarse para encontrar la fórmula química del agua (H₂O) sabiendo que el vapor de agua a la presión de 1 bar y a la temperatura de 100°C tiene una densidad de 0.6 kg/m³.

Número de Avogadro.

Unidad de masa atómica (uma) es igual a un doceavo de la masa del átomo de ¹²C. (Nótese que decimos átomo y no núcleo, por lo que esta unidad de masa incluye los electrones orbitales)

$$1 \text{ uma} = 1.66054 \times 10^{-27} \text{ kg} ; 1 \text{ uma} = 931.478 \text{ MeV}$$

Compárese este valor con la masa del protón (1.6726×10^{-27} kg) y la masa del neutrón (1.6749×10^{-27} kg).

1 mol de cualquier sustancia es, por definición, igual a 1M gramos, donde M es numéricamente igual a la masa atómica (o molecular) expresada en uma.

$$N_A = \frac{10^{-3} M}{1.66054 \times 10^{-27} M} = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} ; N_A = \frac{1}{\text{uma (g)}}$$

La **cte de Avogadro** es el número de átomos (o moléculas) en un mol de cualquier sustancia.

El número de átomos o moléculas que hay en un mol es el mismo para cualquier sustancia.

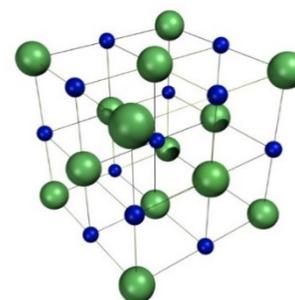
Dada la densidad de una sustancia, el número de moléculas por unidad de volumen (la misma que la unidad de la densidad):

$$\text{núm de moléculas por cm}^3 = \frac{\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}}{P_M \text{ (g/mol)}} N_A \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right)$$

Problema.- Se sabe que en un cristal de cloruro sódico (NaCl) la malla elemental es un cubo cuya arista vale 5.63 Å (1 Å=10⁻¹⁰ m) a 20° C, y que contiene cuatro átomos de cloro y cuatro de sodio. La densidad del cloruro sódico a esa temperatura es 2.1632 gr/cm³. Las masas atómicas son: del cloro: 35.457 y del sodio: 22.997. Calcular el número de Avogadro. N_A: 6.06.10²³

El número N_A es el cociente entre el peso molecular del ClNa (58.454 g) y la masa de una molécula expresada en gramos.

Como puede verse en la figura de la malla elemental existen, de cada elemento Cl y Na, 8 átomos compartidos con 8 celdas elementales y 6 átomos compartidos con 2 celdas elementales; por lo tanto, existirán 8(1/8)+6(1/2)=4 átomos de Cl y 4 átomos de Na (4 moléculas de NaCl) en cada celda elemental; por lo que su masa será:

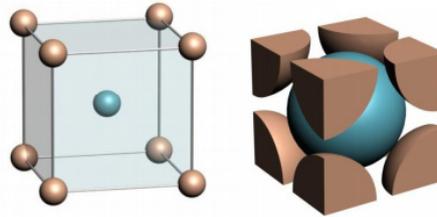


$$\rho = \frac{m_{\text{celda}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{4 \cdot m_{\text{molécula}}}{V_{\text{celda}}} \rightarrow$$

$$m_{\text{molécula}} = \frac{1}{4} (5.63 \cdot 10^{-8})^3 2.1632 = 9.6508 \cdot 10^{-23} \text{ g}$$

$$N_A = \frac{P_M}{m_{\text{molécula}}} = 6.06 \cdot 10^{23} \text{ moléculas por mol}$$

Problema.- El Wolframio cristaliza en el sistema cúbico centrado con un parámetro de red $a=316,48$ pm y densidad teórica 19300 kg/m³. Calcular: a) Masa atómica.



De acuerdo a la estructura de la celda elemental de cristalización, cada celda contiene 2 átomos; por lo que:

$$\rho = \frac{m_{\text{celda}}}{V_{\text{celda}}} = \frac{2 \cdot m_{\text{átomo}}}{V_{\text{celda}}} \rightarrow m_{\text{átomo}} = 1.2813 \cdot 10^{-24} \text{ kg}$$

$$P_{\text{atómico}} = m_{\text{átomo}} \cdot N_A = 184.2 \text{ g/mol}$$

Distintas formas de la ecuación del gas ideal

Expresada en moles: $pV = n_{\text{moles}}RT$

Expresada en peso molecular: $pV = (m/P_M)RT$

Expresada en densidad: $\rho = p(P_M/RT)$

Expresada en número de moléculas:

$$pV = \frac{N m_{\text{molécula}}}{N_A m_{\text{molécula}}} RT \rightarrow pV = (N/N_A)RT ; \quad pV = kNT$$

Densidad de moléculas:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = \frac{\rho N_A}{P_M}$$

Problema.- La densidad del Helio (He) a 0° C y 760 mm de Hg es de 0.1785 g/l. Calcúlese la distancia media que separa los centros de las moléculas

Utilizamos, como referencia, la masa de 1 mol de átomos de He.

Determinamos el volumen que ocupa 1 mol, mediante la densidad:

$$V = \frac{P_M}{\rho} = \frac{4.00 \text{ g/mol}}{0.1785 \text{ g/l}} = 22.4 \text{ l}$$

(mismo resultado que habríamos obtenido utilizando la ecuación del gas ideal).

El volumen de una única molécula será, dividiendo entre el número de Avogadro, N_A :

$$V_{\text{molécula}} = \frac{22.4 \text{ l}}{N_A} = 3.72 \cdot 10^{-23} \text{ l/molécula}$$

Otra forma más fácil de determinar el volumen por molécula es calcular la densidad de partículas por unidad de volumen; es decir:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = 2.688 \cdot 10^{25} \frac{\text{molec}}{\text{m}^3} \rightarrow V_{\text{molécula}} = \frac{1}{n} = 3.72 \cdot 10^{-26} \text{m}^3$$

La distancia media, entre partículas:

$$V = \left(\frac{4}{3}\right) \pi r^3 \rightarrow r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 2.1 \cdot 10^{-9} \text{m} \rightarrow d = 2r = 4.2 \cdot 10^{-9} \text{m}$$

Este resultado es similar a considerar la distancia d como $d \approx \sqrt[3]{V}$

Problema.- La densidad del nitrógeno (N_2) a 0°C y 3000 atm es 0.835 g/cm^3 . Calcúlese la distancia media que separa los centros de las moléculas. Compárese este valor con el diámetro molecular sabiendo que el covolumen es $b = 39.1 \text{ ml}$ por mol.

Calculamos el número de moléculas por cm^3

$$\text{núm de moléculas por cm}^3 = \frac{\rho (\text{g/cm}^3)}{P_M (\text{g/mol})} N_A \left(\frac{\text{moléculas}}{\text{mol}} \right) = 1.757 \cdot 10^{22}$$

El número de moléculas por unidad de longitud:

$$\text{núm de moléculas por cm} = \sqrt[3]{1.757 \cdot 10^{22}} = 2.62 \cdot 10^7 \text{cm}^{-1}$$

La distancia media:

$$d = \frac{1}{2.62 \cdot 10^7} = 3.82 \cdot 10^{-8} \text{cm} = 3.82 \text{ Angstrom}$$

El covolumen de un gas es la corrección introducida al volumen en la ecuación de Van der Waals y que corresponde al volumen ocupado por las moléculas del gas; se introduce para altas presiones, cuando el volumen del gas ya no se puede aproximar al espacio libre disponible para las moléculas del gas y equivale a 4 veces el volumen propio de las moléculas. Por lo tanto, el covolumen no es el volumen propio de una molécula sino el volumen que una molécula excluye para ser ocupado por el resto.

El volumen de 1 mol de gas se expresa como:

$$V = \frac{RT}{p} + b ; b = \text{covolumen}$$

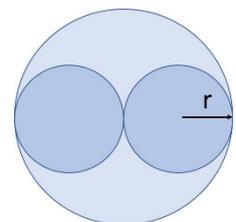
Si las moléculas son esféricas, y teniendo en cuenta el covolumen propuesto por el enunciado

$$b = 4N_A \frac{4}{3} \pi r^3 \rightarrow r = 1.57 \cdot 10^{-10} \text{m}$$

Por lo tanto, entre molécula y molécula existe un espacio de:

$$d - 2r = 0.68 \cdot 10^{-10} \text{m}$$

Lo que equivale a 1/5 de su diámetro



Problema.- Calcúlese el número de moléculas por unidad de volumen que existen en un gas a 300 K cuando la presión es de 10^{-3} mm Hg (condiciones de gas ideal). ¿Cuántas moléculas hay en un cubo de 1 mm de lado en dichas condiciones?

Considerando el gas ideal:

$$pV = nRT \rightarrow pV = kNT \rightarrow \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = 3.21 \cdot 10^{19} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3} = 3.21 \cdot 10^{10} \frac{\text{moléculas}}{\text{mm}^3}$$

Problema.- Las bombas de vacío modernas permiten alcanzar una rarificación hasta $p=4 \cdot 10^{-15}$ atm (a la temperatura ambiente). Hallar el número de moléculas de un gas en 1 cm^3 y la distancia media entre ellas bajo esta presión.

$$pV = kNT$$

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = 10^{11} \frac{\text{moléculas}}{\text{m}^3} = 10^5 \frac{\text{moléculas}}{\text{cm}^3}$$

La distancia media entre ellas:

$$d = \sqrt[3]{10^{-5}} = 0.2 \text{ mm}$$

1.2 Colisiones de las moléculas de un gas.

Coordenadas esféricas.

Ecuaciones de transformación de coordenadas esféricas a coordenadas cartesianas

$$x = r \sin(\theta) \cos(\phi)$$

$$y = r \sin(\theta) \sin(\phi)$$

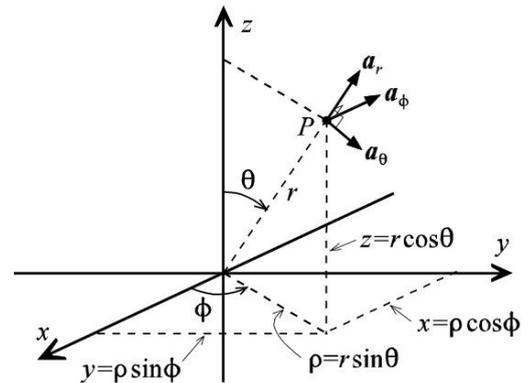
$$z = r \cos(\theta)$$

Ecuaciones de transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} ; r \in [0, \infty)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{z}{\sqrt{x^2 + y^2 + z^2}} \right) ; \theta \in [0, \pi]$$

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \right) ; \phi \in [0, 2\pi]$$

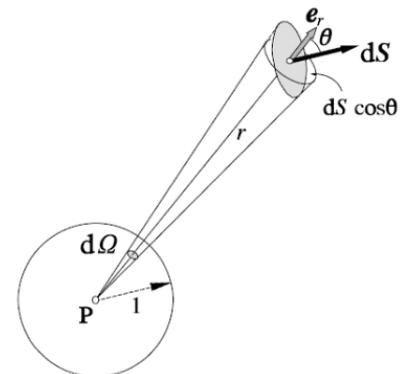


Ángulo sólido.

Se define el **ángulo sólido** Ω bajo el cual se ve una superficie S desde el punto P como el área de la proyección cónica de dicha superficie sobre una esfera de radio unidad centrada en P.

El ángulo sólido de cualquier superficie cerrada, desde el interior, es 4π sr

$$d\Omega = \frac{\bar{u}_r d\bar{S}}{r^2} = \frac{dS \cos \theta}{r^2} = \frac{dS_n}{r^2}$$



Tomando un sistema de coordenadas esféricas:

$$dS_n = r^2 \sin \theta d\theta d\phi$$

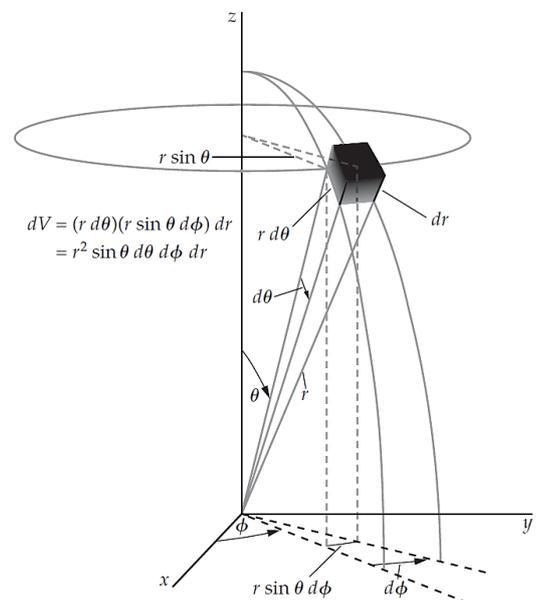
$$d\Omega_{\theta, \phi} = \frac{dS_n}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi$$

El ángulo sólido que subtende una superficie cerrada equivale al ángulo sólido de una superficie esférica, independientemente de la forma de la superficie cerrada:

$$\oint d\Omega = 4\pi \text{ sr} ; \Omega = \int_S \frac{\bar{u}_r d\bar{S}}{r^2}$$

Distribución de colisiones.

El postulado básico de la teoría cinética de los gases es que las direcciones y las magnitudes de las velocidades de las moléculas



están distribuidas al azar. Vamos a determinar los choques de moléculas del recipiente que impactarán contra un elemento de superficie de la pared.

En un sistema de N partículas, el número de partículas cuyas velocidades, de cualquier módulo, se encuentran en un ángulo sólido $d\Omega$:

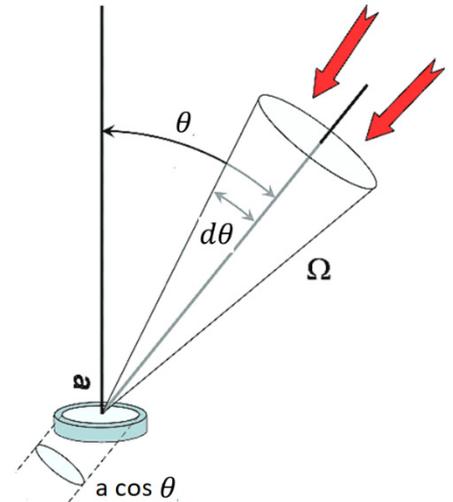
$$dN_{\theta,\phi} = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\phi$$

De N moléculas que se encuentran en el recipiente, consideremos aquellas dN_v que tienen una velocidad de v hasta $v+dv$. De todas estas moléculas, durante el tiempo Δt llegarán al área ΔS y chocarán contra ella las moléculas contenidas en el cilindro oblicuo de base ΔS y altura $v \cos \theta \Delta t$. La cantidad de estas moléculas será:

$$d\eta_{v,\theta,\phi} = dN_v \frac{d\Omega_{\theta,\phi}}{4\pi} \frac{\Delta S \, v \cos \theta \, dt}{V}$$

Definimos la **velocidad promedio** de todas las moléculas de la forma:

$$\langle v \rangle = \frac{1}{N} \int v \, dN_v$$



Para integrar todas las posibles colisiones, consideraremos todas las partículas que se encuentran en un ángulo sólido de un hemisferio ya que representa la zona de la que provienen las partículas; entonces, la **cantidad de colisiones contra el área ΔS , durante el tiempo Δt** , de las moléculas que viajan en las direcciones contenidas en los límites del ángulo sólido 2π sr y cuya velocidad tiene valores entre v y $v+dv$:

$$d\eta_v = \frac{dN_v \Delta S v \Delta t}{4\pi V} \int_0^{\pi/2} \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = \frac{dN_v \Delta S v \Delta t}{4V}$$

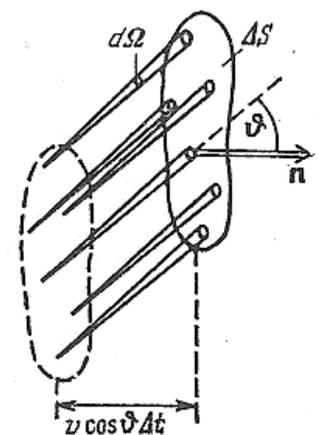
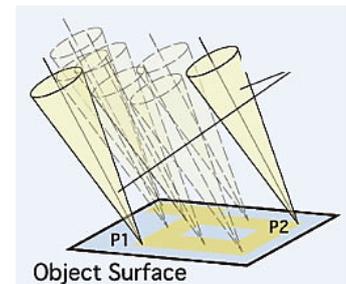
$$\eta = \frac{\Delta S \Delta t}{4V} \int v \, dN_v = \frac{\Delta S \Delta t}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle$$

Por lo tanto, el número de colisiones por unidad de superficie y unidad de tiempo:

$$\eta = \frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

En caso de que las velocidades respondan a la distribución de Maxwell-Boltzmann, la velocidad promedio:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}}$$



Problema.- ¿Qué fracción de las moléculas de un gas tienen velocidades cuya dirección corta el área limitada por el cono de ángulo sólido $\theta=45^\circ$, $\delta\theta=0'05$ rad, $\delta\phi=0'05$ rad?

En un sistema de N partículas, el número de partículas cuyas velocidades, de cualquier módulo, se encuentran en un ángulo sólido $d\Omega$: $dN_{\theta,\phi}$

$$dN_{\theta,\phi} = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \, d\theta d\phi \rightarrow \frac{\Delta N_{\theta,\phi}}{N} = \frac{1}{4\pi} \sin \theta \, \Delta\theta \Delta\phi = 1.41 \cdot 10^{-4}$$

Problema.- Calcular el número de moléculas de un mol de gas, cuyas velocidades están en el ángulo sólido definido por: $\theta=30^\circ$; $\delta\theta=\delta\phi=1''$

Teniendo en cuenta que un mol de gas contiene un número de Avogadro de moléculas, tendremos:

$$dN_{\theta,\phi} = \frac{N_A}{4\pi} \sin \theta \, d\theta d\phi \rightarrow \Delta N_{\theta,\phi} = \frac{N_A}{4\pi} \sin \theta \, \Delta\theta \Delta\phi = 5.64 \cdot 10^{11} \text{ moléculas}$$

Problema.- Se tiene una burbuja de aire, esférica, de radio $r=0.1$ mm a $p=1$ atm y $T=300$ K. ¿Cuántas moléculas de aire hay en ella? ¿Cuántas veces por segundo, por término medio, choca cada molécula de aire con las paredes?,

El número total de moléculas, considerando gas ideal:

$$pV = \frac{N}{N_A} RT \rightarrow N = \frac{pVN_A}{RT} = 1.026 \cdot 10^{14} \text{ moléculas}$$

El número de colisiones contra la pared del recipiente, por unidad de superficie y tiempo, será:

$$\frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

Teniendo en cuenta la velocidad media de las partículas, dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann, el número de colisiones η que colisionan contra un elemento de superficie ΔS , será:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{3N}{4\pi r^3} = 2.45 \cdot 10^{25} \frac{\text{molec}}{\text{m}^3} ; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} = 468.2 \text{ m/s} ; \quad \eta = \frac{1}{4} \Delta S n \langle v \rangle = 3.601 \cdot 10^{20}$$

El número de veces por segundo que colisiona una molécula será:

$$X = \frac{\# \text{ colisiones}}{\# \text{ moléculas}} = 3.51 \cdot 10^6$$

Problema.- Calcular el número de choques por segundo de las moléculas de aire, en condiciones normales sobre 1 mm^2 de pared. Densidad del aire en condiciones normales: $\rho=1.293$ g/l.

El número de colisiones contra la pared del recipiente, por unidad de superficie y área, será:

$$\frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

Teniendo en cuenta la velocidad media de las partículas, dada por la distribución de Maxwell-Boltzmann el número de colisiones η que colisionan contra un elemento de superficie ΔS , será:

$$\eta = \frac{1}{4} n \Delta S \langle v \rangle ; n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = \frac{\rho N_A}{P_M} = 2.6947 \cdot 10^{25} \text{ molec}/\text{m}^3$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} ; P_M = \frac{R\rho T}{p} \rightarrow \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8p}{\pi\rho}} = 446.7 \text{ m/s}$$

$$\eta = \frac{1}{4} n \Delta S \langle v \rangle = 3 \cdot 10^{21} \text{ colisiones/s}$$

————— • —————

Problema.- En un recipiente de capacidad $V=3.6$ litros se hace el vacío hasta $p=0.0001$ mm de Hg. Este recipiente queda en un ambiente a $T=300$ K y $p_0=1$ atm (Densidad del aire en condiciones normales: $\rho_0=1.293$ g/l.) y por tener un pequeño orificio la presión aumenta en diez horas hasta ser de $p=1$ mm de Hg. Calcular el área del orificio.

En primer lugar, calculamos el peso molecular a partir de la densidad:

$$\rho = p(P_M/RT) \rightarrow P_M = \frac{\rho RT}{p} = 28.9 \text{ g/mol}$$

Suponemos que, al ser muy pequeña la presión en el interior, no escapan moléculas del recipiente. Vamos a determinar las moléculas exteriores que entran en el recipiente (desde el exterior):

$$\eta = \frac{\Delta S \Delta t}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle$$

Podemos calcular n como:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} = 468.8 \text{ m/s} ; n = \frac{p_0}{kT} = 2.4475 \cdot 10^{25} \text{ molec}/\text{m}^3$$

Por lo tanto, las moléculas que han entrado en el recipiente son:

$$\eta = \frac{\Delta S \Delta t}{4} n \langle v \rangle = 2.8685 \cdot 10^{27} \Delta S \Delta t \text{ moléculas}$$

Las moléculas η que han entrado, y se encuentran en el recipiente, son:

$$\eta = \frac{(p_{final} - p_{inicial})V}{kT} = 1.1592 \cdot 10^{20} \text{ molec}$$

Sustituyendo el tiempo de 10 horas, queda $\Delta S = 1.12 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 = 1.12 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$

Debe tenerse en cuenta, en este problema, que también existen colisiones desde el interior del recipiente sobre el orificio de la pared y que saldrían al exterior (que podrían calcularse con la misma metodología aplicando la presión interior); sin embargo, como en el instante inicial y final la presión interior es varios órdenes de magnitud inferior a la exterior las colisiones del interior son prácticamente despreciables respecto a las del exterior. En caso de que las presiones hubieran sido similares, deberían haberse calculado las moléculas que entran y las que salen, a la hora de analizar el aumento de presión interior.

Por otra parte, en la solución del problema se ha aportado el dato de la densidad del aire en condiciones normales (273.15 K) cuando el problema se resuelve a 300 K. En el caso del aire, la temperatura afecta de forma relevante al cambio de la densidad y puede comprobarse al calcular el P_M del aire con dicho dato de

densidad, obteniéndose un valor más elevado del correcto (que equivale a 28.9 g/mol). Por poner un ejemplo, la densidad del aire a 15 °C es de 1.255 g/l y a 25 °C es de 1.19 g/l. Por lo tanto, para una resolución precisa del problema, deberían tenerse en cuenta los valores correctos de densidad y temperatura

Problema.- ¿Cuántos impactos moleculares recibe, por segundo, 1 cm² de superficie expuesta al aire a 1.0 atm y 300 K? Supóngase que la composición molar del aire es 21% de O₂ y 79% de N₂.

En primer lugar, determinamos las velocidades medias $\langle v \rangle$ del oxígeno y nitrógeno:

$$\langle v \rangle_{O_2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_{M,O_2}}} = 445.5 \text{ m/s} ; \quad \langle v \rangle_{N_2} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_{M,N_2}}} = 476.2 \text{ m/s}$$

El número de moléculas totales por unidad de volumen será:

$$n = \frac{p}{kT} = 2.45 \cdot 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$$

de las cuales, el 21% son oxígeno y el 79% nitrógeno

La velocidad media $\langle v \rangle$ de la mezcla de gases se determina como una media ponderada por su abundancia relativa:

$$\eta = \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{1}{4} n (0.21 \cdot \langle v \rangle_{O_2} + 0.79 \cdot \langle v \rangle_{N_2}) = 2.88 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/s}$$

Problema.- Calcular el número de gramos de N₂ que chocan por segundo contra las paredes de un balón esférico de 500 cm³ de capacidad, conteniendo 0.40 g de N₂ a la temperatura de 27° C.

La masa equivalente, será el producto de la masa de una molécula de N₂ por el número de colisiones contra la pared del recipiente, por unidad de superficie y tiempo, será:

$$m \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle = m \frac{1}{4} n \langle v \rangle$$

El número de moléculas por unidad de volumen:

$$p = \frac{m}{VP_M} RT ; \quad n = \frac{p}{kT} = \frac{m}{VP_M} N_A = 1.721 \cdot 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$$

Teniendo en cuenta la velocidad media de las partículas, la expresión del volumen y la superficie:

$$S = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{2/3} = 0.031 \text{ m}^2 ; \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} = 476.3 \text{ m/s}$$

$$M_{\text{colisiones}} = m \frac{1}{4} n \langle v \rangle = \frac{P_M}{N_A} \frac{1}{4} n \langle v \rangle = 9.5268 \cdot 10^4 \frac{\text{g}}{\text{s} \cdot \text{m}^2}$$

$$M_{\text{colisiones}} = m \frac{1}{4} n \langle v \rangle S = 2.9533 \cdot 10^3 \text{ g/s}$$

Problema.- Calcular la presión de vapor de sodio a la temperatura de 261°C sabiendo que a través de un pequeño orificio de 0.25 mm² de sección, practicado en la pared de un balón conteniendo sodio líquido en equilibrio con su vapor, pasan 6.2 · 10⁻⁴ g de sodio en 2 horas.

La masa que sale por el orificio será la masa de una molécula multiplicada por el número de colisiones que llegan a dicho orificio, y por la superficie y el tiempo:

$$M_{\text{expulsada}} = m \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle S \Delta t = \frac{P_M}{N_A} \frac{1}{4} n \langle v \rangle S \Delta t \rightarrow n = \frac{4 M N_A}{S \langle v \rangle \Delta t P_M}$$

donde:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} = 701 \frac{\text{m}}{\text{s}} ; \quad \frac{M}{\Delta t} = 8.61 \cdot 10^{-11} \text{ kg/s}$$

Por lo tanto, sustituyendo:

$$n = 5.1468 \cdot 10^{19} = \frac{p}{kT} \rightarrow p = 0.3786 \text{ Pa}$$

Problema.- Se estima que la presión de vapor de la plata a la temperatura de 2000 K es 170 tor. Calcular el número de gramos de plata que chocan, por centímetro cuadrado y segundo, contra las paredes de un recipiente conteniendo plata en equilibrio con su vapor a dicha temperatura.

1 torr es una medida de presión que equivale a 1 mm Hg; por lo tanto, la equivalencia en el sistema internacional es 133.32 Pa:

La masa de las colisiones, por unidad de superficie y por unidad de tiempo, será:

$$M_{\text{colisiones}} = m \cdot \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle v \rangle$$

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} = 626 \frac{\text{m}}{\text{s}} ; \quad n = \frac{p}{kT} = 8.21 \cdot 10^{23} \rightarrow M_{\text{colisiones}} = 2.3 \cdot 10^4 \frac{\text{g}}{\text{m}^2 \text{s}}$$

Problema.- En un recipiente de capacidad V=3.6 litros se hace el vacío hasta p_i=0.0001 mm de Hg. Este recipiente queda en un ambiente a T=300 K y presión exterior de p₀=1 atm (Peso molecular del aire seco 28.9 g/mol). El recipiente tiene un pequeño orificio de radio r=0.1 mm. Determinar:

- El número de moléculas, en función del tiempo, en el interior del recipiente.
- La presión, en función del tiempo, en el interior del recipiente.
- El tiempo transcurrido hasta que la presión interior del recipiente se acerque al 80% de la presión exterior.

A lo largo del problema consideraremos que la temperatura exterior es la misma que la temperatura interior.

El número de moléculas que entra en el recipiente, en la unidad de tiempo es constante, ya que la presión exterior no varía, y de valor:

$$\frac{dN_{\text{entrada}}}{dt} = \frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle S = \frac{1}{4} \langle v \rangle S \frac{p_0}{kT} = a = 9.0072 \cdot 10^{19} \text{ moléculas/s}$$

Por otra parte, las moléculas que salen del recipiente lo harán a un ritmo no constante, dependiente de la presión que exista en el interior del recipiente:

$$\frac{dN_{salida}}{dt} = \frac{1}{4} \left(\frac{N}{V} \right) \langle v \rangle S = b \cdot N = (10^{-3} \cdot N) \text{ moléculas/s}$$

Por lo tanto, el número neto de partículas que entra en el recipiente será la diferencia entre las que entran (ritmo cte) y las que salen (no cte); N_0 será el número de partículas que había inicialmente en el interior del recipiente:

$$N_0 = \frac{p_i}{kT} V = 1.16 \cdot 10^{16} \text{ moléculas}$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{dN_{entrada}}{dt} - \frac{dN_{salida}}{dt} = a - bN \rightarrow \frac{dN}{a - bN} = dt$$

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN}{a - bN} = \int_0^t dt \rightarrow N(t) = \frac{1}{b} [a - (a - bN_0) \cdot e^{-(bt)}]$$

La expresión anterior aporta el valor de N_0 cuando $t=0$; es decir:

$$N(t = 0) = \frac{1}{b} [a - (a - bN_0)] = N_0$$

Por otra parte, $(a - bN_0)$ es aproximadamente igual a "a" dado que $10^{19} - 10^{13} = 10^{19}$

$$N(t) \approx \frac{a}{b} (1 - e^{-(bt)})$$

Obsérvese que esta aproximación es equivalente a asumir que, en el instante inicial, el número de partículas en el interior del recipiente es prácticamente nulo; por otra parte, puede comprobarse que el cociente (a/b) es el número de partículas en el interior del recipiente cuando el tiempo sea infinito; es decir, cuando la presión interior haya igualado a la presión exterior. Por lo tanto:

$$N(t) = \frac{a}{b} (1 - e^{-(bt)}) = 8.81 \cdot 10^{22} [1 - e^{-(10^{-3}t)}]$$

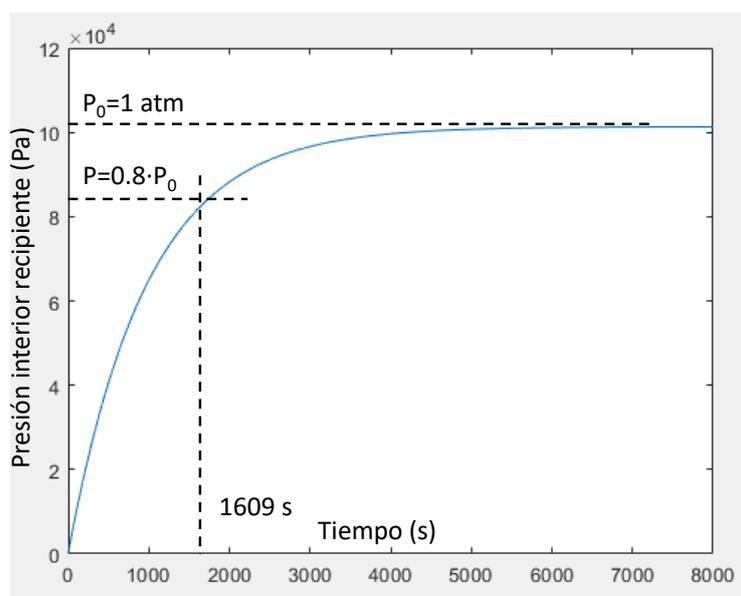
La ecuación horaria de la presión:

$$p(t) = \frac{kT}{V} N(t) = \frac{kT}{V} \frac{a}{b} (1 - e^{-(bt)}) = p_0 (1 - e^{-(bt)}) = p_0 [1 - e^{-(10^{-3}t)}]$$

El tiempo transcurrido hasta que la presión se acerque al 80% de la presión exterior lo podemos despejar de la ecuación de la presión:

$$\frac{p(t)}{p_0} = 0.8 = 1 - e^{-(10^{-3}t)}$$

$$t = -\frac{1}{10^{-3}} \ln(0.2) = 1609 \text{ s} = 26.82 \text{ minutos}$$



1.3 Teoría cinética de gases.

La teoría cinética de gases es el resultado más fundamental de la Física estadística ya que supone la unión del punto de vista microscópico de las partículas, representado a través de la energía cinéticas de las mismas (velocidad y masa), con el punto de vista macroscópico, representado a través de la ecuación de los gases perfectos (presión y temperatura). Tomaremos el modelo de gas ideal.

Gas ideal: en los gases las moléculas son numerosas y la separación promedio entre ellas es grande en comparación con sus dimensiones (ocupan un volumen despreciable en el contenedor; se consideran partículas).

Leyes de la mecánica y movimiento aleatorio: las moléculas obedecen las leyes de movimiento de Newton, pero como un todo tienen un movimiento aleatorio (cualquier dirección y cualquier rapidez)

Colisiones elásticas: las moléculas interactúan sólo mediante fuerzas de corto alcance durante colisiones elásticas. Esto es consistente con el modelo de gas ideal, en el que las moléculas no ejercen fuerzas de largo alcance unas sobre otra.

Las moléculas tienen colisiones elásticas contra las paredes. Estas colisiones conducen a la presión macroscópica sobre las paredes del contenedor.

Gas homogéneo: el gas en consideración es una sustancia pura; es decir, todas las moléculas son idénticas.

- Hablaremos de moléculas del gas, aunque se traten de gases monoatómicos.
- Las distancias entre las moléculas son grandes para despreciar interacciones (salvo las colisiones).
- Se desprecia la acción de la gravedad.
- Las colisiones contra las paredes del recipiente son elásticas.
- El momento se conserva; las colisiones entre moléculas no cambian el momento total del sistema.

Interpretación cinética de la temperatura.

Vamos a establecer el modelo analítico que cumple todas estas condiciones:

Las velocidades medias, a lo largo de los ejes coordenados, son nulas:

$$\langle v_x \rangle = \langle v_y \rangle = \langle v_z \rangle = 0$$

Las velocidades a lo largo del eje X no estarán relacionadas con las velocidades a lo largo del eje Y ó Z; esta independencia implica:

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$$

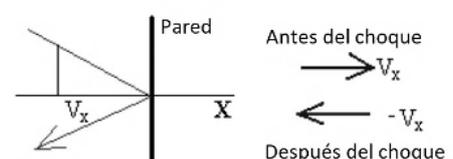
$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rightarrow \langle v^2 \rangle = 3\langle v_x^2 \rangle$$

Las moléculas que, en un intervalo Δt , tienen posibilidad de colisionar con la pared son las que se encuentran a una distancia $|v_x|\Delta t$. El cambio en el momento, tras la colisión (elástica que conserva el momento lineal) de una partícula que se desplaza paralela al eje X:

$$\Delta P = 2mv_x$$

El cambio tras la colisión de N_x partículas:

$$\Delta P = 2mN_x v_x$$



Dado que tienen velocidades arbitrarias, podemos suponer que solamente colisionan la mitad de las moléculas que se encuentran en el volumen, dado que sólo la mitad, en promedio, tendrán velocidad hacia la parte positiva de las X. Por otra parte, las moléculas N_x que golpean la pared, en un tiempo Δt , son la fracción del total de moléculas que ocupan el volumen $A \cdot v_x \cdot \Delta t$; estas condiciones las expresamos como:

$$N_x = \frac{N}{V} A v_x \Delta t ; \quad v_x^2 = \frac{1}{2} \langle v_x^2 \rangle$$

Si $n=N/V$ es el número de partículas por unidad de volumen:

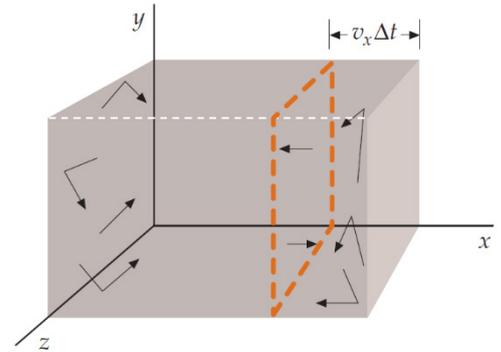
$$\Delta P = mn \langle v_x^2 \rangle A \Delta t$$

Entonces, la fuerza ejercida sobre la pared de sección A:

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = mn \langle v_x^2 \rangle A$$

Y la presión, p:

$$p = \frac{F}{A} = mn \langle v_x^2 \rangle \rightarrow pV = 2N \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle$$



Utilizando la ecuación de los gases perfectos:

$$pV = NkT \rightarrow NkT = 2N \left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle = \frac{2}{3} \left(\frac{N}{V} \right) \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle$$

$$\frac{3}{2} kT = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = E_{K, \text{traslacional}}$$

La temperatura absoluta definida, por ejemplo, para un termómetro de gas ideal es una medida directa de la energía media de traslación de las moléculas del gas

La energía cinética traslacional promedio de cada molécula es $\frac{3}{2} kT$; además de la energía cinética traslacional, las moléculas también tienen energía rotacional y vibracional; sin embargo, solo la energía cinética es relevante en el cálculo de la presión ejercida sobre las paredes del contenedor de gas.

La energía traslacional de n moles, con N moléculas:

$$E_K = \frac{3}{2} kNT = \frac{3}{2} nRT$$

Por lo tanto, la energía cinética traslacional es $(3/2)kT$ por molécula y $(3/2)RT$ por mol.

Velocidad cuadrática media:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3kT}{m} = \frac{3N_A kT}{N_A m} = \frac{3RT}{P_M} = \frac{3pV}{nP_M} = \frac{3p}{\rho} \rightarrow v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{P_M}}$$

Rapidez media cuadrática

Gas	Masa molar (g/mol)	v_{rms} a 20°C(m/s)	Gas	Masa molar (g/mol)	v_{rms} a 20°C(m/s)
H ₂	2.02	1 902	NO	30.0	494
He	4.00	1 352	O ₂	32.0	478
H ₂ O	18.0	637	CO ₂	44.0	408
Ne	20.2	602	SO ₂	64.1	338
N ₂ o CO	28.0	511			

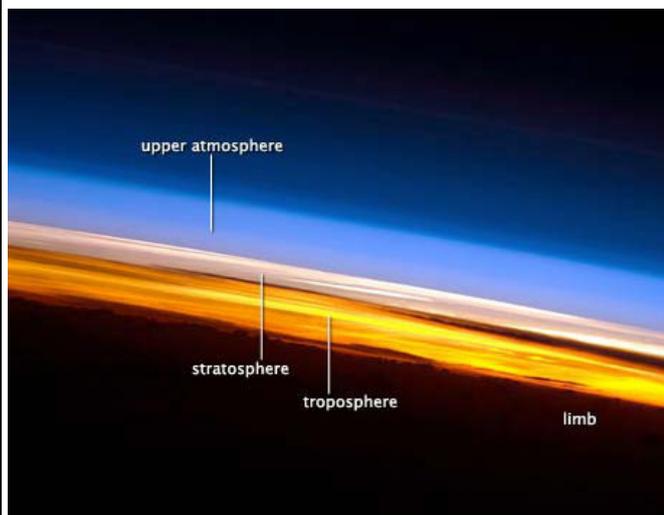
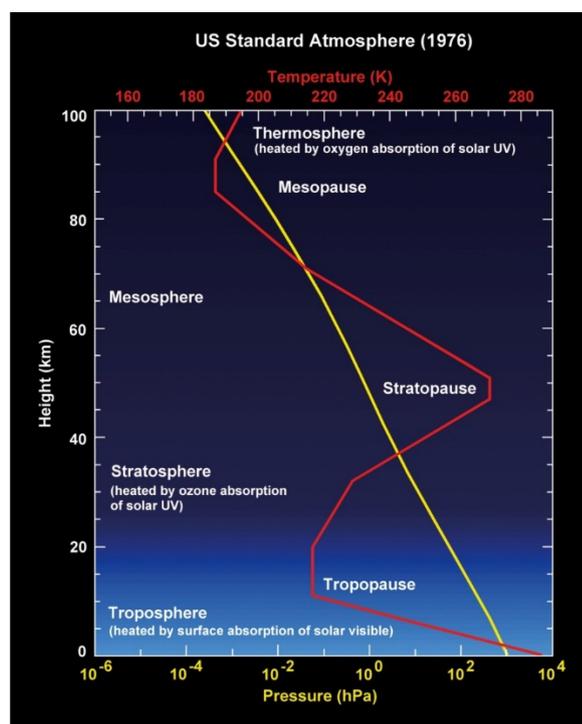
Cada grado de libertad aporta $(1/2)kT$ a la energía de un sistema, donde posibles grados de libertad son aquéllos asociados con la traslación, rotación y vibración de las moléculas.

Velocidad de efusión: La efusión es el proceso que ocurre cuando un gas que está bajo presión escapa de un recipiente hacia el exterior por medio de una abertura.

$$v_{efusión} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

La termosfera es una de las capas de la atmósfera terrestre (la cuarta específicamente) llamada así por las elevadas temperaturas que se alcanzan en ella debido a que los gases están ionizados (por eso también se denomina ionosfera). Si el sol está activo, las temperaturas en la termosfera pueden llegar a 1500 °C

La temperatura es una interpretación de la teoría cinética



Problema.- Un haz paralelo de moléculas de N₂, que se desplaza a una velocidad $v=400$ m/s, incide sobre una pared bajo un ángulo $\varphi=30^\circ$ a su normal. La concentración de las moléculas en el haz $n=0.90 \cdot 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Hallar la presión que el haz ejerce sobre la pared, considerando que las moléculas se reflejan de ésta de acuerdo con la ley del choque absolutamente elástico.

Aplicamos la segunda ley de Newton, en que la fuerza es la variación de la cantidad de movimiento; notar el factor “2” que es diferente de la deducción de la teoría cinética de gases, porque en este caso el movimiento de las partículas no es aleatorio:

$$F = \frac{\Delta P}{\Delta t} = 2mn\langle v_x^2 \rangle A$$

$$p = \frac{F}{A} = 2mn\langle v_x^2 \rangle = 2 \frac{P_M}{N_A} n v^2 \cos^2 \varphi = 1.0043 \cdot 10^5 \text{ Pa} \sim 1 \text{ atm}$$

Problema.- Un recipiente de 5 cm^3 contiene gas N_2 a la presión de 0.2 atm siendo la velocidad cuadrática media de $4000 \text{ m}^2/\text{s}^2$. Determinar el número de moles de N_2 en dicho recipiente.

La velocidad cuadrática media se expresa como:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{P_M} = \frac{3pV}{nP_M} \rightarrow n = \frac{3pV}{\langle v^2 \rangle P_M}$$

$$p = 0.2 \cdot 101325 \text{ Pa} ; P_M = 28 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mol}} ; V = 5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \rightarrow n = 0.00271 \text{ moles}$$

Problema.- Calcular la velocidad de efusión del gas N_2 por un orificio de un recipiente que contiene 2 moles de dicho gas a 25°C

Se denomina velocidad de efusión a la $v_{\text{efusión}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$

$$v_{\text{efusión}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3p}{\rho}}$$

La ecuación del gas ideal:

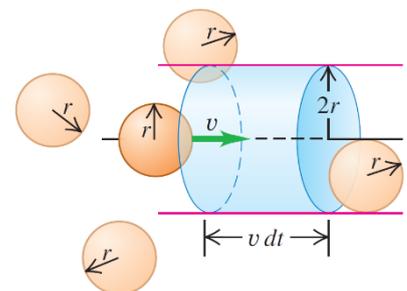
$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{P_M} = 88.5 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{s}^2$$

La velocidad de efusión: $v_{\text{efusión}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 515.4 \frac{\text{m}}{\text{s}}$

Recorrido libre medio.

El recorrido libre medio es la distancia media recorrida por una molécula entre colisiones. En un tiempo corto dt , una molécula con rapidez v recorre una distancia $v \cdot dt$, chocando con cualquier molécula que esté en el volumen cilíndrico con radio $2r$ y longitud $v \cdot dt$. El volumen del cilindro es $4\pi r^2 v dt$. Hay N/V moléculas por unidad de volumen, por lo que el número dN de las que tienen su centro en este cilindro es:

$$dN = 4\pi r^2 v \frac{N}{V} dt$$



La ecuación anterior es aplicable en el caso de movimiento de una sola molécula (el resto en reposo); por eso, el análisis se complica mucho más si todas las moléculas se mueven a la vez, en cuyo caso los choques son más frecuentes, y la ecuación anterior debe multiplicarse por un factor $\sqrt{2}$; así, el número de choques por unidad de tiempo, considerando todas las moléculas:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi\sqrt{2}r^2vN}{V}$$

El tiempo medio entre choques, llamado tiempo libre medio es el recíproco de dicha expresión.

$$t_{med} = \frac{V}{4\pi\sqrt{2}r^2vN}$$

La distancia (o camino) libre media es la distancia promedio que recorre una partícula antes de colisionar. Se calcula como el producto del tiempo medio entre colisiones y la velocidad promedio de la molécula; por lo tanto, usando la ecuación del gas ideal, tendremos:

$$\lambda = v_{avg}t_{med} = \frac{kT}{4\pi\sqrt{2}r^2p} = \frac{1}{\sqrt{2}\left(\frac{N}{V}\right)\pi d^2}$$

Si se aumenta la temperatura a presión constante, el gas se expande, la distancia media entre moléculas se incrementa y λ aumenta. Si se aumenta la presión a temperatura constante, el gas se comprime y λ disminuye.

Problema.- Calcular el recorrido libre medio de las moléculas de aire contenidas en una habitación a 1 atm de presión y 25°C. El radio de las moléculas de aire se considera $r=1.5 \cdot 10^{-10}$ m.

La densidad de partículas, por unidad de volumen:

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = 2.5 \cdot 10^{25} \text{ mol}/\text{m}^3$$

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\left(\frac{N}{V}\right)4\pi r^2} \cong 10^{-7} \text{ m}$$

Problema.- Una vasija de 2 litros contiene nitrógeno a 1 atm y 25°C. a) ¿Cuántos choques por segundo efectúa una molécula contra otras moléculas?, b) ¿Cuál es la frecuencia de choque contra 1 mm² de superficie del recipiente? (Diámetro molecular medio de la molécula de N₂, $d=3.5$ angstroms)

a) Calculamos la velocidad media de las moléculas utilizando la distribución de Maxwell-Boltzmann; y la densidad de partículas (N/V) mediante la ecuación del gas ideal:

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} = 474.68 \text{ m/s} \quad ; \quad n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT} = 2.46 \cdot 10^{25} \text{ moléculas}/\text{m}^3$$

El número de choques, dN , que solo una molécula de radio medio r verifica en el tiempo dt , viene dado por:

$$dN = 4\pi\sqrt{2}r^2v\frac{N}{V}dt \rightarrow \frac{dN}{dt} = 4\pi\sqrt{2}r^2vn = 6.3 \cdot 10^9 \text{ colisiones}/\text{s}$$

b) El número de colisiones contra la pared de 1 mm^2 :

$$N_c = \frac{1}{4} n S \langle v \rangle = 2.93 \cdot 10^{21} \text{ colisiones/s}$$

Ecuación de supervivencia.

El número de moléculas que, tras recorrer una distancia λ aún no han sufrido una colisión en el intervalo $d\lambda$ (notar que, ahora, N es el número de moléculas que chocan, mientras que en la ecuación anterior N era el número de moléculas total):

$$-dN = PN d\lambda$$

Para $\lambda=0$, $N=N_0$.

$$N = N_0 e^{-P\lambda}$$

Es el número de moléculas con recorridos libres mayores que λ . El recorrido libre medio λ_0 será:

$$\lambda_0 = \frac{\int_0^{\infty} \lambda dN}{N_0} = P \int_0^{\infty} \lambda e^{-P\lambda} d\lambda = \frac{1}{P} \rightarrow P = \frac{1}{\lambda_0}$$

Por lo tanto, el número de moléculas cuyo recorrido libre medio es superior a λ :

$$N = N_0 e^{-\lambda/\lambda_0}$$

El número de partículas con recorridos libres medios comprendidos entre λ y $\lambda+d\lambda$

$$dN = \frac{N_0}{\lambda} e^{-\lambda/\lambda_0} d\lambda$$

El número de moléculas con recorridos libres medios comprendidos entre λ_1 y λ_2

$$\Delta N = N_0 \left(e^{-\frac{\lambda_1}{\lambda_0}} - e^{-\frac{\lambda_2}{\lambda_0}} \right)$$

Problema.- El recorrido libre medio de las moléculas de un cierto gas es: $\lambda_0=3 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$. En un mol de este gas, ¿Cuántas moléculas hay cuyos recorridos libres sean mayores que $\lambda_1=4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$? ¿Cuántas de recorridos libres comprendidos entre λ_1 y $\lambda_2 = 8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$?

a) Por lo tanto, el número de moléculas cuyo recorrido libre medio es superior a λ_1 :

$$N = N_0 e^{-\lambda_1/\lambda_0} = 1.59 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

b) El número de moléculas con recorridos libres medios comprendidos entre λ_1 y λ_2

$$\Delta N = N_0 \left(e^{-\frac{\lambda_1}{\lambda_0}} - e^{-\frac{\lambda_2}{\lambda_0}} \right) = 1.17 \cdot 10^{23} \text{ moléculas}$$

Variación de la concentración de gases con la altura.

Los gases, a diferencia de los líquidos, sufren compresibilidad por la gravedad, por lo que su densidad disminuye con la altura. Por otra parte, a pesar de que la atmósfera es una mezcla de gases, su comportamiento es, también, el de un gas ideal, de acuerdo con la ley de Dalton. Por lo tanto, vamos a combinar la ecuación de estado del gas ideal junto con la ecuación fundamental de la hidrostática para determinar el comportamiento de las concentraciones de gases con la altura.

La ley del gas ideal, involucrando la densidad:

$$pV = \frac{m}{P_M} RT \rightarrow \rho = p \frac{P_M}{RT}$$

La ecuación fundamental (ecuación diferencial) de la hidrostática:

$$dp = -\rho g dh$$

Combinando ambas ecuaciones, asumiendo atmósfera isoterma y que la aceleración de la gravedad también es constante para integrar la ecuación diferencial, tendremos:

$$\frac{dp}{p} = -\frac{gP_M}{RT} dh \rightarrow p(h) = p_0 \exp\left(-\frac{gP_M}{RT} h\right)$$

En el caso de considerar la temperatura constante, las relaciones entre las presiones y las relaciones entre las densidades, a una altura dada, son iguales; por lo tanto, también serán constantes las relaciones entre las concentraciones del gas. Y lo mismo puede decirse para los gases constituyentes de la mezcla, dado que se cumple la ley de Dalton

$$\frac{p(h)}{p_0} = \frac{\rho(h)}{\rho_0} = \frac{[gas](h)}{[gas]_0} = \exp\left(-\frac{gP_{M,gas}}{RT} h\right)$$

Finalmente, si η es la relación entre las concentraciones de dos gases a una determinada altura de la atmósfera isoterma, puede determinarse la relación entre ambos gases a una altura h , en la forma:

$$[gas_1](h) = [gas_1]_0 \exp\left(-\frac{gP_{M,gas_1}}{RT} h\right) ; [gas_2](h) = [gas_2]_0 \exp\left(-\frac{gP_{M,gas_2}}{RT} h\right)$$

$$\eta = \frac{[gas_1]_h}{[gas_2]_h} ; \eta_0 = \frac{[gas_1]_0}{[gas_2]_0} \quad \eta = \eta_0 \exp\left(\frac{gh}{RT} (P_{M,gas_2} - P_{M,gas_1})\right)$$

Problema.- Sea η_0 la relación entre las concentraciones de las moléculas de hidrógeno y de nitrógeno cerca de la superficie de la Tierra, y η , la relación correspondiente a la altura $h=3000$ m. Determinar a qué es igual la relación η/η_0 , si la temperatura $T=280$ K, suponiendo que la temperatura y la aceleración de la caída libre no dependen de la altura.

Unificando la ecuación de los gases ideales junto con la ecuación fundamental de la hidrostática, tendremos, para el aire mezclado o para cualquiera de los gases componentes (ley de Dalton):

$$\frac{[H_2](h)}{[H_2]_0} = \exp\left(-\frac{gP_{M,H_2}}{RT}h\right) \quad ; \quad \frac{[N_2](h)}{[N_2]_0} = \exp\left(-\frac{gP_{M,N_2}}{RT}h\right)$$

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{gh}{RT}(P_{M,N_2} - P_{M,H_2})\right)$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1.39$$

Problema.- En un recipiente vertical infinitamente largo se encuentra un gas que se compone de dos clases de moléculas de masas P_{M1} y P_{M2} , siendo $P_{M2} > P_{M1}$. Las concentraciones de estas moléculas en el fondo del recipiente son iguales a n_1 y n_2 , respectivamente, con la particularidad de que $n_2 > n_1$. Considerando que la temperatura T no varía con la altura y que la aceleración de la caída libre es igual a g , hallar la altura h , a la cual las concentraciones de ambas clases de moléculas serán idénticas.

$$n_1(h) = n_1 \exp\left(-\frac{gP_{M1}}{RT}h\right)$$

$$n_2(h) = n_2 \exp\left(-\frac{gP_{M2}}{RT}h\right)$$

$$\frac{n_1(h)}{n_2(h)} = 1 = \frac{n_1}{n_2} \exp\left(\frac{gh}{RT}(P_{M2} - P_{M1})h\right) \rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{gh}{RT}(P_{M1} - P_{M2})h\right)$$

$$h = \frac{RT}{g} \frac{\ln(n_1) - \ln(n_2)}{P_{M1} - P_{M2}}$$

Problema.- La expresión que aporta la velocidad media cuadrática de los gases, de acuerdo con la teoría cinética es: $v_{rms} = \sqrt{3kT/m}$. Relacionar este dato con la posibilidad de que un planeta tenga, o no tenga, atmósfera y de qué estaría compuesta dicha atmósfera.

La velocidad que necesitan los cuerpos para salir del campo gravitatorio terrestre es la denominada velocidad de escape, que se calcula igualando la energía cinética y potencial gravitatoria; es decir:

$$\frac{1}{2}mv_{esc}^2 = G \frac{Mm}{r^2} \Rightarrow v_{esc} = \sqrt{\frac{2GM}{r^2}}$$

Sustituyendo los datos de la Tierra ($M=5.98 \cdot 10^{24}$ kg, $r=6.37 \cdot 10^6$ m) se encuentra que la velocidad de escape es 11.3 km/s. La velocidad raíz media cuadrática de los gases encontrados en la atmósfera terrestre, a su temperatura promedio, son: hidrógeno, 1908 m/s; helio, 1350 m/s; nitrógeno, 510 m/s; oxígeno, 477 m/s; dióxido de carbono, 407 m/s. En todos los casos la v_{rms} es menor que la v_{esc} y podemos llegar a la conclusión que ninguna molécula de gas puede vencer la atracción gravitacional y escapar de la tierra. Este análisis es grosso modo ya que debe tenerse en cuenta lo siguiente: la velocidad raíz media cuadrática v_{rms} es una velocidad promedio, y ello significa que hay muchas moléculas que se mueven con velocidades mayores o menores que v_{rms} . Aún si v_{rms} es menor que v_{esc} , un cierto número de moléculas se mueven con velocidades iguales o mayores que v_{esc} , y éstas pueden escapar de la tierra, especialmente si se encuentran en las capas superiores de la atmósfera. De las cifras arriba indicadas, vemos que este efecto es más importante para los gases ligeros que para los pesados, y ésta es una de las razones por la cual el hidrógeno y el helio son escasos

en nuestra atmósfera. Se ha estimado que, debido a este efecto gravitatorio, el hidrógeno escapa de la tierra a un promedio de $1,3 \times 10^{11}$ átomos por segundo, lo cual equivale aproximadamente a 600 kg por año. Sin embargo, esto no representa la pérdida total de hidrógeno de la superficie terrestre, y la pérdida neta puede ser diferente debido a otros procesos. Para el planeta Mercurio, la velocidad de escape es mucho menor que para la Tierra; lo más probable es que haya perdido casi toda su atmósfera. Lo mismo es cierto para la Luna. Venus tiene una velocidad de escape casi igual a la de la tierra. Marte tiene una velocidad de escape alrededor de $1/6$ la de la tierra, y por ello retiene algo de su atmósfera, pero ha perdido proporcionalmente una fracción mayor de su atmósfera. De hecho, la presión atmosférica de Marte es mucho menor que la de la tierra. Para los otros planetas, la velocidad de escape es mayor que la de la Tierra, y por ello todavía retienen la mayor parte de sus atmósferas originales. Sin embargo, por otras razones, la composición de las atmósferas de estos planetas es diferentes de la de la tierra.



2 Teorema de equipartición de la energía

2.1 Teorema de equipartición de la energía.

La teoría cinética de gases estableció que la energía cinética promedio asociada con el movimiento traslacional, en cualquier dirección, es: por cada molécula: $\frac{1}{2}kT$, y por cada mol: $\frac{1}{2}RT$. Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, tiene una energía cinética promedio, por molécula, de $\frac{1}{2}kT$, ó por mol: $\frac{1}{2}RT$ asociada a cada grado de libertad. Por ello, la energía cinética traslacional de un gas es:

$$E_K = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

Si la energía de una molécula, asociada con su movimiento en una dirección, se incrementa (por colisiones entre moléculas o en una fase de compresión del gas), instantáneamente redistribuirá la energía añadida. Cuando el gas se encuentre en equilibrio, de nuevo, la energía será distribuida entre las energías cinéticas traslacionales asociadas a las direcciones x,y, z

El teorema de equipartición es un resultado de la mecánica estadística clásica. Cada componente de posición y momento (incluyendo posición angular y velocidad angular) que aparece como un término cuadrático en la expresión de la energía, es denominado grado de libertad.

Los grados de libertad típicos son asociados a la energía cinética de traslación, rotación, vibración y energía potencial de vibración.

Términos de energía de la partícula:

- Energía cinética de **traslación**, en 3 direcciones espaciales: $\frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$
- Energía cinética de **rotación**, en cada eje de rotación: $\frac{1}{2}I\omega^2$
- Energía potencial de **vibración**: $\frac{1}{2}K\xi^2$

Todas estas formas de energía se pueden expresar como términos al cuadrado del tipo $b_i p_i^2$; existe un término al cuadrado, de los mencionados, por cada grado de libertad, habiendo f grados de libertad. Por lo tanto, la energía de la partícula queda como:

$$\varepsilon = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + \dots + b_f p_f^2$$

Problema.- Calcular la energía cinética media de traslación de una molécula de gas helio a 40° C en electrón-voltios.

El teorema de equipartición aporta, para una molécula en su movimiento de traslación con 3 grados de libertad, la siguiente energía promedio:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} kT = 6.48 \cdot 10^{-21} J$$

$$1 eV = 1.6 \cdot 10^{-19} J \rightarrow \langle E \rangle = 4.05 \cdot 10^{-2} eV$$

Problema.- En un balón de 1 litro existen 10^{20} moléculas monoatómicas cuya energía cinética media, por molécula, es 10^{-13} erg. Calcular la presión del gas.

Equivalencia de unidades: $1 \text{ ergio(erg)} = 10^{-7} \text{ Joules(J)}$

Aplicando el teorema de equipartición y la ecuación del gas ideal

$$n = \frac{N}{V} ; \quad \langle E \rangle = \frac{3p}{2n} ; \quad p = \frac{2}{3} n \langle E \rangle = 6.763 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$$

Problema.- Un vaso cerrado contiene agua líquida en equilibrio con su vapor a 100°C y 1 atm. Un gramo de vapor de agua a esta temperatura y presión ocupa un volumen de 1610 cm^3 .

a) ¿Cuántas moléculas hay en 1 cm^3 de vapor?

b) Comparar la energía cinética media de traslación de una molécula de vapor con la energía que se necesita para vaporizarla partiendo del estado líquido en las condiciones indicadas.

(Dato: calor de vaporización del agua: $L_v = 2260 \cdot 10^3 \text{ J/kg.}$)

a) El número de moléculas, por cada grado de vapor de agua es:

$$N = \frac{N_A}{P_M} = \frac{N_A}{18 \text{ g/mol}} = 3.35 \cdot 10^{22} \text{ moléculas/g}$$

El número de moléculas, en 1 cm^3 :

$$N = \frac{3.35 \cdot 10^{22} \text{ moléculas/g}}{1670 \text{ cm}^3/\text{g}} = 2.01 \cdot 10^{19} \text{ moléculas/cm}^3$$

b) La energía media por molécula nos la proporciona el teorema de equipartición de la energía:

$$\langle E \rangle_{\text{traslacional}} = \frac{3}{2} kT = 7.72 \cdot 10^{-21} \text{ J/molécula}$$

El calor latente de vaporización del agua, a 100°C , es de 536 cal/g , por lo que la energía media por molécula será:

$$\langle E \rangle_{\text{vaporización}} = \frac{540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot 4.18 \frac{\text{J}}{\text{cal}}}{N_A \frac{\text{moléculas}}{\text{mol}}} = 6.70 \cdot 10^{-20} \text{ J/molécula}$$

Por lo tanto:

$$\frac{\langle E \rangle_{\text{vaporización}}}{\langle E \rangle_{\text{traslacional}}} = 8.7$$

Problema.- Determinése la energía necesaria para que una molécula de agua escape de la superficie libre a la temperatura de ebullición. (Dato: calor de vaporización del agua: $L_v=2260 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$.)

Consideraremos que la energía térmica Q suministrada a una molécula de agua se invierte en extraerla del líquido, E , y darle una energía cinética traslacional propia del vapor a 100°C , $\langle E \rangle$.

$$Q = \langle E \rangle_{\text{traslacional}} + E$$

$$Q = \frac{540 \cdot 18 \cdot 4.18}{N_A} = 6.70 \cdot 10^{-20} \text{ J/molécula}$$

$$\langle E \rangle_{\text{traslacional}} = \frac{3}{2} kT = 7.72 \cdot 10^{-21} \text{ J/molécula}$$

$$E = Q - \langle E \rangle_{\text{traslacional}} = 59.2 \cdot 10^{-21} \text{ J/molécula}$$

————— • —————

Problema.- Suponiendo que la temperatura máxima de la superficie de la luna sea de 150°C , demostrar que es imposible que nuestro satélite pueda tener una atmósfera de hidrógeno.

Para que la Luna pueda tener una partícula de masa m a la distancia r de su centro es preciso que la energía potencial gravitatoria sea superior a la cinética traslacional de la partícula; es decir, debe cumplir la siguiente condición:

$$G \frac{M_L m}{R_L} > \frac{3}{2} kT \rightarrow m > \frac{3}{2} \frac{k R_L}{G M_L} T = 3.16 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$$

Si suponemos moléculas de hidrógeno monoatómico, $m_H=1.6725 \cdot 10^{-27} \text{ kg} < 3.16 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$

Si suponemos hidrógeno diatómico, H_2 , la condición se cumple con muy poco margen. Sin embargo, la energía propuesta por el teorema de equipartición es la media de las partículas y la masa es muy poco superior al valor crítico, por lo que habría habido muchas partículas de energía superior a la de escape y, también, al cabo de un corto intervalo de tiempo habría desaparecido todo el hidrógeno.

————— • —————

2.2 Energía traslacional, rotacional y vibracional de las moléculas de un gas.

La energía cinética traslacional (del cdm) media de las moléculas de un gas, debida a su movimiento de traslación es $(3/2)kT$ por lo que cabe suponer que corresponde a $(1/2)kT$ por cada grado de libertad. Si el movimiento del cdm se produjera en el plano, la energía media sería kT

En un gas ideal monoatómico, no existen términos de energía rotacional, vibracional, etc. Sólo existe la energía traslacional, con tres grados de libertad. La energía y la ecuación del gas ideal se expresan como:

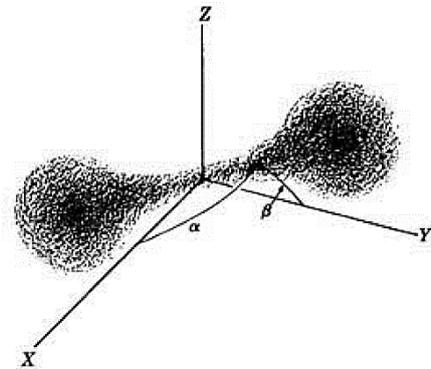
$$\langle E \rangle = \frac{3}{2}kT \quad ; \quad pV = NkT$$

Por lo tanto, la relación entre otras magnitudes termodinámicas macroscópicas como la presión y la energía quedan como:

$$\langle E \rangle = \frac{3p}{2n} \quad p = \frac{2}{3}n\langle E \rangle$$

Considerando la rotación: si la molécula es lineal se necesitan dos ángulos para fijar su orientación. Por lo tanto, su energía será kT , y la del gas de N moléculas será NkT .

En el caso del movimiento vibracional, una molécula diatómica lineal sólo tiene un grado de libertad (modo normal de vibración) pero en este caso se compone de dos términos de la energía: cinética y potencial, cuyo valor medio es el mismo. Por eso cuenta como dos grados de libertad: su energía será kT , y la del gas de N moléculas será NkT



A temperaturas suficientemente altas, como para que kT sea grande respecto al espaciado de los niveles de energía asociados con un cierto grado de libertad de las moléculas, la energía molecular media, por grado de libertad, es $(1/2)kT$. La energía vibracional contribuye con la energía kT por grado de libertad (modo normal de vibración) debido a la energía potencial involucrada.

2.3 Grados de libertad.

La determinación de los grados de libertad de las moléculas se realiza clasificándolos en traslación, vibración y rotación, partiendo del máximo de grados de libertad correspondientes a todos los átomos individuales que forman la molécula; es decir: una molécula que tuviera j átomos tendría, inicialmente $3j$ grados de libertad considerando que los j átomos individuales pueden trasladarse por las 3 direcciones del espacio (obviamente no pueden rotar ni vibrar al ser puntuales). Cuando los átomos están unidos mediante enlaces moleculares, dichos enlaces no son rígidos (si lo fueran serían ligaduras restrictivas del movimiento) por lo que cambian cualitativamente el tipo de movimiento. Así, algunos grados de libertad de traslación son cambiados a grados de libertad de rotación o vibración

Una molécula constituida por j átomos, tendría $3j$ grados de libertad de movimiento, clasificados en la siguiente forma:

- Movimiento de traslación del centro de masas: $t=3$ correspondientes a las 3 dimensiones del espacio.
- Movimiento de rotación, respecto a ejes principales; si la molécula es lineal, sólo tendrá dos posibles rotaciones (ya que los átomos son puntuales) y si la molécula no es lineal, tendrá 3 rotaciones respecto a sus 3 ejes principales: $r=2$ (lineal), $r=3$ (no lineal)
- Modos normales de vibración: son más difíciles de identificar por lo que se calculan restando sobre el total. Así, $v=3j-t-r$; los modos normales de vibración cuentan por 2 grados de libertad en el teorema de equipartición, ya que tienen dos términos de energía implícitos: la energía cinética de traslación de los átomos unidos más la energía potencial elástica de los enlaces: términos de E_K y E_U

Por lo tanto, finalmente, tendremos un total f grados de libertad: $f=t+r+2\cdot v$

El teorema de equipartición de la energía, distribuye la energía aportando $(1/2)kT$ por cada grado de libertad:

$$\langle E \rangle = \frac{f}{2} kT \text{ energía de la molécula}$$

$$U = \frac{f}{2} NkT \text{ energía del sistema}$$

Moléculas lineales de N átomos (por ejemplo, CO_2 con $N=3$):

Modos normales de vibración: $v = 3N - 3 - 2$

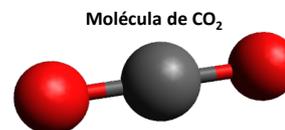
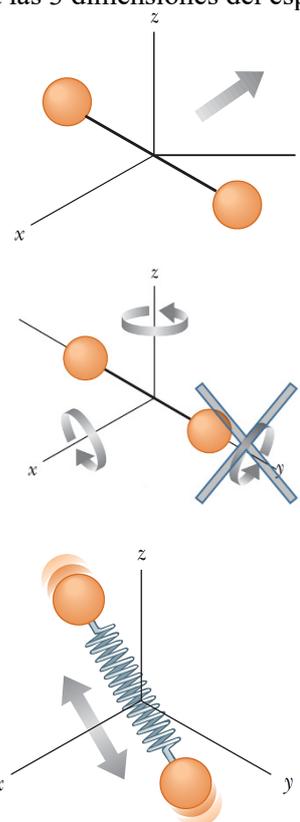
Grados de libertad:

$$f = t + r + 2v = 3 + 2 + 2(3N - 5) = (6N - 5)$$

Energía mediante el teorema de equipartición:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} f kT = \left(3N - \frac{5}{2} \right) kT$$

Moléculas no lineales de N átomos (por ejemplo, NH_3 , con $N=4$):



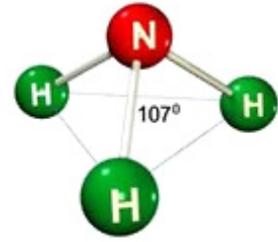
Modos normales de vibración: $\nu = 3N - 3 - 3$

Grados de libertad:

$$f = t + r + 2\nu = 3 + 3 + 2(3N - 6) = (6N - 6)$$

Energía mediante el teorema de equipartición:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} f k T = (3N - 3) k T$$

Molécula de NH_3 

Problema.- Un gas que se compone de moléculas N-atómicas se encuentra a una temperatura T, con la que se excitan todos los grados de libertad de las moléculas (de traslación, de rotación y vibracionales). Hallar la energía media de la molécula de este gas. ¿Cuál es la parte de esta energía que corresponde a la energía del movimiento progresivo?

Moléculas lineales de N átomos:

Calculamos los modos normales de vibración: $\nu = 3N - 3 - 2$

Calculamos los grados de libertad: $f = t + r + 2\nu = 3 + 2 + 2(3N - 5) = (6N - 5)$

Calculamos la energía mediante el teorema de equipartición:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} f k T = \left(3N - \frac{5}{2} \right) k T$$

Moléculas no-lineales de N átomos:

Calculamos los modos normales de vibración: $\nu = 3N - 3 - 3$

Calculamos los grados de libertad: $f = t + r + 2\nu = 3 + 3 + 2(3N - 6) = (6N - 6)$

Calculamos la energía mediante el teorema de equipartición:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} f k T = (3N - 3) k T$$

2.4 Calor específico molar de un gas.

Gas monoatómico.

La energía interna E_{int} de N moléculas (ó n moles) de un gas monoatómico ideal es la energía traslacional de sus moléculas; es una función sólo de T y la relación exacta depende del tipo de gas.

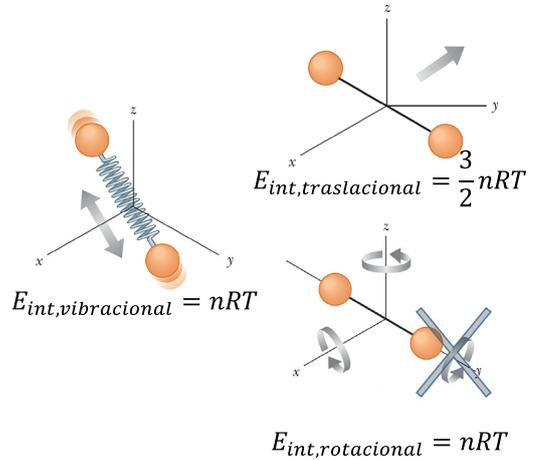
$$E_{int} = E_{K,traslacional} = \frac{3}{2}kNT = \frac{3}{2}nRT$$

Si la energía se transfiere por calor a un sistema a volumen constante:

$$Q = \Delta E_{int} = nC_V \Delta T ; \text{ si } C_V = \text{cte} \rightarrow E_{int} = nC_V T$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{int}}{dT} = \frac{3}{2}R$$

Esta expresión predice un valor de C_V de 12.5 J/mol/K para *todos* los gases monoatómicos, en excelente concordancia con los valores medidos de calores específicos molares para gases como Helio, Neón, Argón y Xenón sobre un amplio intervalo de temperaturas. Las pequeñas variaciones se deben a que en los gases reales se presentan interacciones intermoleculares débiles, que no se abordan en el modelo de gas ideal presentado.



Gas	T=300 K		Calor específico molar (J/mol · K)		
	C_P	C_V	$C_P - C_V$	$\gamma = C_P/C_V$	
<i>Gases monoatómicos</i>					
He	20.8	12.5	8.33	1.67	
Ar	20.8	12.5	8.33	1.64	
Ne	20.8	12.7	8.12	1.64	
Kr	20.8	12.3	8.49	1.69	

Molécula lineal (Diatómica).

El valor predicho por el modelo para la cantidad $C_P - C_V = R$, es el mismo para todos los gases (monoatómicos y poliatómicos). Ello es porque esta diferencia es el resultado del trabajo consumido en el gas, que es independiente de su estructura molecular.

La energía interna de un gas poliatómico incluye energía de los movimientos traslacional, vibratorio y rotacional de las moléculas, los cuales se activan mediante colisiones y se “acoplan” con el movimiento traslacional de las moléculas.

Según el teorema de equipartición de la energía, toda la energía disponible se comparte, en promedio, de manera equitativa por cada grado de libertad independiente.

En una molécula lineal sólo consideramos 2 rotaciones. La tercera corresponde a un momento de inercia nulo. En caso de temperaturas bajas en que los modos de vibración no se han activado, tendremos:

$$E_{int} = E_{int,traslacional} + E_{int,rotacional}$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{int}}{dT} = \frac{5}{2}R ; C_P = \frac{7}{2}R ; \gamma = 1.4$$

A temperaturas más altas, cuando se activan los modos de vibración, la molécula lineal diatómica tiene un modo normal de vibración que contribuye con dos grados de libertad, de los dos términos de energía cinética y potencial.

$$E_{int} = E_{int,traslacional} + E_{int,rotacional} + E_{int,vibracional}$$

$$C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{int}}{dT} = \frac{7}{2}R ; C_P = \frac{9}{2}R ; \gamma = 1.3$$

Para determinar la relación entre calor específico y grados de libertad, vamos a relacionar la ley de Joule y el Teorema de equipartición de la energía:

$$E_{int} = \frac{f}{2}NkT$$

$$dE_{int} = nC_V dT \rightarrow C_V = \frac{1}{n} \frac{dE_{int}}{dT} = \frac{R}{Nk} \frac{f}{2} Nk = \frac{f}{2}R$$

Por otra parte, utilizando la relación e Mayer, tendremos:

$$C_p = C_V + R = \frac{f}{2}R + R = \frac{f+2}{2}R$$

Y el coeficiente adiabático:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \rightarrow f = \frac{2}{\gamma - 1}$$

Para moléculas con más de dos átomos, las vibraciones son más complejas que para moléculas diatómicas y el número de grados de libertad es incluso más grande. El resultado es un calor específico molar mayor al predicho, lo que está en concordancia cualitativa con los experimentos.

Cuanto más grados de libertad tenga disponibles una molécula, más “formas” habrá para almacenar energía, lo que resulta en un mayor calor específico molar.

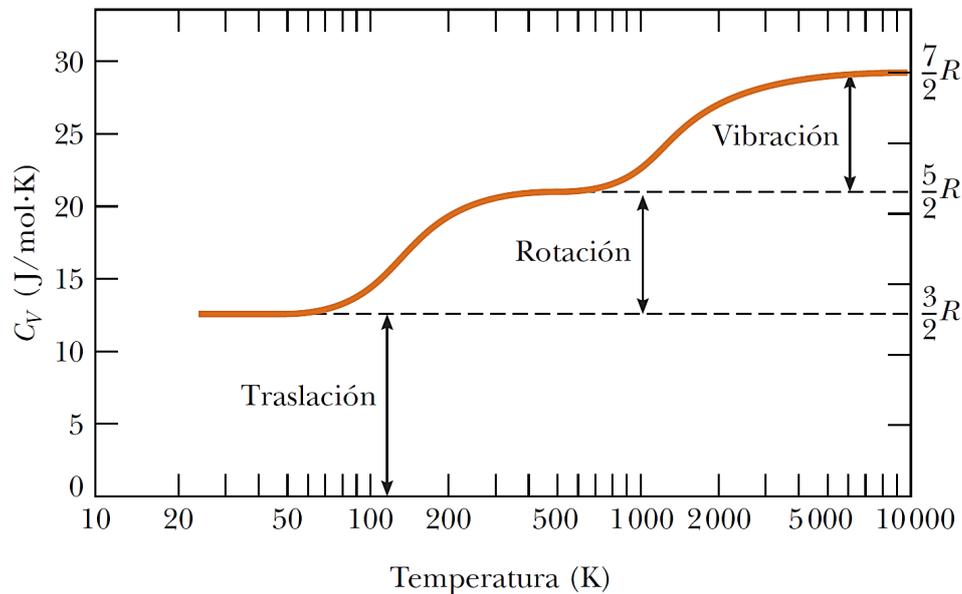
Gas	C_p	C_V	$C_p - C_V$	$\gamma = C_p/C_V$
<i>Gases diatómicos</i>				
H ₂	28.8	20.4	8.33	1.41
N ₂	29.1	20.8	8.33	1.40
O ₂	29.4	21.1	8.33	1.40
CO	29.3	21.0	8.33	1.40
Cl ₂	34.7	25.7	8.96	1.35
<i>Gases poliatómicos</i>				
CO ₂	37.0	28.5	8.50	1.30
SO ₂	40.4	31.4	9.00	1.29
H ₂ O	35.4	27.0	8.37	1.30
CH ₄	35.5	27.1	8.41	1.31

^aTodos los valores, excepto el del agua, se obtuvieron a 300 K.

Para bajas temperaturas, el gas hidrogeno diatómico se comporta como un gas monoatómico. A medida que la temperatura se eleva a la del ambiente, su calor específico molar se eleva a un valor para un gas diatómico, consistente con la inclusión de la rotación, pero no de la vibración. Para temperaturas altas, el calor específico molar es consistente con un modelo que incluye todos los tipos de movimiento.

Calor específico molar del Hidrógeno como función de la temperatura.

La escala horizontal es logarítmica. (el hidrogeno se licúa a 20 K).



Problema.- Determinar el número de grados de libertad de una molécula de gas, si su densidad en condiciones normales $\rho=1.3 \text{ mg/cm}^3$ y la velocidad de propagación del sonido en él, $v=330 \text{ m/s}$ (Dato: $v = \sqrt{\gamma p / \rho}$)

Sustituyendo valores de la velocidad, obtenemos el valor de $\gamma=1.4$, lo que significa que es una molécula lineal diatómica; el número de grados de libertad se obtiene de:

$$f = \frac{2}{(\gamma - 1)} = 5$$

Problema.- Determinar la relación entre la velocidad v del sonido en un gas y la velocidad media cuadrática de las moléculas de éste, si las moléculas son: a) monoatómicas; b) diatómicas rígidas.

$$v_{\text{sonido}} = \sqrt{\frac{\gamma p}{\rho}} \quad ; \quad v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} \quad ; \quad f = \frac{2}{(\gamma - 1)}$$

$$\eta = \frac{v_{\text{sonido}}}{v_{\text{rms}}} = \sqrt{\frac{\gamma}{3}} = \sqrt{\frac{f + 2}{3f}}$$

a) Caso de moléculas monoatómicas: $f=3$, $\eta=0.75$

b) Caso de moléculas diatómicas rígidas: $f=3$ traslaciones+2 rotacionales=5; $\eta=0.68$

Problema.- Sea que un gas esté calentado hasta una temperatura, con la que se excitan todos los grados de libertad de las moléculas (de traslación, de rotación y vibracionales). Determinar la capacidad calorífica molar de este gas en un proceso isócoro, así como el exponente adiabático γ , si el gas se compone de moléculas:
a) diatómicas; b) lineales N-atómicas; c) no lineales N-atómicas.

$$C_V = \frac{f}{2}R ; C_P = \frac{f+2}{2}R ; \gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{f+2}{f}$$

a) moléculas diatómicas:

$$f = 7 \rightarrow C_V = \frac{7}{2}R ; C_P = \frac{9}{2}R ; \gamma = \frac{9}{7}$$

b) lineales N-atómicas:

$$f = (6N - 5) \rightarrow C_V = \left(3N - \frac{5}{2}\right)R ; C_P = \left(3N - \frac{3}{2}\right)R ; \gamma = \frac{(6N - 3)}{(6N - 5)}$$

b) no lineales N-atómicas:

$$f = (6N - 6) \rightarrow C_V = (3N - 3)R ; C_P = (3N - 2)R ; \gamma = \frac{(3N - 2)}{(3N - 3)}$$

————— • —————

Problema.- Un gas perfecto, que se compone de moléculas N-atómicas, se expande isobáricamente. Considerando que las moléculas tienen excitados todos los grados de libertad (de traslación, de rotación y vibracionales), calcular la parte de calor, comunicado al gas en este proceso, que se consume en el trabajo de expansión para moléculas:

a) lineales N-atómicas; c) no lineales N-atómicas; c) monoatómicas

El primer principio de la Termodinámica establece:

$$W = Q - \Delta U \rightarrow W = C_P \Delta T - C_V \Delta T \rightarrow \frac{W}{Q} = 1 - \frac{\Delta U}{Q} = \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

Notar que en esa fórmula, C_V y C_P no son las capacidades caloríficas molares (J/mol/K), sino las capacidades caloríficas del gas (J/K).

a) Moléculas lineales N-atómicas:

$$\gamma = \frac{(6N - 3)}{(6N - 5)} \rightarrow \frac{W}{Q} = \left(3N - \frac{3}{2}\right)$$

b) Moléculas no lineales N-atómicas:

$$\gamma = \frac{(3N - 2)}{(3N - 3)} \rightarrow \frac{W}{Q} = \frac{1}{(3N - 2)}$$

c) Moléculas monoatómicas:

$$\gamma = \frac{5}{3} \rightarrow \frac{W}{Q} = \frac{2}{5}$$

————— • —————

Problema.- Hallar la a) masa molar y b) el número de grados de libertad de las moléculas de un gas perfecto, si se conocen sus capacidades caloríficas específicas: $c_V=0.65 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$ y $c_P=0.91 \text{ J/(g}\cdot\text{K)}$.

La relación de Mayer se expresa para las capacidades molares $[C]=\text{J/mol}\cdot\text{K}$ de un gas:

$$C_P - C_V = R$$

La capacidad molar y el calor específico están relacionados mediante:

$$n \cdot C = m \cdot c \rightarrow \frac{m}{P_M} \cdot C = m \cdot c \rightarrow C = P_M \cdot c$$

La capacidad calorífica por masa $[c]=\text{J/g}\cdot\text{K}$ se relaciona como: $C=c \cdot P_M$; por lo tanto, la relación de Mayer:

$$P_M(c_P - c_V) = R \rightarrow P_M = \frac{R}{(c_P - c_V)} = 32 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$f = \frac{2}{\left(\frac{C_P}{C_V} - 1\right)} = 5$$

Lo que significa que el gas es O_2 (diatómico) con 5 grados de libertad, 3 de traslación y 2 de rotación. Por lo tanto, a esta temperatura el gas se comporta como si su enlace fuera rígido sin haberse activado el modo de vibración

Problema.- ¿Cuántas veces se debe expandir adiabáticamente un gas que se compone de moléculas diatómicas rígidas para que su velocidad media cuadrática disminuya $\eta=1.50$ veces?

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \rightarrow \frac{v_{rms}^2}{v'_{rms}^2} = 1.5^2 = \frac{T}{T'}$$

En una expansión adiabática $Q=0$; por lo tanto, la ecuación de Poisson de los procesos adiabáticos:

$$TV^{\gamma-1} = cte \rightarrow \frac{T}{T'} = \left(\frac{V'}{V}\right)^{\gamma-1} \rightarrow \frac{V'}{V} = \left(\frac{T}{T'}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Al tratarse de moléculas diatómicas rígidas tendrá 3 grados de libertad de traslación y 2 grados de libertad de rotación, dado que los modos de vibración no se han activado: por lo tanto, $f=5$;

$$f = 5 ; \gamma = \frac{7}{5} \rightarrow \frac{V'}{V} = 7.6 ; V' = 7.6 \text{ veces } V$$

Problema.- En un recipiente cerrado se encuentra una masa de nitrógeno (N_2) $m=15 \text{ g}$ a una temperatura $T=300 \text{ K}$. ¿Qué cantidad de calor se ha de comunicar al nitrógeno, para que la velocidad media cuadrática de sus moléculas aumente en $\eta=2.0$ veces?

Calculamos el nuevo valor de la temperatura

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \rightarrow \frac{v'_{rms}}{v_{rms}} = 2.0^2 = \frac{T'}{T} \rightarrow T' = 1200K$$

Entendiendo que se trata de un proceso isócoro (ya que $V=cte$) entonces $W=0$.

Dado que la molécula de N_2 tiene $f=7$ grados de libertad, entonces $C_V=7/2R$

$$Q = \Delta U = nC_V\Delta T = \left(\frac{15}{28}\right)\left(\frac{7}{2}\right) \cdot 8.314 \cdot (1200 - 300) = 14030 J$$

Problema.- Un gas que se compone de moléculas diatómicas rígidas se encuentra a la temperatura $T=300 K$. Calcular la velocidad media cuadrática angular de rotación de las moléculas, si su momento de inercia $I=2.1 \cdot 10^{-39} g \cdot cm^2$.

Sol.: $6.3 \cdot 10^{12} rad/s$

La energía de rotación corresponderá a la rotación de los dos ejes principales, lo que equivale a 2 grados de libertad en el teorema de equipartición de la energía:

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} I \langle \omega^2 \rangle = 2 \frac{1}{2} kT \rightarrow \omega_{rms} = \sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = \sqrt{\frac{2kT}{I}} = 6.3 \cdot 10^{12} rad/s$$

Obsérvese que existen 2 grados de libertad correspondientes a las dos rotaciones de la molécula, las cuales tienen el mismo momento de inercia; el resultado de la velocidad angular habría sido muy similar si se hubiera calculado para cada rotación (factor de 1.42).

3 Mecánica estadística clásica

3.1 Nociones básicas de probabilidad y combinatoria.

Probabilidad.

Sea una cierta magnitud x de nuestro sistema, que puede tener valores discretos: $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N$; **Probabilidad de un suceso** x_i , P_i , es el cociente entre el número de casos en que aparezca el suceso (casos favorables) dividido por el número total de casos posibles, N .

$$P(x_i) = \frac{N(x_i)}{N}$$

La función de probabilidad se define cuando el número de casos posibles es muy grande; por otra parte, la función probabilidad está normalizada:

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} ; \sum P_i = \sum \frac{N_i}{N} = 1$$

Sucesos independientes: La probabilidad de la aparición disyuntiva/simultánea de acontecimientos estadísticamente independientes es igual a suma/producto de las probabilidades de dichos acontecimientos:

$$P_{iUk} = P(x_i) + P(x_k)$$

$$P(x_i, y_h) = P(x_i) P(y_h)$$

Problema. - Se tiran 2 dados y se pide cuál es la probabilidad de obtener 7. ¿Y si se trata de 2 dados con 8 caras, cuál sería la probabilidad de obtener 7 y cuál será el resultado más probable?

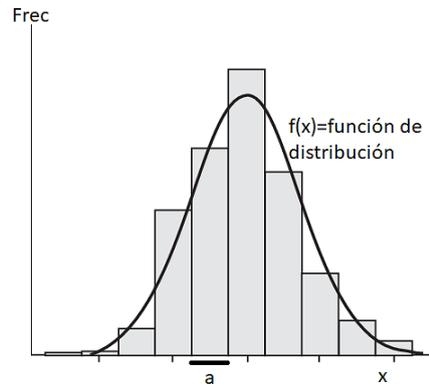
El número posible de sucesos será: $6^2 = 36$ y el resultado suma 7 se consigue con los sucesos: (1,6),(6,1),(2,5),(5,2),(3,4),(4,2); por lo tanto hay 6 sucesos favorables.

La probabilidad de obtener 7 será: $6/36=1/6$;

En el caso de dados de 8 caras, los resultados posibles son: $8^2 = 64$. Los resultados favorables de suma 7 serían 6, por lo que la probabilidad: $6/64=3/32$. El resultado más probable sería obtener suma 9, con 8 resultados favorables; su probabilidad sería $1/8$.

Sea “a” una magnitud muy pequeña y sea ΔN_0 el número de mediciones $0 < x < a$; N_1 mediciones en las que $a < x < 2a$, ..., ΔN_x en el intervalo de x a $x+a$. Las probabilidades (o frecuencias) de que el resultado esté en el intervalo desde x hasta $(x+a)$ son $\Delta P_x = \Delta N_x / N$. El diagrama escalonado obtenido recibe el nombre de **histograma**.

El histograma caracteriza la probabilidad de obtención de los resultados de las mediciones contenidas en diversos intervalos de anchura a . Cuanto menor es la anchura del intervalo a , con mayor detalle será caracterizada la distribución de las probabilidades de los valores de la magnitud x . En el límite, con $a \rightarrow 0$, la línea escalonada que limita el histograma se convierte en una curva continua.



La función $f(x)$ que determina de forma analítica esta curva, recibe el nombre de **función de distribución de las probabilidades**.

Función de distribución discreta: dado un conjunto de valores, N , de los cuales el valor s_i se repite n_i veces. La probabilidad de obtener el valor s_i es f_i . La función de probabilidad está normalizada.

$$f_i = \frac{n_i}{N} ; \sum_i f_i = \frac{1}{N} \sum_i n_i = 1 ; \langle s \rangle = \sum_i s_i f_i$$

El **valor medio de cualquier función**, que dependa de los valores s_i , $g(s)$, se obtendrá ponderando esta función con la probabilidad de obtener el valor s_i

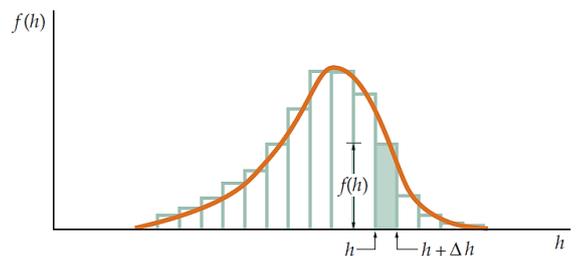
$$\langle g(s) \rangle = \sum_i g(s_i) f_i = \frac{1}{N} \sum_i g(s_i) n_i$$

Valor cuadrático medio y raíz cuadrática media:

$$\langle s^2 \rangle = \sum_i s_i^2 f_i ; s_{rms} = \sqrt{\langle s^2 \rangle}$$

$\langle s \rangle \neq s_{rms}$

Función de distribución continua: La probabilidad de obtener un valor comprendido entre h y $h+dh$ es $f(h)dh$.



Valor medio de una función:

$$\int f(h)dh = 1 ; \langle h \rangle = \int h f(h)dh$$

$$\langle \phi(h) \rangle = \int \phi(h) f(h)dh$$

$$\langle h^2 \rangle = \int h^2 f(h)dh ; h_{rms} = \sqrt{\langle h^2 \rangle}$$

Desviación estándar σ :

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$$

La diferencia entre el valor medio y la raíz cuadrática media depende del valor de la desviación estándar

Combinatoria.

Se llama **variaciones ordinarias** de m elementos tomados de n en n a los distintos grupos formados por elementos de forma que:

- No entran todos los elementos.
- Sí importa el orden.
- No se repiten los elementos.

$$V_{m,n} = \frac{m!}{(m-n)!}$$

Problema. En una carrera participan 8 corredores; ¿De cuántas formas posibles pueden repartirse las tres medallas?

Son variaciones ordinarias de m elementos tomados de n en n , ya que: no entran todos los elementos, sí importa el orden y no se repiten los elementos

$$V_{m,n} = \frac{m!}{(m-n)!} = \frac{8!}{(8-3)!} = 336 \text{ formas posibles}$$

Se llama **variaciones con repetición** de m elementos tomados de n en n a los distintos grupos formados por elementos de manera que:

- No entran todos los elementos si $m > n$. Sí pueden entrar todos los elementos si $m \leq n$.
- Sí importa el orden.
- Sí se repiten los elementos.

$$VR_{m,n} = m^n$$

Problema.- ¿Cuántos números de tres cifras se puede formar con los dígitos: 1, 2, 3, 4, 5?

Son variaciones con repetición de m elementos tomados de n en n , ya que: no entran todos los elementos si $m > n$; sí pueden entrar todos los elementos si $m \leq n$; sí importa el orden y sí se repiten los elementos

$$VR_{m,n} = m^n = 5^3 = 125 \text{ números posibles}$$

Se llama **permutaciones ordinarias** de n elementos a los distintos grupos formados por elementos de manera que:

- Sí entran todos los elementos.
- Sí importa el orden.
- No se repiten los elementos.

$$P_n = n!$$

Problema.- ¿De cuántas formas se pueden alinear 4 cartas de una baraja?

Son permutaciones ordinarias de n elementos, ya que: sí entran todos los elementos; sí importa el orden y no se repiten los elementos.

$$P_n = n! = 4! = 24 \text{ formas posibles}$$

Permutaciones circulares: se utilizan cuando los elementos se han de ordenar "en círculo", (por ejemplo, los comensales en una mesa), de modo que el primer elemento que "se sitúe" en la muestra determina el principio y el final de muestra.

$$PC_n = (n - 1)!$$

Permutaciones con repetición de n elementos donde el primer elemento se repite a veces, el segundo b veces, el tercero c veces, de tal modo que $n=(a+b+c+\dots)$, son los distintos grupos que pueden formarse con esos elementos de forma que :

- Sí entran todos los elementos.
- Sí importa el orden.
- Sí se repiten los elementos.

$$PR_n^{a,b,c,\dots} = \frac{n!}{a! b! c! \dots}$$

Problema.- Un jugador de ajedrez quiere ordenar en una fila 5 peones negros y 3 peones blancos. ¿De cuántas formas distintas podrá hacerlo?

Son permutaciones con repetición de n elementos donde el primer elemento se repite a veces, el segundo b veces, el tercero c veces, ... de tal modo que $n=(a+b+c+\dots)$, ya que: sí entran todos los elementos; sí importa el orden y sí se repiten los elementos.

$$PR_n^{a,b,c,\dots} = \frac{n!}{a! b! c! \dots} = \frac{8!}{5! 3!} = 56 \text{ formas distintas}$$

————— • —————

Se llama **combinaciones de m elementos tomados de n en n** a todas las agrupaciones posibles que pueden hacerse con los m elementos de forma que:

- No entran todos los elementos.
- No importa el orden.
- No se repiten los elementos.

$$C_{m,n} = \frac{m!}{n! (m - n)!}$$

Las **combinaciones con repetición** de elementos tomados de m en n , son los distintos grupos formados por n elementos de manera que:

- No entran todos los elementos.
- No importa el orden.
- Sí se repiten los elementos.

$$CR_{m,n} = \frac{(m + n - 1)!}{n! (m - 1)!}$$

Problema.- En una clase de 30 alumnos, queremos escoger una comisión de 5 alumnos. ¿De cuántas formas diferentes se puede hacer?

Son combinaciones de m elementos tomados de n en n , ya que: no entran todos los elementos; no importa el orden y no se repiten los elementos

$$C_{m,n} = \frac{m!}{n! (m-n)!} = \frac{30!}{5! (30-5)!} = 142506 \text{ posibilidades}$$

————— • —————

Problema.- ¿Cuántos helados diferentes de dos bolas se pueden formar con los 10 sabores que hay en una heladería?

Son **combinaciones con repetición** de m elementos tomados de n en n, ya que: no entran todos los elementos; no importa el orden; sí se repiten los elementos

$$CR_{m,n} = \frac{(m+n-1)!}{n! (m-1)!} = \frac{(10+2-1)!}{2! (10-1)!} = 55 \text{ posibles}$$

————— • —————

3.2 Distribución de partículas en niveles de energía.

La estadística de Boltzmann, que será estudiada en este tema, está basada en el análisis de las posibles distribuciones de partículas de un sistema en sus niveles de energía.

Consideraremos partículas distinguibles aquellas que pueden ser etiquetadas e, igualmente, los niveles de energía entre los que pueden ser distribuidas, aunque el concepto de distinguibilidad es obvio para los niveles ya que cada uno corresponde a un valor diferente de la energía.

Para aclarar la idea de distinguibilidad, consideraremos que partículas distinguibles provocan nuevas distribuciones cuando se produce un intercambio de dos partículas entre dos niveles energéticos, pero un intercambio de partículas en el mismo nivel no produce una nueva distribución. El número de posibilidades de distribución dependerá de si existen o no restricciones.

Distribución sin restricciones.

Vamos a determinar de cuántas formas se pueden disponer N partículas discernibles en n niveles energéticos discernibles si no existen restricciones:

Supongamos N partículas y 2 niveles de energía:

La primera partícula se puede poner en dos niveles: 2. La segunda también en 2, por tanto, la combinación de ambas es 2×2 maneras.

La tercera también en 2, por tanto, combinando con las posiciones anteriores: $2 \times 2 \times 2$

.....

Y así sucesivamente hasta llegar al N , por tanto, el total es 2^N .

Generalizando la idea a n niveles, tendremos:

$$n^N = (\# \text{ niveles})^{(\# \text{ partículas})}$$

Distribución con restricciones de partición.

El número de modos distinguibles de colocar N partículas con una determinada distribución (condición de contorno) es el número de posibilidades existentes de tener la partición n_1, n_2, n_3, \dots será:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

Para llegar a este resultado, planteamos calcular de cuántas formas diferentes es posible ubicar un conjunto total de partículas N , de forma que en el nivel de energía ϵ_1 se ubiquen n_1 partículas. Serían las combinaciones de N elementos tomados de n_1 en n_1 .

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! (N - n_1)!}$$

El número de modos distinguibles de colocar el resto de las partículas de tal forma que n_2 se encuentren en el nivel ϵ_2 ; de nuevo son combinaciones del total restante $(N - n_1)$ elementos tomados de n_2 en n_2 :

$$\Omega = \frac{(N - n_1)!}{n_2! (N - n_1 - n_2)!}$$

Por lo tanto, el **número total de modos distinguibles** de tener la partición n_1, n_2, n_3, \dots será el producto de todas las posibilidades de ubicación en niveles calculadas anteriormente:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots} = \frac{N!}{\prod n_i!}$$

Problema.- Vamos a determinar de cuántas formas posibles pueden colocarse 12 partículas distinguibles en 3 niveles con 7 en el primero, 4 en el segundo y 1 en el tercero. Si las partículas se distribuyen al azar ¿cuál es la probabilidad de que se produzca ese evento?

En este caso, el total de distribuciones se determina a partir de las todas las permutaciones posibles del total de partículas, dividiendo entre las permutaciones de las partículas que se encuentran en el mismo nivel. Es decir:

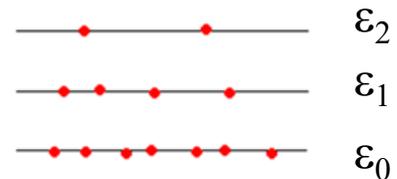
$$\Omega = \frac{12!}{7! 4! 1!} = 3960$$

El número de casos posibles serían 3^{12} ; por lo tanto, la probabilidad de esta distribución sería $\frac{3960}{3^{12}} = 0.0075$



Macroestados, microestados y particiones.

Se denomina **partición** a los valores de números de partículas n_i que se distribuyen entre los niveles de energía ϵ_i y lo representamos mediante: $\{n_1, n_2, n_3, \dots\}$. El conocimiento de la partición de un sistema conduce a la determinación del número total de partículas y la energía total de sistema, de la forma:



$$N = \sum_i n_i \quad ; \quad E = \sum_i n_i \epsilon_i$$

El número de modos posibles de distribuir N partículas cumpliendo las condiciones de contorno: N, E, será:

$$\Omega_{tot} = \frac{(N + E - 1)!}{E! (N - 1)!}$$

La expresión anterior es válida para niveles energéticos equiespaciados, cuantificados e infinitos; es decir, que las partículas, aún cumpliendo la condición de contorno de la energía total, pueden situarse en cualquier nivel porque los niveles energéticos no están acotados.

Se define **macroestado** de un sistema a una configuración determinada compatible con el total de partículas N y la energía total E; así, el macroestado estará identificado por una partición determinada compatible con la energía total. Denominamos **microestado** a cualquier configuración del sistema perteneciente al macroestado (una de las muchas permutaciones posibles de la partición del macroestado).

Ejemplo.- Sea un sistema de N=13 partículas con una energía total E=8 unidades.
 Macroestado posible: 7 partículas (n_0) en el nivel fundamental de energía (0) y 4 partículas (n_1) en el nivel (ϵ_1) de energía y 2 partículas (n_2) en el nivel (ϵ_2) de energía. La energía total es, $E=7 \cdot 0 + 4 \cdot 1 + 2 \cdot 2 = 8$.
 Microestados posibles: 25740 microestados que son las permutaciones de la partición $\{7, 4, 2\}$

El número total de microestados, de todos los posibles macroestados que cumplan la condición e contorno, serían 125970.

Ejemplo.- Sea un sistema con un total de 7 partículas y una energía total de 3 unidades (3ε) existiendo niveles de 1 unidad de energía. $\{\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \varepsilon_4, \varepsilon_5, \varepsilon_6, \dots\} = \{0, 1\varepsilon, 2\varepsilon, 3\varepsilon, 4\varepsilon, \dots\}$
Determinar macroestados, microestados y macroestado más probable.

Los posibles macroestados del sistema son los que corresponden a las siguientes particiones:
 $\{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}$

$\{6, 0, 0, 1\}$ al que corresponden 7 microestados

$\{5, 1, 1, 0\}$ al que corresponden 42 microestados

$\{4, 3, 0, 0\}$ al que corresponden 35 microestados

El total de microestados compatibles con el sistema son $7+42+35=84$

Notar que este valor podría haber sido obtenido a partir de la expresión:

$$\Omega_{tot} = \frac{(N + E - 1)!}{E! (N - 1)!} = \frac{(7 + 3 - 1)!}{3! (7 - 1)!} = 84$$

Por lo tanto, el macroestado más probable es el que corresponde a la partición $\{5, 1, 1, 0\}$ con una probabilidad de $42/84=0.5$

Problema.- Determinar todas las posibles distribuciones/particiones de 50 moléculas con una energía total $U=5$ unidades donde los niveles disponibles de energía son 0, 1, 2, 3, 4 y 5 unds. Determinar cuál es la distribución más probable.

Las posibles particiones y sus probabilidades son:

Partición $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$	#microestados	Probabilidad
(49, 0, 0, 0, 0, 1)	50	1.6e-5
(48, 1, 0, 0, 1, 0)	2450	7.7e-4
(48, 0, 1, 1, 0, 0)	2450	7.7e-4
(47, 2, 0, 1, 0, 0)	58800	0.02
(47, 1, 2, 0, 0, 0)	58800	0.02
(46, 3, 1, 0, 0, 0)	921200	0.29
(45, 5, 0, 0, 0, 0)	2118760	0.67

Para el número de microestados compatibles con cada macroestado, hemos aplicado:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

El total de microestados posibles para todas las particiones posibles compatibles con las condiciones de contorno pueden sumarse los microestados o puede aplicarse:

$$\Omega_{tot} = \frac{(N + U - 1)!}{U! (N - 1)!}$$

Si en lugar de 50 partículas, se trata de 1000, entonces la probabilidad del macroestado más probable es 98%; para 1000000 partículas la probabilidad es 99.998%. Téngase en cuenta que los sistemas reales tienen del orden de 10^{23} partículas.

Problema.- Un sistema de 3 partículas discernibles a, b y c pueden ocupar los distintos niveles energéticos de un sistema aislado de energías, 0ε , 1ε , 2ε , 3ε y 4ε . ¿Cuáles son los macroestados y microestados de este sistema si imponemos la restricción $\sum \varepsilon_i n_i = 9\varepsilon$?

Los posibles macroestados, W, con las correspondientes distribuciones (n_1, n_2, n_3, n_4) son:

$$\begin{aligned}\Omega_1(0,1,0,0,2) &= \frac{N!}{\prod_{i=1}^4 n_i!} = \frac{3!}{2! 1!} = 3 \text{ microestados} \\ \Omega_2(0,0,0,3,0) &= \frac{3!}{3!} = 1 \text{ microestado} \\ \Omega_3(0,0,1,1,1) &= \frac{3!}{1! 1! 1!} = 6 \text{ microestados}\end{aligned}$$

El número total de microestados es 10

Obsérvese que en este problema no es posible determinar el número de microestados totales mediante la expresión $\Omega_{tot} = \frac{(N+U-1)!}{U! (N-1)!}$ dado que los niveles energéticos están acotados. Las partículas podrían seguir cumpliendo la condición de contorno de la energía total colocándose en niveles 5ε , 6ε , 7ε , 8ε y 9ε si hubiera sido posible; y en ese caso, de que no hubiera existido acotamiento en los niveles energéticos, el número total de microestados sería 55.

•

Problema.- Un total de 40 alumnos votan por dos candidatos a delegado de curso: 15 por el alumno A y 25 por el alumno B. Evalúe en esta distribución: a) la probabilidad termodinámica W. b) La probabilidad matemática de uno de los microestados correspondientes al macroestado 15A-25B. c) La probabilidad matemática de encontrar dicho macroestado.

a) El número de microestados posibles:

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_{i=1}^2 n_i!} = \frac{40!}{15! 25!} = 4.022 \cdot 10^{10}$$

b) El número de microestados posibles es: $n^{N=2^{40}}$, por lo que la probabilidad de uno cualquiera de los estados del macroestado 15A-25B será la misma que la de cualquier otro microestado:

$$P = \frac{1}{2^{40}} = 9.095 \cdot 10^{-13}$$

c) El número de microestados posibles es: $n^{N=2^{40}}$ que corresponde a distribuir los 40 votos diferentes entre 2 candidatos posibles, de todas las formas posibles.

La probabilidad del estado 15A-25B será el cociente entre casos favorables entre casos posibles:

$$P = \frac{4.022 \cdot 10^{10}}{2^{40}} = 0.0365$$

•

3.3 Estado de equilibrio y fluctuaciones.

El postulado fundamental de la mecánica estadística afirma que un sistema en equilibrio tiene la misma probabilidad de estar en cualquiera de sus microestados permitidos. Así, el macroestado que tenga el máximo número de microestados es el macroestado más probable. La distribución $\{n_0, n_1, n_2, n_3, \dots\}$ para la cual P tenga el valor más grande es la distribución más probable de las partículas del sistema entre los niveles de energía accesibles al mismo.

Si el sistema está lejos del equilibrio, pequeños cambios en la distribución del macroestado inicial (**fluctuaciones**) dan lugar a grandes variaciones en la probabilidad. El sistema estará cerca del equilibrio, cuando una fluctuación del macroestado inicial no cambia apreciablemente el valor de la probabilidad.

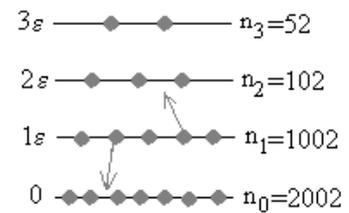
Se presentan dos ejemplos de fluctuaciones en que la energía del sistema no cambia, pero corresponden a muy diferente número de microestados. Cuando la probabilidad no cambia, el sistema está en el equilibrio.

Determinamos la relación entre las probabilidades de los microestados final e inicial; obsérvese que la energía del sistema permanece inalterada:

$$\Omega_{inicial} = \frac{N!}{102! 1002! 2002! n_4! \dots}$$

$$\Omega_{final} = \frac{N!}{103! 1000! 2003! n_4! \dots}$$

$$\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{inicial}} = 4.86$$

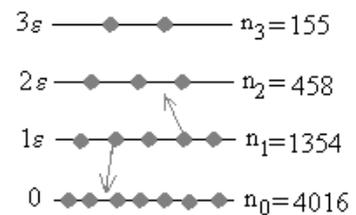


La probabilidad del microestado de evolución es mucho mayor que la probabilidad del microestado de partida; por ello, el sistema evoluciona de forma muy irreversible buscando mayor estabilidad. Es un estado alejado del equilibrio.

En este segundo caso, las probabilidades de partida y destino del sistema son prácticamente idénticas por lo que se concluye que el sistema se encuentra en el equilibrio con fluctuaciones

$$\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{inicial}} = 0.994$$

equilibrio



Obsérvese que lo que define la situación de equilibrio es la partición del sistema; esto es, el macroestado.

Problema.- Un conjunto N de 20 partículas idénticas y distinguibles se distribuyen al azar entre 5 niveles de energía diferentes. ¿Cuál es la probabilidad de la partición (2,3,4,5,6) respecto a la partición (4,4,4,4,4)?

Los casos favorables posibles de ambas particiones son:

$$\Omega_1 = \frac{N!}{\prod_{i=1}^5 n_i!} = \frac{20!}{2! 3! 4! 5! 6!}$$

$$\Omega_2 = \frac{20!}{4! 4! 4! 4! 4!}$$

$$\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = \frac{48}{150} = 0.32$$



Problema.- Los niveles energéticos permitidos de un sistema son 0ε , 1ε , 2ε y 3ε , siendo ε la unidad de energía. a) ¿Cuáles son los macroestados y microestados de este sistema para 4 partículas distinguibles del mismo, cuya energía total es 2ε ? b) ¿Cómo se modifica el número de microestados si el nivel 0ε está dos veces degenerado y el nivel 1ε está tres veces degenerado?

a)

Estados	W_1				W_2					
3ε										
2ε	d	a	b	c						
1ε					ab	bc	cd	da	ac	bd
0ε	abc	bcd	cda	dab	cd	da	ab	bc	bd	ac

$$\text{macroestado } W_1 \rightarrow \Omega_1 = \frac{N!}{\prod_{i=1}^4 n_i!} = \frac{4!}{3! 0! 1! 0!} = 4 \text{ microestados}$$

$$\text{macroestado } W_2 \rightarrow \Omega_2 = \frac{4!}{2! 2! 0! 0!} = 6 \text{ microestados}$$

Existen 2 macroestados, W_1, W_2 con $W_1=4$ microestados y $W_2=6$ microestados,

b) Cuando existe degeneración, el número de microestados se calcula de acuerdo con:

$$\Omega_1 = \frac{N! \prod_{i=1}^4 g_i^{n_i}}{\prod_{i=1}^4 n_i!} = \frac{4! 2^3}{3! 0! 1! 0!} = 32$$

$$\Omega_2 = \frac{N! \prod_{i=1}^4 g_i^{n_i}}{\prod_{i=1}^4 n_i!} = \frac{4! 2^2 3^2}{2! 0! 2! 0!} = 216$$



3.4 Interpretación microscópica del primer principio de la Termodinámica.

Un sistema tiene una energía interna E (en Termodinámica se denominaba U a la energía interna) determinada por la población n_i de sus niveles energéticos ε_i ; por lo tanto:

$$N = \sum_i n_i \quad ; \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Las variaciones de energía del sistema pueden expresarse de la forma:

$$dE = \sum_i n_i d\varepsilon_i + \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

Por otra parte, el primer principio de la Termodinámica establece:

$$dU = \delta Q - \delta W$$

Por lo tanto, podemos identificar los dos términos de la variación de la energía como sigue: la variación de la temperatura en un sistema provoca un intercambio de calor que se traduce en la excitación de las partículas y el cambio en sus niveles de población; esto es:

$$\delta Q = \sum_i \varepsilon_i dn_i$$

La variación de trabajo lleva consigo variación de los parámetros externos (por ejemplo, el volumen, si se tratara de un gas) y, por consiguiente, lleva a un cambio en los niveles energéticos. Por lo tanto:

$$\delta W = - \sum_i n_i d\varepsilon_i$$

3.5 Distribución de Boltzmann.

La distribución e Boltzmann trata de encontrar el macroestado representativo del sistema cuando se encuentra en equilibrio; y el macroestado más probable será el que tiene asociado mayor número de microestados; es decir, el de mayor número total de modos distinguibles correspondientes a esa partición n_1, n_2, n_3, \dots . El número de microestados:

$$\Omega = \frac{N!}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

Condiciones de contorno:

$$N = \sum_i n_i \quad ; \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Fórmula de Stirling:

$$\ln(N!) = N \ln(N) - N \rightarrow \ln(\Omega) = N \ln(N) - \sum_i n_i \ln(n_i)$$

Haciendo máximo el $\ln(\Omega)$, para buscar el máximo del número de microestados, tendremos:

$$d(\ln(\Omega)) = d(N \ln(N)) - d\left(\sum_i n_i \ln(n_i)\right) = 0$$

Por otra parte, las condiciones de contorno nos aportan dos condiciones adicionales sobre la derivada anterior; la primera es la que restringe el número total de partículas:

$$N = cte \rightarrow dN = 0 \quad ; \quad \sum_i dn_i = 0$$

La segunda condición de contorno es la que establece la energía total del sistema:

$$dE = 0 \rightarrow \sum_i \varepsilon_i dn_i = 0 \quad \text{ya que } d\varepsilon_i = 0$$

Reagrupando las condiciones y aplicando el método de los multiplicadores de Lagrange (véase el complemento de Multiplicadores de Lagrange) por el cual existen dos parámetros de variación sobre las diferenciales de las condiciones de contorno, tendremos:

$$\sum_i [\ln(n_i) + \alpha + \beta \varepsilon_i] dn_i = 0 \rightarrow n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \varepsilon_i} = A e^{-\beta \varepsilon_i}$$

Condición de normalización: $N = \sum_i n_i = e^{-\alpha} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = e^{-\alpha} Z$

La función de partición, Z , y ley de distribución de Boltzmann:

$$Z = \sum_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad ; \quad n_i = \frac{N}{Z} e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

Distribución de Boltzmann para niveles degenerados.

En el caso de degeneración de niveles, el número total de modos distinguibles de tener la partición n_1, n_2, n_3, \dots será:

$$\Omega = \frac{N! g_1^{n_1} g_2^{n_2} g_3^{n_3} \dots}{n_1! n_2! n_3! \dots}$$

Condiciones de contorno:

$$N = \sum_i n_i \quad ; \quad E = \sum_i n_i \varepsilon_i$$

Aplicando la condición de que la distribución se encontrará en el macroestado más probable, correspondiendo al máximo número de microestados, encontramos la función de partición, Z , y ley de distribución de Boltzmann:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \quad ; \quad n_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$$

Fluctuaciones y microestados.

Supongamos que transferimos una cantidad de calor q al sistema y como consecuencia una partícula pasa del nivel ε_j al nivel ε_k . Sea q la diferencia energética entre ambos niveles: $q = \varepsilon_k - \varepsilon_j$. Entonces, el número de microestados Ω de los macroestados, origen y destino, cambia.

$$\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{inicial}} = \frac{n_j! n_k!}{(n_j - 1)! (n_k + 1)!} \approx \frac{n_j}{n_k} = \exp(-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_k))$$

$$\ln\left(\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{inicial}}\right) = \ln(\Omega_{final}) - \ln(\Omega_{inicial}) = \Delta \ln(\Omega) = \beta q$$

El cambio en Ω que experimenta el sistema cuando le transferimos una pequeña cantidad de calor q depende solo de q , y no de la disposición de los niveles de energía, de cuantos niveles de energía hay accesibles, del espaciado entre los niveles, o si es una o más partículas las que cambian de nivel.

Excitación de niveles atómicos.

Ley de distribución de Boltzmann se puede expresar de la forma:

$$n_V(\varepsilon) = n_0 e^{-\beta \varepsilon}$$

$n_V(\varepsilon)d\varepsilon$ sea el número de moléculas por unidad de volumen con energía entre ε y $\varepsilon+d\varepsilon$. n_0 se define tal que $n_0 d\varepsilon$ es el número de moléculas por unidad de volumen que tienen energía entre $\varepsilon=0$ y $\varepsilon=d\varepsilon$

El significado de la distribución de Boltzmann es tal que todas las moléculas caerán en el nivel energético más bajo si la agitación térmica a una temperatura T no excita las moléculas a niveles energéticos superiores.

La relación del número de átomos en el nivel energético superior al número en comparación con el nivel energético inferior.

$$r_2 = \frac{n_V(\varepsilon_2)}{n_V(\varepsilon_1)} = \frac{n_0 e^{-\beta \varepsilon_2}}{n_0 e^{-\beta \varepsilon_1}} = e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}$$

r_2 es la relación de átomos que tienen energía ε_2 en relación con los que tienen energía ε_1 .
Al derivar respecto de ε_2 , tendremos:

$$\frac{dr_2}{d\varepsilon_2} = \frac{d}{d\varepsilon_2} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} = -\frac{1}{kT} e^{-\beta(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} < 0$$

Por lo tanto, a medida que ε_2 disminuye, r_2 aumenta

Problema.- Un sistema de partículas para el que se aplica la distribución de Boltzmann tiene sus primeros 5 niveles de energía permitidos en $\varepsilon_0=0$; $\varepsilon_1=1.106e-20$; $\varepsilon_2=2.212e-20$; $\varepsilon_3=3.318e-20$; $\varepsilon_4=4.424e-20$, respectivamente. a) determinar $\exp(-\varepsilon_i/kT)$ para cada nivel cuando el sistema está a 300K y 500K; b) encontrar el valor de $\sum \exp(-\varepsilon_i/kT)$ para ambas temperaturas; c) ¿cuál es el porcentaje de moléculas que se encuentran en cada nivel a ambas temperaturas?; d) cuál ha sido el efecto de la distribución de población en el cambio entre ambas temperaturas 300 y 500 K? e) Calcular la energía total de 1 mol de este sistema a 300 K; f) Determinar las relaciones n_1/n_0 , n_2/n_1 , n_3/n_2 a ambas temperaturas.

a) Para cada nivel energético: $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$, a 300 K

$$e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = 1.0 ; e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = 0.0693 ; e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} = 0.048 ; e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} = 0.0003 ; e^{-\frac{\varepsilon_4}{kT}} = 0.0$$

A 500 K

$$e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} = 1.0 ; e^{-\frac{\varepsilon_1}{kT}} = 0.2015 ; e^{-\frac{\varepsilon_2}{kT}} = 0.0406 ; e^{-\frac{\varepsilon_3}{kT}} = 0.0082 ; e^{-\frac{\varepsilon_4}{kT}} = 0.0016$$

Téngase en cuenta que los términos exponenciales calculados $e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ son factores de ponderación de la probabilidad de que una partícula se ubique en dichos niveles. Por lo tanto, establecen la probabilidad de ocupación. A 300 K estos factores son prácticamente nulos en los niveles de energía más elevados. Sin embargo, comienzan a tomar valores apreciables cuando se eleva la temperatura.

b) a 300 K, el valor de $\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}$ es 1.0744; a 500 K es 1.2519

c) La ocupación de los niveles son: $\frac{n_i}{N}$,

a 300 K

$$\frac{n_0}{N} = 0.9307 = 93.07\% ; \frac{n_1}{N} = 6.45\% ; \frac{n_2}{N} = 0.45\% ; \frac{n_3}{N} = 0.03\% ; \frac{n_4}{N} \approx 0.0\%$$

a 500 K

$$\frac{n_0}{N} = 79.88\% ; \frac{n_1}{N} = 16.10\% ; \frac{n_2}{N} = 3.24\% ; \frac{n_3}{N} = 0.66\% ; \frac{n_4}{N} = 0.13\%$$

d) El aumento de temperatura ha producido una redistribución de las poblaciones hacia niveles más altos; la caída de valores es más gradual.

e) La energía total de nuestro sistema es:

$$E = \sum_i n_i E_i$$

Y dado que tenemos N/N_A moles, la energía de un mol:

$$E_{1mol} = E \cdot \frac{N_A}{N}$$

Otra forma de calcular lo mismo es:

$$E_{1mol} = E \cdot \frac{N_A}{N} = \sum_i \frac{N_A n_i}{N} E_i$$

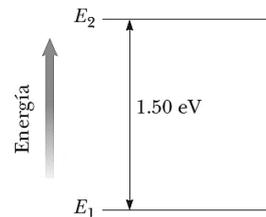
$$E_{1mol} = N_A(0.93 \cdot 0 + 0.0645 \cdot 1.10 \cdot 10^{-20} + 0.0045 \cdot 3.31 \cdot 10^{-20} + 0.03 \cdot 10^{-2} \cdot 4.41 \cdot 10^{-20}) = 496 \frac{J}{mol}$$

f) Usaremos la expresión: $\frac{n(E_2)}{n(E_1)} = e^{-\beta(E_2-E_1)}$

A 300 K la proporción de $\frac{n_1}{n_0} = 0.0693$; Similarmente los cálculos demuestran que $\frac{n_2}{n_1}$ y $\frac{n_3}{n_2}$ son todos iguales a 0.06392; A 500 K todas las ratios son iguales a 0.20. Esto ocurre porque los niveles energéticos están igualmente espaciados.



Problema.- Considere un gas a una temperatura de 2500 K cuyos átomos puedan ocupar sólo dos niveles energéticos separados por 1.50 eV, Determine la relación del número de átomos en el nivel energético superior al número en comparación con el nivel energético inferior.



$$kT = 0.216 \text{ eV}$$

$$\frac{n_V(E_2)}{n_V(E_1)} = e^{-(E_2-E_1)/kT} = 9.52 \cdot 10^{-4}$$

Este resultado indica que en $T=2500$ K, sólo una pequeña fracción de los átomos están en el nivel energético superior. De hecho, por cada átomo en el nivel energético superior, hay aproximadamente 1000 átomos en el nivel inferior. El número de átomos en el nivel superior aumenta incluso a temperaturas más altas, pero la ley de distribución específica que en equilibrio siempre existen más átomos en el nivel inferior que en el nivel superior.



3.6 Función de partición.

Vamos a utilizar la función de partición de la distribución de Boltzmann para determinar las principales magnitudes macroscópicas de un gas ideal.

La energía total de un sistema de partículas en equilibrio estadístico, introduciendo la distribución de Boltzmann:

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{N}{Z} \sum_i \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}$$

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{d}{d\beta} \sum_i e^{-\beta \varepsilon_i} = -\frac{N}{Z} \frac{dZ}{d\beta} = -N \frac{d(\ln Z)}{d\beta}$$

Y la energía media por partícula vendrá dada por:

$$\langle E \rangle = \frac{U}{N} = -\frac{d(\ln Z)}{d\beta}$$

Podemos usar el parámetro β para caracterizar la energía interna de un sistema; no obstante, desde el punto de vista práctico **se define la temperatura absoluta, T**, de acuerdo con la relación inversa: esta definición asegura que cuando U crece, también crece T. (kT) tiene unidades de energía, por coherencia dimensional.

Esta definición de T es sólo válida para un sistema (no válido para una partícula) en equilibrio estadístico

$$\beta = \frac{1}{kT} \rightarrow \frac{dT}{d\beta} = -kT^2$$

$$U = -\frac{N}{Z} \frac{d(Z)}{d\beta} = -\frac{N}{Z} \frac{d(Z)}{dT} \frac{dT}{d\beta} = \frac{NkT^2}{Z} \frac{d(Z)}{dT} = kNT^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}$$

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{d(\ln Z)}{dT}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

3.7 La entropía de Boltzmann.

En este epígrafe vamos a introducir el concepto de entropía de Boltzmann de forma intuitiva basada en el número de microestados de un sistema en estado de equilibrio. Primeramente, debemos imponer el postulado de la Física Estadística enunciando el estado de equilibrio de un sistema como el más probable. Por otra parte, el estado más probable es el que tiene asociados mayor número de microestados, por lo que la entropía se deducirá haciendo el máximo de la función de microestados.

Para cualquier sistema termodinámico, el estado macroscópico más probable es el que tiene el mayor número de estados microscópicos correspondientes, el cual es también el estado macroscópico con el mayor desorden y la mayor entropía.

La unión de dos sistemas I y II, con número de microestados W_1 y W_2 y valores de entropía S_1 y S_2 , resulta un sistema con $(W_1 \cdot W_2)$ microestados, por la función de probabilidad de sucesos independientes. Y la entropía es una magnitud extensiva por lo que la unión de los dos sistemas resultará en uno resultante con entropía $(S_1 + S_2)$; por ello se plantea una entropía estadística microscópica como:

$$S_1 \propto \Omega_1 \ ; \ S_2 \propto \Omega_2 \ \rightarrow \ S \propto \Omega = (\Omega_1 \cdot \Omega_2) \ ; \ S = S_1 + S_2$$

$$S = a \cdot \ln(\Omega) + b$$

La constante b debe ser igual a cero ya que a temperatura $T=0$ K el número de microestados de cualquier sistema es $W=1$ y su entropía es $S=0$; por lo tanto, $b=0$

Para determinar la constante “a” vamos a determinar la entropía en un proceso de expansión de un gas. Tenemos un gas ocupando inicialmente un volumen V_i y lo dejamos expansionarse hasta alcanzar un volumen V_f . Sea N el número de partículas. Para una partícula, $N=1$, la probabilidad de encontrarse en V_i , tras la expansión, será:

$$(V_i / V_f) \rightarrow (\Omega_i / \Omega_f) = (V_i / V_f)$$

$N=2$ la probabilidad de encontrarse en V_i será $(V_i / V_f)^2 \rightarrow (\Omega_i / \Omega_f) = (V_i / V_f)^2$

Para 1 mol, $N=N_A \rightarrow (\Omega_i / \Omega_f) = (V_i / V_f)^{N_A}$

La variación de entropía termodinámica:

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = a \cdot (\ln(\Omega_f) - \ln(\Omega_i)) = a \cdot N_A \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$\rightarrow a \cdot N_A = R \rightarrow a = \frac{R}{N_A} = k = 1.038066 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$



Problema.- ¿Cuál es el valor de la probabilidad termodinámica de una sustancia cuya entropía es de 10 cal/K?

La fórmula de Boltzmann de la entropía:

$$S = k \ln \Omega$$

Trabajando en logaritmo decimal, tendremos:

$$\log \Omega = \frac{S}{2.3k} = \frac{10 \cdot 4.18 \text{ J/K}}{2.3 \cdot 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}} = 1.32 \cdot 10^{24} \rightarrow \Omega = 10^{1.32 \cdot 10^{24}}$$

Problema.- Escribir la fórmula de la entropía, de Boltzmann y explicar su significado físico. Un sistema de dos niveles de $N=n_1+n_2$ está distribuido en dos estados de niveles energéticos, E_1 y E_2 , respectivamente. El sistema está en contacto con una reserva de calor a temperatura T . Si se produce una emisión cuántica simple, la población del sistema cambia $n_2 \rightarrow n_2-1$ y $n_1 \rightarrow n_1+1$. Para valores $n_1 \gg 1$ y $n_2 \gg 1$, obtener la expresión del cambio de entropía para:

- El sistema de dos niveles
- La reserva de calor (entorno)
- A partir de a) y b) deducir la relación de Boltzmann para la relación n_1/n_2 .

La fórmula de Boltzmann de la entropía:

$$S = k \cdot \ln \Omega$$

Para los casos de transición de partículas provocados por intercambios de calor, nos basaremos en:

$$\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{inicial}} = \frac{n_j! n_k!}{(n_j - 1)! (n_k + 1)!} \approx \frac{n_j}{n_k} = \exp(-\beta(\varepsilon_j - \varepsilon_k))$$

$$\ln\left(\frac{\Omega_{final}}{\Omega_{inicial}}\right) = \ln(\Omega_{final}) - \ln(\Omega_{inicial}) = \Delta \ln(\Omega) = \beta q$$

a) El número de microestados ante de producirse la transición era:

$$\Omega_{inicial} = \frac{N!}{n_1! n_2!}$$

Después de producirse la transición:

$$\Omega_{final} = \frac{N!}{(n_1 + 1)! (n_2 - 1)!}$$

Por lo tanto, la variación de entropía en el sistema de 2 niveles energéticos es:

$$\Delta S_{sistema} = k \ln\left(\frac{N!}{(n_1 + 1)! (n_2 - 1)!}\right) - k \ln\left(\frac{N!}{n_1! n_2!}\right) \cong k \ln\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$

b) Dado que el sistema es cerrado, no se produce intercambio de trabajo, por lo que el calor intercambiado, desde el entorno, es la propia diferencia de Energía producidas entre los dos únicos niveles:

$$\Delta S_{entorno} = \frac{E_2 - E_1}{T}$$

c) La variación total de entropía es nula

$$\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0 \rightarrow k \ln \left(\frac{n_2}{n_1} \right) + \frac{E_2 - E_1}{T} \rightarrow \frac{n_2}{n_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{kT}}$$

Discusión: la condición expresada en este problema, de que la entropía total (sistema+entorno) es constante nos lleva a la distribución de Boltzmann. Pero la condición $\Delta S_{\text{sistema}} + \Delta S_{\text{entorno}} = 0$ sólo se produce cuando el sistema está en equilibrio, lo que asegura que la fluctuación sea un proceso reversible; téngase en cuenta que la distribución de Boltzmann sólo es aplicable a sistemas en equilibrio. Por lo tanto, el resultado encontrado es una condición de la suposición de la entropía (sistema+entorno) no cambia. Podríamos decir que es un problema recurrente con un resultado condicionado a la suposición de partida: es una fluctuación ocurrida en un sistema en equilibrio.



Problema.- Un sistema 1 está formado por $N=4$ partículas y una energía total de $U=2$ unidades y un sistema 2 está formado por $N=4$ partículas y una energía total de $U=3$ unidades; a) determinar el número de microestados de cada sistema, el número de microestados totales al juntar los dos sistemas sin que se produzca interacción entre ambos (manteniendo la barrera impermeable) y el valor de la entropía; b) determinar las variables anteriores cuando se elimina la pared impermeable y las partículas se entremezclan en un sistema combinado. c) determinar cuál será la partición del sistema en el equilibrio.

a) Para los sistemas individuales utilizaremos la expresión:

$$\Omega_{tot} = \frac{(N + U - 1)!}{U! (N - 1)!} ; \Omega_1 = 10 \text{ microestados}; \Omega_2 = 20 \text{ microestados}$$

Entonces el sistema combinado tendrá;

$$\Omega_{tot} = \Omega_1 \cdot \Omega_2 = 200 \text{ microestados}$$

El valor de la entropía de Boltzmann será:

$$S_{tot} = k \ln \Omega_{tot} = 7.31 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Este valor de la entropía es el mismo que el resultante de;

$$S_{tot} = S_1 + S_2$$

b) Determinamos el número de microestados teniendo en cuenta un sistema con $N=8$ y $U=5$:

$$\Omega_{tot} = \frac{(N + U - 1)!}{U! (N - 1)!} = \frac{12!}{5! 7!} = 792 \text{ microestados}$$

El valor de la entropía de Boltzmann se calcula sobre todos los microestados compatibles con las restricciones del sistema, N y E :

$$S_{tot} = k \ln \Omega_{tot} = 9.22 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Por lo tanto, la entropía del sistema aislado se ha incrementado por el hecho de haber eliminado la barrera, lo que constituye un proceso claramente irreversible.

c) Los posibles macroestados son los siguientes con $N=8$ y $U=5$, repartidos en los niveles:

Partición $n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5$	#microestados
(7,0,0,0,0,1)	8
(6,1,0,0,1,0)	56
(6,0,1,1,0,0)	56
(5,2,0,1,0,0)	168
(5,1,2,0,0,0)	168
(4,3,1,0,0,0)	280
(3,5,0,0,0,0)	56

Por lo tanto, la partición en el equilibrio será el que tiene mayor probabilidad que corresponde a la partición: (4,3,1,0,0,0)



3.8 Función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

Consideramos un gas ideal, compuesto por moléculas no necesariamente monoatómicas, cuya energía asociada a los grados internos de libertad está representada por los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas. Consideraremos la **energía cinética traslacional** para la determinación de la función de distribución de posición y velocidad.

Las magnitudes de partida serán: i) la energía traslacional de la partícula y ii) la estadística de Boltzmann como criterio de distribución de la partición del sistema y por consiguiente la función de distribución de probabilidad:

$$E_K = \frac{mv^2}{2} \quad ; \quad f = Ce^{-\beta E} = Ce^{-\beta \frac{mv^2}{2}}$$

La función de distribución nos proporciona la probabilidad de encontrar una molécula, cuyo centro de masas ocupa una posición en el intervalo $(\mathbf{r}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$ y tiene una velocidad en el intervalo $(\mathbf{v}, \mathbf{v}+d\mathbf{v})$; esto es:

$$f(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{v}})d^3\bar{\mathbf{r}}d^3\bar{\mathbf{v}} = Ce^{-\beta \left(\frac{mv^2}{2}\right)}d^3\bar{\mathbf{r}}d^3\bar{\mathbf{v}}$$

Para encontrar el valor de la constante, aplicamos la condición de normalización:

$$\int d^3\bar{\mathbf{r}} \int f(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{v}})d^3\bar{\mathbf{v}} = 1 \Rightarrow$$

$$CV \int e^{-\beta \left(\frac{mv^2}{2}\right)}d^3\bar{\mathbf{v}} = CV \left[\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta mv_x^2} dv_x \right]^3 = CV \left(\frac{2\pi}{m\beta} \right)^{3/2} = 1$$

Para cuyo cálculo hemos utilizado la integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

Por lo tanto, la función de distribución de probabilidad será:

$$f(\bar{\mathbf{r}}, \bar{\mathbf{v}})d^3\bar{\mathbf{r}}d^3\bar{\mathbf{v}} = \frac{1}{V} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d^3\bar{\mathbf{r}}d^3\bar{\mathbf{v}}$$

Que es la distribución de velocidades de Maxwell para un gas diluido en equilibrio, la cual no depende de la posición ni dirección de velocidades: homogeneidad e isotropía del sistema. Para encontrar el número de moléculas que se encuentran bajo dichas condiciones, deberá multiplicarse la función de distribución por N: $dN=Nf(\mathbf{v})d\mathbf{v}$

Sea $F(\mathbf{v})d\mathbf{v}$ la probabilidad de encontrar la molécula con una \mathbf{v} cuyo módulo v está comprendido entre $(v, v+dv)$, en cualquier punto del volumen ocupado. Dado que $f(\mathbf{v})$ en realidad sólo depende de v (módulo), se ha usado el elemento de volumen $d^3\mathbf{v}$ (véase integrales útiles en los complementos). Téngase en cuenta que, en un gas de N moléculas, el número de moléculas será $dN=NF(\mathbf{v})d\mathbf{v}$.

$$F(v)dv = \int_{v < |\bar{\mathbf{v}}| < v+dv} d^3\bar{\mathbf{r}} \int f(\bar{\mathbf{v}})d^3\bar{\mathbf{v}} = 4\pi V f(v)v^2 dv \rightarrow$$

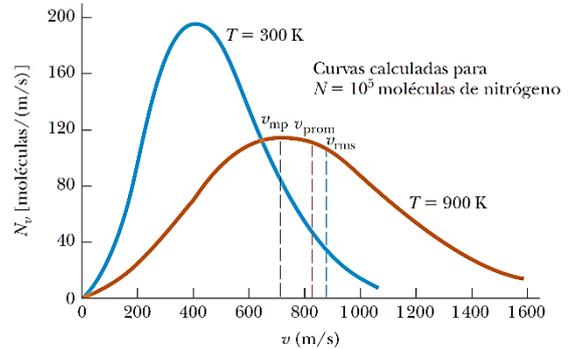
$$F(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

De la función de distribución de probabilidad podemos deducir las siguientes magnitudes de interés:
Velocidad más probable: aquélla para la cual $F(v)$ presenta un máximo:

$$\left[\frac{dF(v)}{dv} \right]_{v=\tilde{v}} = 0 \Rightarrow \tilde{v} = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$$

Velocidad media: valor medio de los módulos de las velocidades:

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty vF(v)dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}}$$



Velocidad cuadrática media

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^\infty v^2 F(v)dv = \frac{3kT}{m}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Las tres velocidades calculadas cumplen siempre la siguiente relación:

$$0.886 \cdot \langle v \rangle = v_{mp} < \langle v \rangle < \sqrt{\langle v^2 \rangle} = 1.0885 \cdot \langle v \rangle$$

Problema.- Encontrar la expresión de la velocidad más probable, para la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

$F(v)dv$: probabilidad de encontrar la molécula con una v cuyo módulo v está comprendido entre $(v, v+dv)$, en cualquier punto del volumen ocupado:

$$F(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

La velocidad más probable será la que cumpla el máximo de dicha función:

$$\left[\frac{dF(v)}{dv} \right]_{v=\tilde{v}} = 0 \rightarrow \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \left(2v e^{-\frac{mv^2}{2kT}} - 2v^3 \frac{m}{2kT} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) = 0$$

$$1 - v^2 \frac{m}{2kT} = 0 \Rightarrow \tilde{v} = \sqrt{2 \frac{kT}{m}}$$

Problema.- Encontrar la expresión de la velocidad media, para la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

$F(v)dv$: probabilidad de encontrar la molécula con una v cuyo módulo v está comprendido entre $(v, v+dv)$, en cualquier punto del volumen ocupado:

$$F(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

La velocidad media se calcula mediante una suma continua (integral) ponderada por la función de distribución:

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

Haciendo uso de la integral:

$$\int_0^{\infty} x^3 e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{3+1}{2}\right)}{2a\left(\frac{3+1}{2}\right)} = \frac{1}{2a^2}$$

Sustituyendo:

$$\langle v \rangle = \frac{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}}{2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^2} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

Problema.- Encontrar la expresión de la velocidad media cuadrática, para la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann.

$F(v)dv$: probabilidad de encontrar la molécula con una v cuyo módulo v está comprendido entre $(v, v+dv)$, en cualquier punto del volumen ocupado:

$$F(v)dv = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

La velocidad media cuadrática se calcula mediante una suma continua (integral) ponderada por la función de distribución:

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

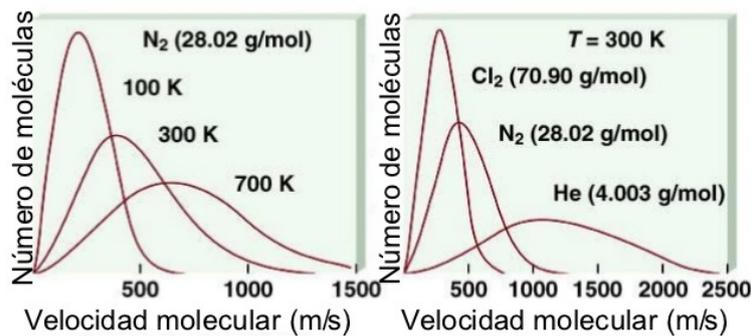
Haciendo uso de la integral:

$$\int_0^{\infty} x^4 e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{4+1}{2}\right)}{2a\left(\frac{4+1}{2}\right)} = \frac{(3/4)\sqrt{\pi}}{2a^{5/2}}$$

Sustituyendo:

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3 \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2}}{2 \left(\frac{m}{2kT} \right)^{5/2}} = \frac{3kT}{m} \rightarrow v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

Gases a diferentes temperaturas



Analicemos la velocidad media de las moléculas de oxígeno: la masa molecular del oxígeno es igual a 32, por lo tanto, la masa de un mol $M=32 \cdot 10^{-3}$ kg/mol. La temperatura media del ambiente es, aproximadamente, igual a 300 K. Cada molécula de oxígeno realiza por segundo un recorrido que, en término medio, es igual a 0,5 km.

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8RT}{\pi P_M}} \approx 500 \text{ m s}^{-1}$$

Como la molécula sufre frecuentes choques con otras moléculas, este recorrido consta de un gran número de cortos segmentos rectilíneos que forman una línea quebrada, y cuyo valor medio es el recorrido libre medio.

Las moléculas de hidrógeno tienen una masa 16 veces menor que las de oxígeno, por lo que su velocidad, a igual temperatura, será 4 veces mayor y constituye, por término medio a la temperatura ambiente, 2 km/s. Si tenemos una mezcla de gases en estado de equilibrio, en las moléculas de una misma clase se cumple la distribución de Maxwell, con su valor de m . Las moléculas más pesadas se moverán, en término medio, a velocidad menor que las más ligeras.

Función de distribución de energía.

La función de distribución de energía se calcula de acuerdo con:

$$\begin{cases} F_E(E)dE = F(v)dv \\ E = \frac{mv^2}{2} \Rightarrow dE = mv dv = \sqrt{2mE} dv \end{cases}$$

Por lo tanto:

$$F_E(E)dE = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

Determinación del número de partículas.

A partir de la función de distribución de velocidades (probabilidad de encontrar una partícula con unas determinadas condiciones de velocidad) podemos encontrar la función de distribución de partículas con las condiciones mencionadas. Así, dadas las funciones de distribución, el número de partículas se determina de acuerdo a:

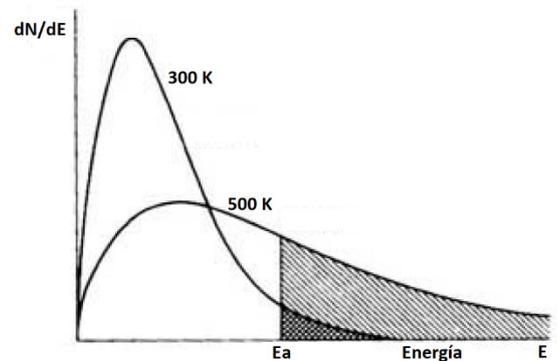
- $dN=N \cdot F(v) \cdot dv$
- $dN=N \cdot F_E(E) \cdot dE$

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

$$dN = NF_E(E)dE = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$

Número de partículas con energía superior a un cierto valor

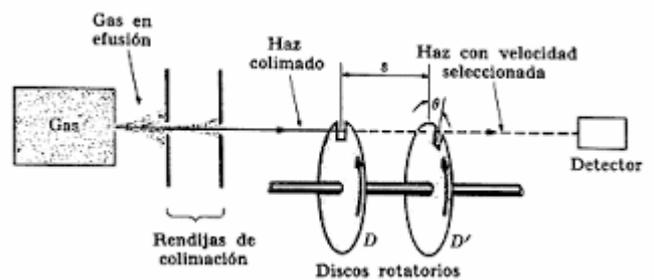
$$N_{E>E_a} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{1}{kT}\right)^{3/2} \int_{E_a}^{\infty} E^{1/2} e^{-E/kT} dE$$



Podemos diseñar un selector de velocidades mediante dos discos rotatorios, como indica la figura. Como puede apreciarse, del haz sólo pasan aquellas moléculas que saliendo a través de la muesca del primer disco, empleen el mismo tiempo en recorrer la distancia d , $t=d/v$, que el segundo disco en girar un ángulo θ , $t= \theta/\omega$, para que su muesca se sitúe en la dirección del haz.

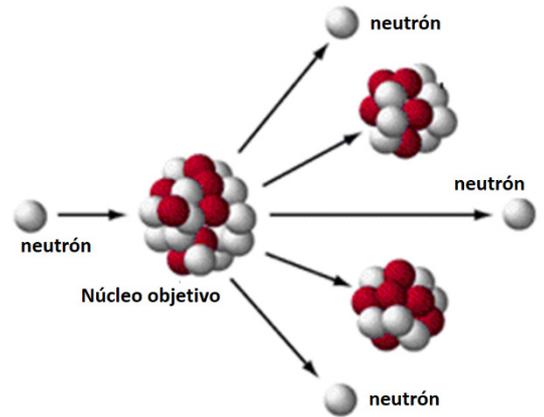
$$v = \frac{\omega d}{\theta}$$

como las muescas tienen un ancho finito, las moléculas que llegan al detector tienen velocidades comprendidas en cierto intervalo Δv , alrededor de la velocidad v . Cambiando el ángulo entre las muescas θ , o la velocidad angular de rotación ω , seleccionamos otra velocidad v del haz de moléculas.



Ejemplo: en la reacción de fisión nuclear, los neutrones no pueden ser ni muy lentos (no llegan a penetrar en los núcleos para producir la reacción nuclear) ni muy rápidos (chocan con los núcleos objetivo desviándose como un choque mecánico).

Es posible disminuir la velocidad de los neutrones producidos en un proceso de la fisión dentro de un reactor nuclear por medio de un moderador apropiado hasta que estén en equilibrio térmico a la temperatura del reactor. Los neutrones de un reactor nuclear se comportan como un gas ideal y su distribución de energía concuerda con la distribución de Maxwell. Esta es la forma de obtener un haz monoenergético de neutrones.



3.9 La entropía en la mecánica estadística y la termodinámica.

Introducción.

El profesor Arieh Ben-Naim describe en su libro “La entropía desvelada” (Ben-Naim, 2011) cuál fue su primer decepcionante encuentro con la palabra entropía en la Universidad, cuando su profesora de Termodinámica introdujo dicho concepto tras explicar el ciclo de Carnot y se adentró en el enunciado del Segundo Principio apoyándose en el concepto de Entropía; el autor describe la situación con estas palabras “¿Qué es esa cosa llamada entropía y por qué aumenta siempre? ¿Es algo que podemos ver, tocar o percibir con alguno de nuestros sentidos? Al acabar su exposición, la profesora exclamó: «Si no entienden la segunda ley, no se desanimen. Están en buena compañía. Por ahora no están capacitados para entenderla, pero lo estarán cuando estudien termodinámica estadística el próximo curso».

Esta anécdota describe a la perfección el problema cronológico que se produce cuando se introduce la entropía como un concepto macroscópico, de difícil comprensión, cuando puede clarificarse desde un punto de vista microscópico a través de la propia estadística. Este complemento tratará de mostrar el concepto termodinámico a partir de discusiones cualitativas procedentes del comportamiento de las partículas.

El concepto microscópico del desorden.

Es habitual identificar la entropía como el desorden (la naturaleza tiende al máximo desorden), pero este concepto intuitivo tiene diferente significado aplicado a la vida cotidiana y aplicado a una definición científica. De hecho, resulta muy difícil aplicar un término tan subjetivo para establecer la definición de una magnitud que es el núcleo de una de las leyes más importantes de la Termodinámica, en particular, y la naturaleza en general. Pongamos un ejemplo: si yo tengo mi mesa completamente llena de libros y apuntes, en ciertos montones que yo he ido haciendo a medida que he clasificado su contenido y su finalidad para ser utilizados (en clases, lecturas, etc). Alguien entra en mi oficina y exclama: “¡Qué mesa tan desordenada! voy a ordenar la mesa colocando los libros ordenados en la estantería”. Cuando yo llegue, de nuevo, me encontraré con un desastre ya que me será imposible encontrar los contenidos que necesito porque he perdido la información de su ubicación. Es decir; originalmente tenía información para ubicar cualquier material, pero, después, habré perdido la posibilidad de dirigirme a su lugar exacto; hay más entropía tras el supuesto ordenamiento del material que antes.

Este ejemplo sirve para definir la entropía como la pérdida de información que tenemos de un sistema. Algo que es fácilmente comprensible a nivel microscópico pero cuyo significado no es tan claro a nivel macroscópico. Ben-Naim, 2011, pone muchos ejemplos microscópicos basados en juegos estadísticos para exponer que la entropía es la pérdida de información que se ha producido en un sistema, cuando ha evolucionado al equilibrio, al haber perdido la historia original y trayectoria de las partículas que han evolucionado.

En Física estadística se introduce la entropía de Boltzmann como un concepto puramente estadístico, estableciendo que un sistema evoluciona hacia aquél macroestado con un mayor número de microestados compatibles. Se entenderá por macroestado aquella configuración de un sistema con unas determinadas coordenadas termodinámicas macroscópicas observables (Energía, Presión, Volumen, Temperatura, etc) y microestados aquellas configuraciones microscópicas de las partículas que pueden dar lugar a dicho macroestado observable. La entropía de Boltzmann es fácil de entender si todos los microestados son igualmente probables. Es obvio que en el experimento de registrar la suma de puntos al tirar dos dados la máxima probabilidad corresponde al valor 7 ya que, de los 36 microestados posibles del experimento, el macroestado “suma 7” tiene mayor número de microestados asociados (6



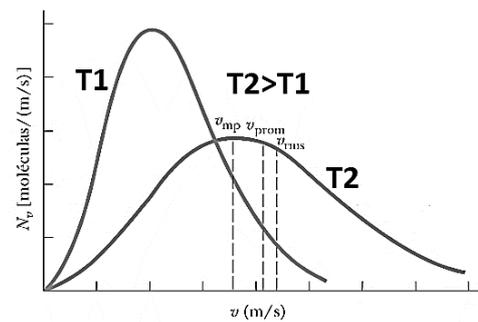
microestados). Así, la entropía (S) de Boltzmann se expresa diciendo que un sistema evoluciona hacia el macroestado más probable porque es el que tiene mayor número de microestados (Ω) y su entropía será máxima. La entropía de Boltzmann se define:

$$S = k \cdot \ln(\Omega)$$

Y la tendencia de un sistema a adquirir la máxima entropía corresponde a buscar el macroestado de equilibrio con el mayor número de microestados compatibles.

Una vez que el sistema ha evolucionado hacia el estado más probable, seguirá en dicho estado bajo la constante dinámica de alternar diferentes microestados compatibles con el macroestado más probable y se producirán pequeñas desviaciones, denominadas fluctuaciones, respecto a dicho valor que no son observables o casi indistinguibles del macroestado de equilibrio. Así, identificaremos ese macroestado más probable como la situación más desordenada (notar la relación de desorden con falta de información) dado que al tener mayor número de configuraciones microscópicas posibles tenemos más desinformación de cuál es el estado de las partículas y sus magnitudes de movimiento (posición, velocidad, energía, etc). Una vez comprendido el concepto microscópico, la dificultad estriba en relacionarlo con magnitudes macroscópicas observables; es decir, cómo evolucionan las coordenadas termodinámicas presión, volumen, temperatura, energía, etc. Tal y como lo plantea Greene, 2020, ¿por qué el sistema evoluciona de estados raros (baja entropía) a estados comunes (elevada entropía)?

Analizando el volumen, la configuración rara es aquella donde las partículas se han agrupado espontáneamente en un espacio reducido del volumen disponible. Obviamente - mejor deberíamos decir que “probablemente”- el sistema evolucionará hasta que todas las partículas ocupen espontáneamente todo el volumen del recipiente. Ello es así porque en dicho macroestado existe una mayor cantidad de configuraciones de posición posibles e identificaremos, ese estado, como más desordenado, más probable y de entropía máxima. Analizando la temperatura, que en este caso es el mismo razonamiento que la energía, la absorción de calor



tenderá a elevar la temperatura y aumentar el espectro de valores posibles de la energía de las partículas; ello redundará en un estado más desordenado ya que existe una mayor cantidad posible de redistribución de valores de energía entre valores grandes y pequeños compatibles con el macroestado de equilibrio del sistema. De hecho, podemos fijarnos en la distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann en la que un aumento de temperatura no solo afecta a producir una velocidad más elevada, como más probable, sino que contribuye a introducir una mayor dispersión (más posibilidades, menor información) en los valores de la velocidad. Finalmente, si atendemos a la presión, un aumento de ésta vendrá asociado a un aumento de partículas en el sistema lo que llevará consigo un aumento de posibles reorganizaciones de las posiciones y, por lo tanto, un estado más desordenado con mayor entropía. Por lo tanto, entenderemos máximo desorden como la máxima aleatoriedad de los valores de las magnitudes de las partículas.

La entropía termodinámica.

Una vez realizada la explicación cualitativa del epígrafe anterior, hemos llegado al punto de cuantificar macroscópicamente la entropía. Para ello, consideremos una expansión isotérmica infinitesimal de un gas ideal; agregamos calor dQ y dejamos que el gas se expanda apenas lo suficiente para mantener constante la temperatura. Dado que el gas no cambia la temperatura, su energía interna no varía y el primer principio de la termodinámica establece que el calor absorbido es el trabajo de expansión realizado por el sistema:

$$dQ = dW = pdV = \frac{nRT}{V} dV \rightarrow \frac{dV}{V} = \frac{1}{nR} \frac{dQ}{T}$$

Tras la expansión, el gas está más desordenado; las moléculas se mueven en un volumen mayor y tienen más aleatoriedad de posición. El cambio relativo de volumen dV/V es una medida del aumento del desorden, que es proporcional a dQ/T . Se define, entonces, la entropía en un proceso reversible como:

$$dS = \frac{dQ}{T} \rightarrow \Delta S = \int_{1,rev}^2 \frac{dQ}{T}$$

El caso anterior, a pesar de tratarse de un experimento particular, tiene un gran poder intuitivo para asociar la entropía infinitesimal con la magnitud dQ/T dado que, de forma sencilla, engloba las variables macroscópicas que se relacionan con el comportamiento de las partículas. Así, se comprende que el gas tienda a ocupar el máximo volumen disponible y que el aumento de calor introducirá más desorden entrópico.

Atentos, sin embargo, al papel de la temperatura en esta expresión. El hecho de que el aumento de la entropía sea mayor cuanto menor sea la temperatura no está en contradicción con la explicación anterior de que la temperatura aumentaba el espectro de valores de energía y con ello la entropía (ese papel, aquí, lo representa el calor absorbido). El significado de la temperatura en la definición es que el aumento de entropía de un sistema es mayor cuando una cantidad de calor es absorbido estando el sistema más frío porque redundaría en un cambio mayor de las configuraciones del sistema. Dicho de otra forma: una cantidad de calor absorbida por un sistema caliente no cambia mucho el espectro de valores posibles de la configuración energética de las partículas, pero la misma cantidad de calor en un sistema frío sí que aumenta el número de microestados del macroestado más probable. Recomendamos el libro de Peter Atkins, 2008, por sus explicaciones cualitativas a este respecto. En cualquier caso, es importante aclarar que la definición termodinámica establece la variación de entropía, pero es la definición de la física estadística la que establece el valor absoluto de la entropía.

Finalmente, ya sólo cabe aclarar la trascendencia de lo que significa el proceso reversible en la definición. La desigualdad de Clausius establece que si el proceso es irreversible puede intercambiar menos calor que si el proceso fuera reversible; o lo que es lo mismo, que el aumento de entropía en un proceso irreversible será mayor que lo que se evalúa con el calor intercambiado dividido entre la temperatura; analíticamente:

$$\int_{i,irrev}^f \frac{dQ}{T} < \int_{i,rev}^f \frac{dQ_{rev}}{T} = S_f - S_i$$

A este respecto hay que destacar la impresionante capacidad intuitiva de Clausius para establecer su definición, para procesos reversibles en una época en que la teoría atómica de la materia no estaba aún consolidada y recibía importantes objeciones por parte de reputados científicos.

Caso de estudio: entropía de un gas ideal

Con la finalidad de aclarar el papel de las coordenadas termodinámicas en el proceso de aumento de entropía, determinaremos el cambio de entropía de un gas ideal. Para ello, determinamos el calor absorbido por el sistema mediante el primer principio de la termodinámica. La definición de entropía es aplicada al proceso reversible del gas ideal.

$$\begin{aligned} dQ &= dU + dW = n \cdot C_v \cdot dT + p \cdot dV \\ dS &= \frac{dQ}{T} = nC_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV = nC_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \Rightarrow \\ S_2 - S_1 &= nC_v \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \end{aligned}$$

Como vemos, la entropía aumenta siempre que la temperatura final del gas aumente y que el volumen final ocupado por el gas sea mayor que el volumen original.

Caso de estudio: entropía en mezclas calorimétricas.

El segundo principio de la termodinámica establece que la entropía de un sistema no disminuye. Sin embargo, dentro del sistema puede haber subsistemas que reduzcan su entropía en favor de un aumento global de ésta, en todo el sistema. En el caso de un proceso de fusión de hielo, es un proceso reversible que se realiza a temperatura cte. Es obvio que la entropía aumenta dado que el calor de fusión es absorbido (positivo). La razón de que aumente la entropía es que, desde el punto de vista microscópico, dicho calor se invierte en romper la estructura cristalina ordenada del hielo, para pasar a un sistema con menos información de la configuración de sus partículas. Si se eliminara el calor, produciendo solidificación, la entropía disminuiría para crear la estructura cristalina del hielo, pero el sistema global debe aumentar su entropía; es decir, el subsistema que aporta el calor ganará más entropía que la que pierde el hielo.

En una mezcla de componentes, más diversa, el cambio de entropía deberá balancearse, pero el resultado siempre será positivo. Estudiemos un ejemplo: Se mezclan 2 kg de agua a 100°C con 5 kg de hielo a 0°C en un recinto aislado. Calcular: a) La variación de entropía. El calor latente de fusión del hielo es 80 cal/g.

Analizamos el estado/composición de la mezcla. Para ello, bajamos la sustancia caliente hasta el mismo estado de la sustancia fría y, a continuación, procedemos a calentar ambas sustancias mediante el calor disponible cedido en el proceso anterior.

Calor cedido al pasar los 2 kg de agua a 100°C a hielo a 0°C:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T + m \cdot L_f = 2000 \cdot 1 \cdot 100 + 2000 \cdot 80 = 3.6 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

Ahora vamos comunicando calor por fases: proceso de fusión del hielo:

$$Q = (m + M) \cdot L_f = (2000 + 5000) \cdot 80 = 5.6 \cdot 10^5 \text{ cal}$$

Por lo tanto, no se puede fundir todo el hielo. Solamente se pueden fundir 4500 g de agua. Por lo tanto, la mezcla estará compuesta de 2500 g de hielo a 0°C y 4500 g de agua a 0°C.

Por lo tanto, la variación de entropía del sistema total será calculada como la variación de entropía de dos procesos:

Se han fundido 2500 g de hielo (de los 5000 g iniciales), proceso de intercambio de calor a temperatura constante

2000 gramos de agua a 100°C se han enfriado a 0°C

$$\Delta S)_1 = \frac{Q}{T} = \frac{2500 \cdot 80}{273.15} = 732.2 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S)_2 = \int_{inicial}^{final} \frac{dQ}{T} = mc_p \ln\left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}}\right) = -623.9 \text{ cal/K}$$

$$\Delta S)_{sistema} = \Delta S)_1 + \Delta S)_2 = 108.2 \text{ cal/K}$$

La fusión del hielo ha conllevado una absorción de calor y, por consiguiente, un aumento de entropía al romperse la estructura cristalina, mientras que el enfriamiento del agua se traduce en una disminución de la entropía, porque disminuye el espectro de energías posibles para las partículas microscópicas del líquido y, por ende, aumenta la información del sistema.

Caso de estudio: entropía en una expansión irreversible.

Presentamos otro caso de estudio que redonda en el concepto de proceso irreversible. Notar que la definición entropía termodinámica es sobre proceso reversible. Nuestro experimento, ahora, será el mismo que utilizamos para enunciar la ley de Joule de la variación de energía interna en el primer principio de la termodinámica. Planteamos una caja, térmicamente aislada, que está dividida en dos compartimentos, cada uno con volumen V . Inicialmente, un compartimento contiene n moles de gas ideal a temperatura T , y el otro está vacío. Se rompe la división de los compartimentos y el gas se expande hasta llenar ambos. ¿Cuál será el cambio de entropía en este proceso de expansión libre?

En este caso, el sistema está aislado térmicamente por lo que su variación de energía interna es nula y no existe variación de la temperatura. Tampoco existe trabajo realizado por el gas, puesto que la expansión se ha realizado contra presión nula. Por lo tanto, no ha habido calor intercambiado. Sin embargo, está muy claro que se ha producido un aumento de entropía, dado que las partículas del gas han pasado a ocupar un volumen mayor por lo que se ha producido una mayor desinformación respecto a sus ubicaciones. La explicación se encuentra en que el proceso es irreversible, por lo que sigue cumpliéndose la desigualdad de Clausius:

$$\int_{i,irrev}^f \frac{dQ}{T} < S_f - S_i$$

Para evaluar la entropía debemos plantear un proceso equivalente reversible, infinitamente lento y que pase por sucesivos estados de equilibrio. Sería un proceso reversible isotermo con aporte de calor (lo que no se produce en el caso real). Entonces:

$$Q = W \rightarrow Q = nRT \ln(V_2/V_1)$$

$$\Delta S = nR \ln(V_2/V_1)$$

La entropía es una función de estado, por lo que, para calcular su variación en un proceso irreversible, podemos plantear una trayectoria que conecte los estados inicial y final dados, que esté formada totalmente con procesos reversibles en equilibrio, y calcular el cambio de entropía total para esa trayectoria. Aunque no se trate del camino real, el cambio de entropía debe ser el mismo de la trayectoria verdadera.

Conclusiones.

La razón de que la segunda ley de la Termodinámica resulte más difícil de entender es por su peculiaridad de no obligar ni prohibir, como hacen el resto de las leyes de la Física. La segunda ley implica un comportamiento de la naturaleza tendente a buscar un equilibrio en estados estadísticamente más probables y ello conlleva el aumento de una magnitud, pero no es categórica en negar que otros estados menos probables puedan producirse.

3.10 Complemento: multiplicadores de Lagrange.

El procedimiento de los multiplicadores de Lagrange sirve para la determinación de puntos críticos (máximos o mínimos) de funciones de varias variables cuando, además, existen condiciones a cumplir reflejadas por otras funciones que involucran las mismas variables. Así sea $F(x_1, x_2, \dots, x_n)$ la función de la cual se van a determinar

los puntos críticos, y sean $\phi_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ y $\phi_2(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$ dos condiciones de contorno. En este caso se especifican dos condiciones de contorno, pero podría haber más o menos. Por lo tanto, en este caso, sólo tendríamos $n-2$ variables independientes.

Obtener los puntos críticos de la función F significa encontrar los valores x_1, x_2, \dots, x_n para los cuales se cumple que $dF=0$ para pequeñas variaciones de las variables independientes.

La condición de punto crítico, por lo tanto, es:

$$dF = 0 \Rightarrow dF = \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n = 0$$

Si no existieran condiciones de contorno, las variaciones de las variables independientes dx_i serían completamente arbitrarias y la solución de la ecuación anterior se obtiene para $\partial F / \partial x_i = 0 \quad i = 1, \dots, n$; Sin embargo, y debido al hecho de existir condiciones de contorno, ocurre que las variaciones dx_i no son independientes al encontrarse relacionadas por las dichas funciones de contorno y expresadas como:

$$\begin{aligned} d\phi_1 &= \frac{\partial \phi_1}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \phi_1}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial \phi_1}{\partial x_n} dx_n = 0 \\ d\phi_2 &= \frac{\partial \phi_2}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial \phi_2}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial \phi_2}{\partial x_n} dx_n = 0 \end{aligned}$$

Si multiplicamos las dos ecuaciones anteriores por sendos parámetros arbitrarios α y β y lo sumamos a la condición de variación de la función original, tendremos:

$$\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial F}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial \phi_1}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial \phi_2}{\partial x_i} \right) dx_i = 0$$

Lo que equivale a formar el siguiente sistema de n ecuaciones con dos parámetros arbitrarios:

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial \phi_1}{\partial x_i} + \beta \frac{\partial \phi_2}{\partial x_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

Este sistema permite obtener los valores de las variables independientes en el punto crítico en función de los parámetros arbitrarios; los cuales, a su vez, se determinan sustituyendo las variables independientes encontradas en las condiciones de contorno ϕ_1 y ϕ_2 .

3.11 Complemento: integrales útiles.

La integral radial

Una integral de frecuente aparición en la Física Estadística es la misma utilizada para deducir la función de distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann:

$$\int_{r < |\vec{r}| < r+dr} f(r) d^3\vec{r} = \int_{r < |\vec{r}| < r+dr} f(r) dx dy dz$$

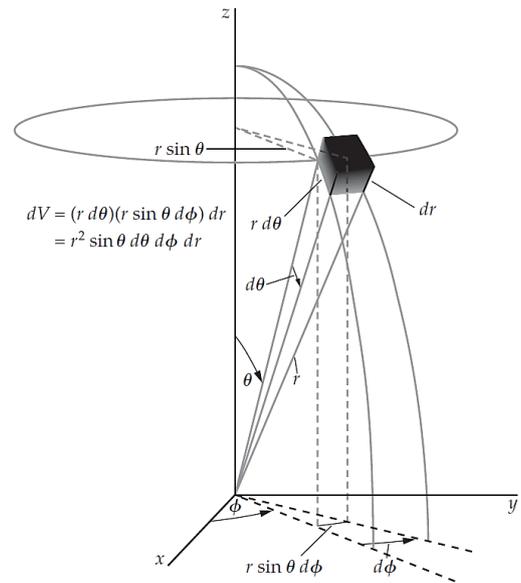
La variable r puede no ser, necesariamente, la distancia radial, como luego veremos.

La resolución de la integral se realiza mediante una transformación a coordenadas esféricas. Para verlo, consideremos la función:

$$\int_{r, r+dr} f(x^2 + y^2 + z^2) dx dy dz = \int_{r, r+dr} r^2 f(r) dr \int_0^{+\pi} \sin(\theta) d\theta \int_0^{2\pi} d\phi = 4\pi f(r) r^2 dr$$

Por ejemplo, la función podría ser la función de probabilidad de Boltzmann, referida a sistema de partículas monoatómicas cuya energía es la cinética de traslación; Esta integral es fácilmente resoluble cuando la función $f(v)$ depende del módulo de la velocidad y no del vector velocidad; este caso es un ejemplo frecuente en física estadística.

$$f(v) = e^{-E_K/kT} = e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} = e^{-mv^2/2kT}$$



Entonces, realizando un cambio de variable a coordenadas esféricas:

$$\int_{v < |\vec{v}| < v+dv} f(v) d^3\vec{v} = \int_{v < |\vec{v}| < v+dv} f(v) dv_x dv_y dv_z = 4\pi f(v) v^2 dv$$

La aplicación de esta integral es fundamental en Física Estadística y va más allá de ser una herramienta matemática. Como es sabido, los grados de libertad para los que se aplican diferentes tipos de energía por parte del teorema de equipartición de la energía, conllevan miembros cuadráticos de coordenadas o velocidades por lo que siempre es fácil realizar las integrales de la función de distribución de Boltzmann mediante un cambio a coordenadas esféricas, tal y como se ha expuesto para la energía cinética.

Otras integrales frecuentes

Otras integrales útiles en Física Estadística son:

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-ax^2} dx = \frac{\Gamma\left(\frac{m+1}{2}\right)}{2a^{\left(\frac{m+1}{2}\right)}}$$

$$\int_0^{\infty} x^m e^{-ax} dx = \frac{\Gamma(m+1)}{a^{(m+1)}}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{2}\right) = \frac{1 \cdot 3 \cdot 5 \cdots (2n - 1)}{2^n} \sqrt{\pi}; n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{3}\right) = \frac{1 \cdot 4 \cdot 7 \cdots (3n - 2)}{3^n} \Gamma\left(\frac{1}{3}\right)$$

$$\Gamma\left(n + \frac{1}{4}\right) = \frac{1 \cdot 5 \cdot 9 \cdots (4n - 3)}{4^n} \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 1.7724538509 \dots$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{3}\right) = 2.6789385347 \dots$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) = 3.6256099082 \dots$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{5}\right) = 4.5908437119988 \dots$$

3.12 Complemento: Distribución de Maxwell en Mathematica

El siguiente código Mathematica resuelve, por integración y derivadas, las 3 principales velocidades de la distribución de Maxwell. Utiliza, además el comando Manipulate para crear una aplicación interactiva con variación de la temperatura y la masa de las partículas

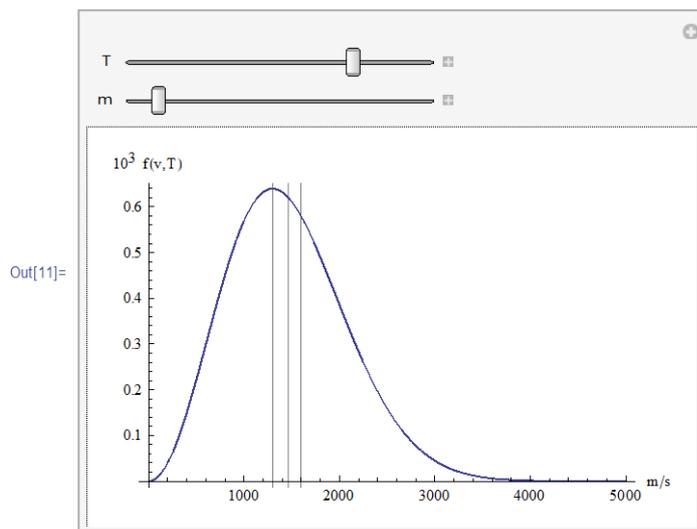
```
In[1]:= (* Distribución de Maxwell *)
(* Creado por Abel Calle para la asignatura de Fundamentos de Física Estadística *)
ClearAll ["Global`*"]
k = 1.3806488 × 10-23;
Mp = 1.6 × 10-27;

f[v_, T_, m_] := 4 π (  $\frac{m Mp}{2 π k T}$  )3/2 v2 e $-\frac{m Mp v^2}{2 k T}$ 

(* Velocidad cuadrática media *)
vcm = Sqrt [Integrate [v2 f[v, T, m], {v, 0, ∞}]];
Print ["Velocidad cuadrática media = ", vcm]
(* Velocidad media *)
vm = Simplify [Integrate [v f[v, T, m], {v, 0, ∞}]];
Print ["Velocidad media = ", vm]
(* Velocidad más probable *)
vmp = Solve [D[f[v, T, m], v] == 0, v];
Print ["Velocidad más probable = ", vmp]

Manipulate [
  vcm = Sqrt [Integrate [v2 f[v, T, m], {v, 0, ∞}]];
  vm = Simplify [Integrate [v f[v, T, m], {v, 0, ∞}]];
  vmp =  $\frac{\sqrt{2} \sqrt{k} \sqrt{T}}{\sqrt{m Mp}}$ ;
  Plot [f[v, T, m] 103, {v, 0, 5000}, PlotRange → Full, AxesLabel → {"m/s", "103 f(v,T)"},
    GridLines → {{vcm, vm, vmp}, {}}, {T, 1.0, 1000}, {m, 1, 100}]

Velocidad cuadrática media = ConditionalExpression[160.895  $\sqrt{\frac{T}{m}}$ , Re[ $\frac{m}{T}$ ] > 0]
Velocidad media = ConditionalExpression[ $\frac{148.235}{\sqrt{\frac{m}{T}}}$ , Re[ $\frac{m}{T}$ ] > 0]
Velocidad más probable = {v → 0.}, {v → - $\frac{131.37 \sqrt{T}}{\sqrt{m}}$ }, {v →  $\frac{131.37 \sqrt{T}}{\sqrt{m}}$ }
```



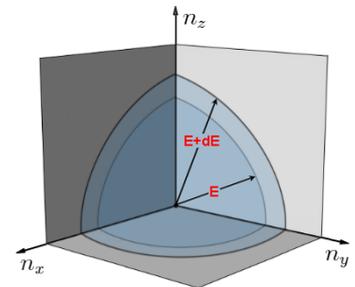
4 Sistemas de partículas

4.1 Densidad de estados de energía de una partícula.

Una partícula que se encuentra confinada en una caja cúbica de volumen V y arista L , se expresa según la física cuántica en base a la cuantización de la energía en una caja de potencial cúbica de arista "L"

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \rightarrow (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) = \frac{8mL^2}{h^2} \varepsilon$$

siendo h la cte de Planck, m la masa de la partícula L la longitud de la arista y los números n_i son los números cuánticos de cada dimensión. Dichos números cuánticos son siempre positivos desde cero. Por ello, puede expresarse dicha energía como un octante de esfera maciza de radio.



El número de estados $n(\varepsilon)$ con energía entre 0 y ε , será el volumen del octante de la esfera de radio κ (sólo valores positivos de n_x , n_y y n_z)

$$n(\varepsilon) = \frac{1}{8} \left(\frac{4}{3} \pi \kappa^3 \right) = \frac{8\pi V}{3h^3} (2m^3)^{1/2} \varepsilon^{3/2}$$

Finalmente, definimos el número de estados comprendidos entre una energía ε y $\varepsilon+d\varepsilon$; como $dn(\varepsilon)$, la densidad de estados $D(\varepsilon)$ se expresa en la forma:

$$\left. \begin{aligned} dn(\varepsilon) &= \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon \\ dn(\varepsilon) &= \underbrace{D(\varepsilon)}_{\text{densidad de estados}} d\varepsilon \end{aligned} \right\} \Rightarrow D(\varepsilon) = \frac{dn}{d\varepsilon} = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2}$$

4.2 Función de partición de un gas ideal y ecuación de estado.

La función de partición, definida por la distribución de Boltzmann para el caso discreto, debe incluir la densidad de estados en el caso continuo, ya que la integral abarca un intervalo dE que contiene un número de estados. Es decir, la densidad de estados juega el papel del grado de degeneración de los niveles energéticos a los que son accesibles las partículas. Así, la transformación de la distribución discreta al caso continuo se realiza como:

$$Z = \sum_i g_i e^{-\beta E_i} \quad \text{caso discreto}$$

$$Z = \int_0^\infty D(E) e^{-\beta E} dE = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^\infty E^{1/2} e^{-\beta E} dE \quad \text{caso continuo}$$

Utilizando las integrales numéricas vistas en el capítulo anterior, tendremos la siguiente función de partición:

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

Que constituye la función de partición de un gas ideal confinado en un volumen V a una temperatura T . Obsérvese que ha sido obtenida a partir de la energía cuantizada de una partícula puntual, por lo que no han sido tenidos en cuenta otros grados de libertad relacionados con la rotación molecular o la activación de los modos normales de vibración. Por lo tanto, se trata de un gas ideal monoatómico con la única energía asociada a las partículas la energía traslacional.

A partir de la función de partición, se calcula la energía media por molécula: mismo resultado que el obtenido en la teoría cinética de gases:

$$\langle E \rangle = kT^2 \frac{d(\ln Z)}{dT} = \frac{3}{2} kT$$

Que es el mismo resultado aportado por la teoría cinética de gases

Ecuación de estado

Se puede determinar la ecuación de estado de un gas ideal partiendo de la entropía de Boltzmann y aplicando la fórmula de Stirling:

$$S = k \ln(\Omega) \quad ; \quad \ln(\Omega) = N \ln(N) - \sum_i n_i \ln(n_i) \quad \rightarrow \quad S = kN \ln(N) - k \sum_i n_i \ln(n_i)$$

Desarrollando el término $\ln(n_i)$, y aplicando las condiciones de contorno de energía U y número de partículas N constante, llegamos a:

$$U = \sum_i n_i \varepsilon_i \quad ; \quad n_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT} \quad \rightarrow \quad \ln(n_i) = \ln\left(\frac{N}{Z}\right) - \frac{\varepsilon_i}{kT}$$

$$S = \frac{U}{T} + kN \ln(Z) \quad \rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} - \frac{U}{T^2} dT + kN \frac{dZ}{Z}$$

La expresión diferencial de la entropía, a partir de la energía interna y la función de partición del gas, combinado con el primer principio de la termodinámica,

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - PdV$$

Nos llevan finalmente a:

$$kNd(\ln Z) = \frac{pdV}{T} + \frac{UdT}{T^2} \rightarrow p = kNT \left(\frac{\partial(\ln Z)}{\partial V} \right)_T$$

Es decir, puede determinarse la presión del gas a partir de la función de partición. En el caso de un gas ideal, donde cada partícula tiene la energía de una partícula en una caja, tendremos:

$$Z = \frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \rightarrow p = \frac{kNT}{V} \rightarrow pV = kNT \rightarrow pV = nRT$$

Con lo que hemos obtenido la ecuación de estado de un gas ideal.

Problema.- Los tres niveles de energía más bajos de un sistema de un número muy alto, N , de partículas son: $\varepsilon_1=0$; $\varepsilon_2=\varepsilon$; $\varepsilon_3=10\varepsilon$. Calcular hasta qué valor de la temperatura sólo los niveles 1 y 2 se encuentran ocupados. Determinar la energía media por molécula a cualquier temperatura y encontrar la ecuación analítica del calor específico molar para bajas temperaturas y altas temperaturas.

En general, y de acuerdo con la Estadística de Boltzmann, el nivel 3 estará ocupado por un número de partículas n_3 dado por:

$$n_3 = \frac{N}{Z} e^{-10\varepsilon/kT} = \frac{N}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}} e^{-10\varepsilon/kT}$$

Lo que se espera es que dicho nivel sólo comenzará a estar ocupado cuando la temperatura vaya en aumento y alcance un determinado valor. Podremos establecer la condición mínima umbral para la temperatura en que n_3 tenga una única partícula:

$$\frac{N}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}} e^{-10\varepsilon/kT} = 1$$

Para resolver la ecuación, eliminamos la exponencial del numerador dividiendo todos los términos:

$$\frac{N}{1 + e^{9\varepsilon/kT} + e^{10\varepsilon/kT}} = 1$$

Dado que el valor de N debe ser muy alto ($N \gg 1$), y el denominador presenta suma de términos cuyo valor es muy diferente, es de esperar que sólo tenga relevancia el mayor de ellos; por lo que:

$$T_c \approx \frac{10\varepsilon}{k \cdot \ln N}$$

La energía de todo el sistema:

$$E = \sum_i n_i \varepsilon_i = \frac{N}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}} \sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/kT}$$

La energía de una sola partícula:

$$\langle E \rangle = \frac{\varepsilon(e^{-\varepsilon/kT} + 10e^{-10\varepsilon/kT})}{1 + e^{-\varepsilon/kT} + e^{-10\varepsilon/kT}}$$

El calor específico molar, será:

$$C_V = N_A \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{R\varepsilon^2 \left(e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + 100e^{-\frac{10\varepsilon}{kT}} + 81e^{-\frac{11\varepsilon}{kT}} \right)}{\left(1 + e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{10\varepsilon}{kT}} \right)^2} \left(\frac{1}{kT} \right)^2$$

Para altas temperaturas, $kT \gg \varepsilon$ entonces $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \approx 1$

$$C_V \approx \frac{182}{8} R \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^2 \propto 1/T^2$$

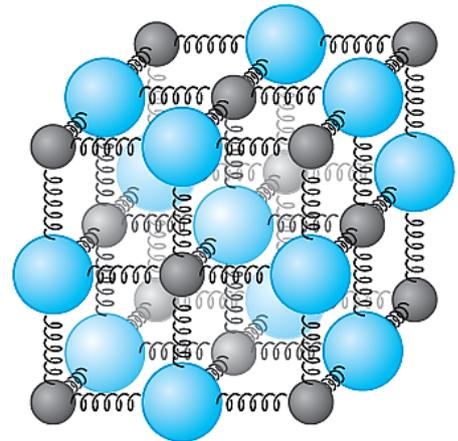
Para bajas temperaturas, $kT \ll \varepsilon$ entonces $e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \gg e^{-\frac{10\varepsilon}{kT}}; e^{-\frac{11\varepsilon}{kT}}$

$$C_V \approx \frac{R\varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}{(kT)^2}$$

•

4.3 Sistemas de partículas localizadas.

Hasta ahora hemos aplicado la mecánica estadística a sistemas de partículas deslocalizadas; es decir, a sistemas gaseosos cuyas partículas se encuentran, todas ellas, ocupando un determinado volumen. Los sistemas de partículas localizadas son los sistemas sólidos cristalinos donde las partículas se encuentran sujetas a una estructura perfectamente definida, aunque con capacidad de movimiento de vibración alrededor de una posición definida en la red cristalina. Las partículas pueden oscilar, de forma independiente, aunque intercambiando energía entre ellas. Consideraremos que esta vibración es tridimensional e isotrópica. Por lo tanto, la partícula tendrá 3 modos normales de oscilación. La red cristalina, pues, tendrá N átomos y $3N$ modos normales de vibración.



Para modelizar los modos de vibración de las partículas, asumiremos que son osciladores cuánticos, cuya energía de vibración viene dada por:

$$\varepsilon_v = \left(\frac{1}{2} + n\right) h\nu$$

Donde n es un número cuántico que toma los valores $0, 1, 2, 3 \dots$ h es la constante de Planck. Nótese que cuando $n=0$, la energía no es nula, sino que corresponde a la energía de vibración del estado fundamental denominada energía de punto cero. Es decir, los átomos tienen energía vibracional aún en el caso de encontrarse en el estado vibracional más bajo. Un átomo sin energía vibracional debería encontrarse en reposo, en la posición e equilibrio de la red cristalina.

Ley de Dulong y Petit

Los datos experimentales muestran que el calor específico de un sólido, a temperatura ambiente, es muy similar para muchos materiales: $6 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$. (Ley contraria al tercer principio de la Termodinámica).

La deducción de la ley de Dulong y Petit mediante el teorema de equipartición de la energía: si tomamos un mol, N_0 moléculas, con $3N_0$ grados de libertad, la energía por cada molécula vale kT (el doble de la energía promedio dada por el teorema de equipartición).

$$E = 3N_0 kT = 3RT \rightarrow c_v = \frac{dE}{dT} = 3R = 6 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

4.4 Modelo de Einstein.

El modelo Einstein asume, de forma muy simple, que el sólido es un conjunto de osciladores armónicos que vibran respecto a sus coordenadas de equilibrio. Este modelo muy simple asume que la frecuencia de todos los átomos en la red es la misma por lo que los estados energéticos posibles de las partículas sólo están diferenciados por los diferentes valores del número cuántico; y no existe degeneración en los estados energéticos. El modelo aplica la distribución de Boltzmann.

La función de partición de vibración Z_v será de la forma:

$$Z_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-hv/2kT} + e^{-3hv/2kT} + e^{-5hv/2kT} + \dots$$

Para abreviar la notación, se introduce la llamada temperatura característica de Einstein: $\theta = hv/k$

$$Z_v = e^{-\theta/2T} + e^{-3\theta/2T} + e^{-5\theta/2T} + \dots = e^{-\theta/2T} (1 + e^{-\theta/T} + e^{-2\theta/T} + e^{-3\theta/T} + \dots)$$

Aplicando el desarrollo de Taylor a la serie, la función de partición puede expresarse como:

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots \quad ; \quad \text{con } x = e^{-\theta/T}$$

$$Z_v = \frac{e^{-\theta/2T}}{1 - e^{-\theta/T}}$$

Una vez conocida la función de partición, ya podemos obtener las propiedades del sistema, comenzando por la energía; recordando la relación entre energía y función de partición

$$U = NkT^2 \frac{d(\ln Z_v)}{dT} \quad ; \quad \langle E \rangle = \frac{U}{N} = kT^2 \frac{d(\ln Z_v)}{dT}$$

Teniendo en cuenta que debemos sustituir cada átomo por 3 osciladores que representan las 3 oscilaciones en las 3 direcciones del espacio; tendremos:

$$U = 3NkT^2 \frac{d}{dT} \ln(e^{-\theta/2T} / 1 - e^{-\theta/T})$$

Si trabajamos con 1 mol de sólido, lo que equivale a decir que $N=N_A$, y teniendo en cuenta que $N_A k=R$,

$$U = \frac{3}{2}R\theta + \frac{3R\theta e^{-\theta/T}}{1 - e^{-\theta/T}} = \frac{3}{2}R\theta + \frac{3R\theta}{e^{\theta/T} - 1}$$

El calor específico se determina a partir de la energía; el primer término de la energía se asocia con la energía del punto cero, el estado vibracional más bajo y no contribuye al calor específico:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3R \left(\frac{\theta}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta/T}}{(e^{\theta/T} - 1)^2}$$

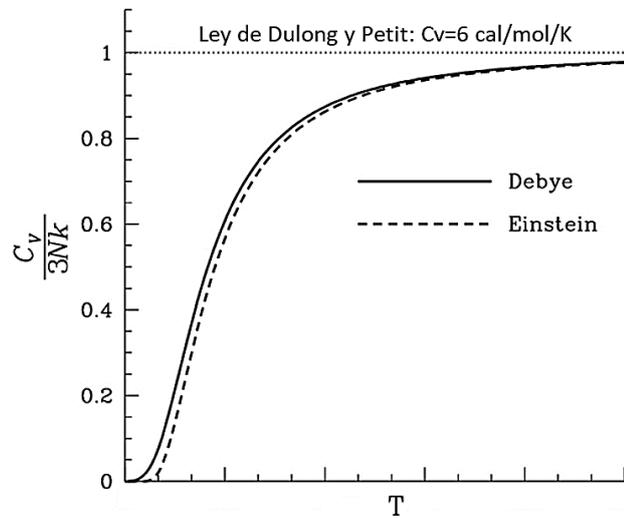
Temperaturas bajas: La capacidad calorífica tiende a cero exponencialmente cuando $T \rightarrow 0$: cumple la tercera ley termodinámica pero no resultados experimentales.

Temperaturas altas: podemos adoptar la aproximación:

$$e^{\theta/T} \sim 1 + \theta/T$$

Y esa aproximación nos lleva a que el calor molar $c_v = C_v/\text{moles}$ es una constante, de valor $3R$, lo que concuerda con la Ley de Dulong y Petit.

La figura muestra los resultados del modelo de Einstein frente al modelo de Debye, que es el adoptado como más concordante con los resultados experimentales en las cercanías de $0K$. También se presenta la ley de Dulong y Petit, basada en el teorema de equipartición de la energía y válido para altas temperaturas.



5 Gas ideal monoatómico cuántico

5.1 Partículas idénticas distinguibles e indistinguibles.

La interpretación clásica de dos partículas idénticas y distinguibles: son partículas idénticas porque tienen la misma estructura y composición; sin embargo, son distinguibles porque es posible diferenciar intercambios de partículas entre diferentes estados energéticos. Un intercambio de 2 partículas entre diferentes niveles corresponde a un microestado diferente; pero un intercambio de 2 partículas en el mismo nivel energético corresponde al mismo microestado.

En la distribución de Maxwell-Boltzmann se supone que estamos manejando partículas *distinguibles*. Parecería que se puede colocar una etiqueta en cada electrón, y saber quién es quién. Pero los electrones que se traslapan en un sistema como un metal son *indistinguibles*. Suponga que hay dos electrones; un estado en el que el primero está en un nivel de energía E_1 y el segundo está en el nivel E_2 ; dicho estado no es distinguible de uno donde los dos electrones están invertidos, porque no podemos decir cuál electrón es cuál. La condición de distinguibilidad desaparece cuando las partículas solapan sus funciones de onda.

Principio de exclusión de Pauli, el cual establece que dos electrones no pueden ocupar el mismo estado mecánico-cuántico en un sistema dado; es decir, dos electrones en un átomo no pueden tener los mismos valores de los cuatro números cuánticos (n, l, m_l y m_s). Este principio nos lleva a clasificar las partículas en dos tipos diferentes: fermiones y bosones.

- Fermiones: partículas que cumplen el *principio de exclusión de Pauli*: no pueden existir dos o más partículas en mismo estado cuántico. Son partículas con spin semientero.
- Bosones: no cumplen el principio de exclusión. Son partículas con spin entero.

El carácter de Fermión o Bosón para átomos y moléculas, lo determina el carácter semientero del spin. Regla de Ehrenfest y Oppenheimer: si el número total de electrones, protones y neutrones, que aparecen en su estructura es par, su spin es entero (bosones); mientras que si es impar su spin es semientero (fermiones). Veamos algunos ejemplos:

Bosones: $\text{H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, {}^4\text{He}$

Fermiones: $\text{NH}_3, \text{NO}, {}^3\text{He}$

En principio de exclusión de Pauli fue la base para comprender la tabla periódica de los elementos. Pauli (1900-1958) recibió el Premio Nobel de Física en 1945 por este descubrimiento. En esta fotografía aparece Pauli con Niels Bohr mirando el comportamiento físico de un trompo de juguete que gira en el



suelo, un análogo macroscópico de un electrón microscópico con espín semientero.

Problema.- Considerar un sistema de 2 átomos, cada uno de los cuales puede encontrarse en sólo 3 estados cuánticos de energías 0, ε y 2ε . El sistema se encuentra en contacto con un termostato a temperatura T. Escribir la función de partición Z del sistema para los siguientes casos: a) partículas clásicas distinguibles; b) fermiones; c) bosones.

a) En el caso de partículas clásicas distinguibles, son diferentes dos estados cuyas partículas pueden intercambiarse; por lo tanto, todos los estados posibles son:

$(0,0),(1,1),(2,2),(0,1),(1,0),(0,2),(2,0),(1,2),(2,1)$

Que se traduce en una función de partición:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}$$

b) En el caso de fermiones, son partículas idénticas, indistinguibles y sólo cabe 1 en el mismo estado cuántico

$(0,1),(0,2),(1,2)$

Que se traduce en una función de partición:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}$$

c) En el caso de bosones, son partículas idénticas, indistinguibles y caben todas en el mismo estado cuántico

$(0,0),(1,1),(2,2),(0,1),(0,2), (1,2)$

Que se traduce en una función de partición:

$$Z = \sum_i e^{-\beta E_i} = 1 + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-4\beta\varepsilon} + e^{-\beta\varepsilon} + e^{-2\beta\varepsilon} + e^{-3\beta\varepsilon}$$

————— • —————

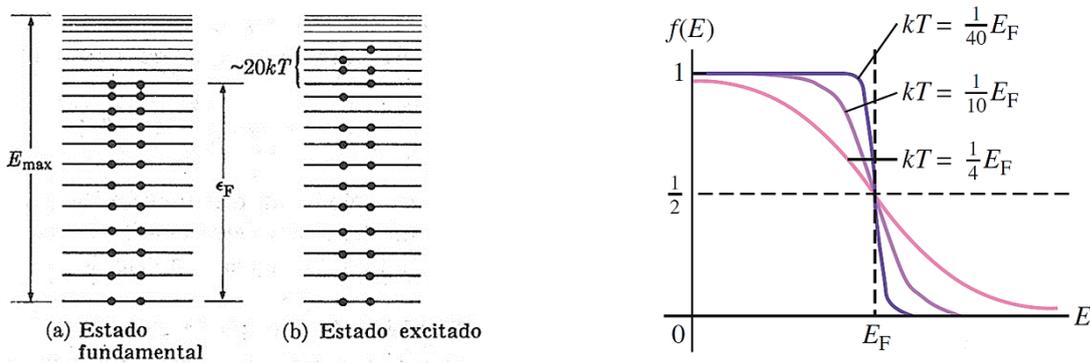
5.2 Distribución de Fermi.

Debido al principio de exclusión, la probabilidad de que un estado determinado con energía E esté ocupado por un electrón (fermión) es igual a $f(E)$,

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_F)/kT} + 1}$$

$$0 \leq e^{(E-E_F)/kT} \leq \infty \Rightarrow 0 \leq f(\varepsilon) \leq 1 \text{ (ppio exclusión Pauli)}$$

La figura representa los niveles energéticos de ocupación de electrones libres en la banda de conducción. La energía de Fermi está definida como el nivel de energía hasta el cual, la función de distribución tiene valor 1 y a partir del cual la función de distribución tiene valor 0; esa condición es para el sistema en el cero absoluto, en el cual no existen estados excitados.



A medida que la temperatura aumenta, comienzan a aparecer estados excitados y la función de distribución tiene valor superior a 0 por encima del nivel de Fermi e inferior a 1 por debajo del nivel de Fermi, dado que comienzan a poblarse estados energéticos superiores.

Para determinar el número de estados en un nivel energético comprendido entre E y $E+dE$ es el mismo que para el gas ideal (en el que se consideró energía debida a la traslación de sus moléculas, sin rotación ni vibración) multiplicado por 2 valores posibles de spin. Para otros valores de spin, factor $(2s+1)$:

$$D(E)dE = 2 \frac{4\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE$$

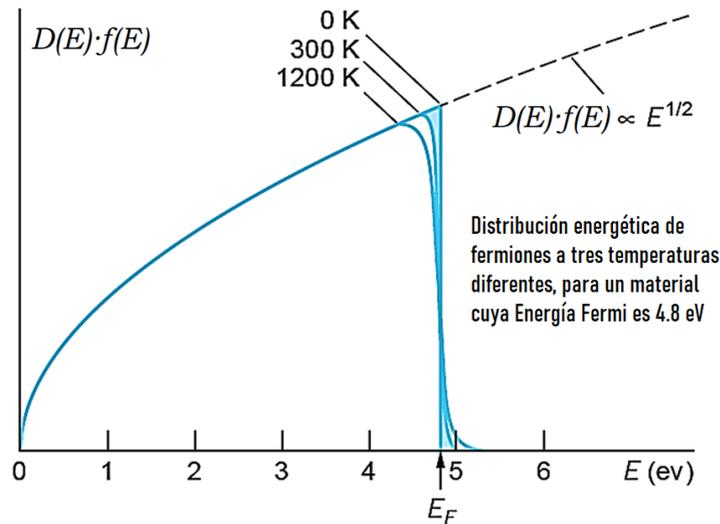
Número medio de electrones que en el sistema de volumen V tiene una energía comprendida entre E y $E+dE$. Nota: Se ha considerado E como parámetro continuo por la proximidad de los niveles energéticos

$$\langle n(E)dE \rangle = D(E)f(E)dE$$

$$N = \int_0^{\infty} D(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{1/2}}{e^{\frac{(E-E_F)}{kT}} + 1} dE$$

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E \cdot D(E) \cdot f(E) \cdot dE = \frac{8\pi V(2m^3)^{1/2}}{h^3} \int_0^{\infty} \frac{E^{3/2}}{e^{(E-E_F)/kT} + 1} dE$$

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} ; \quad \langle E \rangle = \frac{3}{5} N E_F$$



En el caso de los fermiones encontramos:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Z} \dots \right)$$

$$p = \frac{kNT}{V} \left(1 + \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Z} \dots \right)$$

Problema.- Considerando que en el Na metálico existen aproximadamente 2.6×10^{22} electrones de conducción por cm^3 , los cuales se comportan, aproximadamente como electrones libres calcular la energía de Fermi del Na.

La energía de Fermi:

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} = 3.2 \text{ eV}$$

Problema.-Cuál es la densidad necesaria de un gas de electrones (considerados a $T=0\text{K}$) para tener suficiente energía cinética (Energía de Fermi) para permitir la reacción: ${}^1_1p + {}^0_0e + 0.8 \text{ MeV} \rightarrow {}^1_0n$
A partir de dicho resultado estimar la mínima densidad de una estrella de neutrones.

Cuando la temperatura es $T=0$, todos los electrones se encuentran con niveles de energía inferiores al nivel de Fermi. Ellos componen el gas de electrones.

La energía de Fermi y la densidad del gas de electrones están relacionados mediante:

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

Por lo tanto, la condición para que la reacción de formación de neutrones se produzca es que la energía de Fermi sea superior a la energía de la reacción de partículas:

$$E_F \geq 0.8 \text{ MeV}$$

$$n_{min} = 3.24 \cdot 10^{36} m^{-3}$$

Y la densidad:

$$\rho_{min} = n_{min} \cdot m_{neutrón} = 5.4 \cdot 10^9 kg \cdot m^{-3}$$

————— • —————

Problema.- La energía de Fermi para el Litio es de 4.72 eV a T=0. Calcular el número de electrones de conducción por átomo que tiene el litio, sabiendo que la densidad del Li sólido es de 0.534 g/cm³

Sol.: 1electrón/átomo

La energía de Fermi y la densidad del gas de electrones (número de electrones por unidad de volumen) están relacionados, con m la masa del electrón, mediante:

$$n = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{2mE_F}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = 4.64 \cdot 10^{22} \frac{electrones}{cm^3}$$

Para determinar el número de electrones de conducción, por átomo, debemos calcular el número de átomos.

$$n_{átomos} = \frac{\rho(g/cm^3)}{P_M(g/mol)} N_A(átomos/mol) = 4.64 \cdot 10^{22} \text{ átomos/cm}^3$$

Existe el mismo número de electrones de conducción, por unidad de volumen, que átomos. Por lo tanto, existirá 1 electrón libre de conducción por átomos.

————— • —————

5.3 Distribución de Bose.

En el cero absoluto todos los bosones se agrupan en el estado de mínima energía; tienden a ocupar estados de mayor energía cuando aumenta la temperatura. No existe número límite para el número de partículas que pueden encontrarse en el mismo estado; $n_{\max} = \infty$

La función de distribución para los bosones:

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/kT} + 1}$$

En el caso de los bosones encontramos:

$$\langle E \rangle = \frac{3}{2} NkT \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Z} \dots \right)$$

$$p = \frac{kNT}{V} \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{Z} \dots \right)$$

5.4 Comparación de las estadísticas cuánticas con la de Boltzmann

Las principales características de las estadísticas son las siguientes:

Boltzmann: las partículas son distinguibles y puede haber, en cada estado, un número cualquiera de partículas.

Bose-Einstein: las partículas son indistinguibles y puede haber, en cada estado, un número cualquiera de partículas (no cumplen principio de exclusión de Pauli)

Fermi-Dirac: las partículas son indistinguibles y sólo puede haber una partícula en un estado cuántico (cumplen principio de exclusión de Pauli)

Las estadísticas cuánticas coinciden con la de Boltzmann en la condición:

$$\frac{N}{Z} \ll 1 \rightarrow \frac{Nh^3}{V(2\pi mkT)^{3/2}} \ll 1$$

El principio básico de indistinguibilidad de las partículas cuánticas: Las partículas son consideradas indistinguibles debido al solapamiento de sus funciones de onda de De Broglie.

La validez de la estadística de Maxwell-Boltzmann se produce cuando las partículas se encuentran separadas y las funciones de onda no se solapan; es decir, cuando su longitud de De Broglie es mucho más pequeña que la separación media de las partículas (entonces las partículas son tratadas como distinguibles). Es decir:

$$\lambda_{dB} \ll \langle d \rangle$$

Desarrollando la longitud de onda de De Broglie en función de la energía traslacional (la considerada para los gases ideales monoatómicos) según el valor aportado por el teorema de equipartición de la energía, encontramos:

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE_k}} = \frac{h}{\sqrt{2m\left(\frac{3}{2}\right)kT}} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

Por otra parte, la distancia disponible para las partículas en el recipiente de volumen V , será:

$$\langle d \rangle = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

Por lo que la condición de distinguibilidad de las partículas y, por consiguiente, la aplicabilidad de la estadística de Boltzmann se traduce en:

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}$$

$$\left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{(3mkT)^{3/2}} \ll 1$$

$$n\lambda^3 \ll 1$$

Esta condición encontrada se satisface para densidades muy bajas y/o temperaturas altas.

Problema.- Los átomos de ${}^4\text{He}$ se encuentran presentes en la atmósfera en un $5.24 \cdot 10^{-4}\%$ de todas las moléculas de la atmósfera; a) justificar si sería aplicable la estadística de Maxwell-Boltzmann a 273K. b) En el caso de helio líquido a $T=4.2$ K (punto de ebullición) cuya densidad es de 0.124 g/cm^3 , qué estadística sería aplicable?

a) El criterio para determinar si es aplicable, o no, la estadística clásica, es analizar si se satisface la condición:

$$\frac{nh^3}{(3mkT)^{3/2}} \ll 1$$

a) En condiciones normales ($T=273\text{K}$) 1 mol de aire contiene N_A de moléculas de aire ocupando 22.4 litros; por lo tanto, la densidad de átomos de ${}^4\text{He}$ se obtiene aplicando el porcentaje correspondiente:

$$n = \frac{N_A \cdot 5.24 \cdot 10^{-4}}{22.4 \cdot 10^{-3}} = 1.41 \cdot 10^{20} \text{ moléculas He/m}^3$$

$$\frac{nh^3}{(3mkT)^{3/2}} = 6.3 \cdot 10^{-11} \ll 1$$

Por lo tanto, el comportamiento del ${}^4\text{He}$ en la atmósfera puede ser descrito mediante la distribución de Boltzmann

b) Calculamos la densidad de átomos en estas condiciones:

$$n_{\text{átomos}} = \frac{\rho(\text{g/cm}^3)}{P_M(\text{g/mol})} N_A(\text{átomos/mol}) = 1.87 \cdot 10^{28} \text{ átomos He/m}^3$$

$$\frac{nh^3}{(3mkT)^{3/2}} = 4.39$$

Por lo tanto, debemos aplicar una estadística cuántica. La Regla de Ehrenfest y Oppenheimer: establece que si el número total de electrones, protones y neutrones, que aparecen en su estructura es par, su spin es entero (bosones); mientras que si es impar su spin es semientero (fermiones). Por lo tanto, los átomos de ${}^4\text{He}$ son bosones.

•

Problema.- Considérese la Plata, cuya densidad es 10.5 g/cm^3 , en estado metálico, con un electrón libre de conducción por átomo. Calcular:

a) La energía de Fermi

b) Justificar el uso de la estadística de gas degenerado, para los electrones de conducción de la plata metálica, a 300K mediante la determinación de la longitud de onda térmica de de Broglie.

a) Calculamos la energía de Fermi de la Plata:

$$n_{\text{electrones}} = \frac{\rho(\text{g/cm}^3)}{P_M(\text{g/mol})} N_A(\text{átomos/mol}) \times 1 \text{ electrón libre} = 5.9 \cdot 10^{22} \text{ electrones/cm}^3$$

$$E_F = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{3N}{\pi V} \right)^{2/3} = 8.8 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 5.5 \text{ eV}$$

b) La longitud de onda de De Broglie

$$\lambda_{dB} = \frac{h}{\sqrt{3mkT}}$$

La condición para que no fuera considerado como gas degenerado, sería:

$$\frac{h}{\sqrt{3mkT}} \ll \left(\frac{V}{N}\right)^{\frac{1}{3}} \rightarrow \left(\frac{N}{V}\right) \frac{h^3}{(3mkT)^{\frac{3}{2}}} \ll 1 \quad ; \quad \frac{nh^3}{(3mkT)^{\frac{3}{2}}} = 4700$$

Se dice, entonces, que el gas se comporta como gas de Fermi degenerado; o lo que es lo mismo, como si su temperatura fuera de 0K con sus electrones en la configuración de energía más baja posible. Se trata de un gas con comportamiento cuántico (no clásico). En realidad, el gas de la plata se comporta degenerado hasta temperaturas del orden de 10^5 K

•

Bibliografía

La bibliografía dedicada a la Física Estadística es muy extensa y existen excelentes y completos manuales. Sin embargo, no ocurre lo mismo con la Introducción a la Física Estadística para una asignatura del primer curso de Física Universitaria; y ello es así porque el estudiante no dispone, a este nivel, de una base matemática robusta ni unos conceptos básicos de Física Cuántica que adquirirá con posterioridad. Por ello, hemos seleccionado aquellos libros que nos han parecido adecuados a un nivel introductorio y básico

- **Alonso, M. y Finn, E. J.** “*Física. Volumen 3: Fundamentos cuánticos y Estadísticos*”. Fondo Educativo Interamericano, 1971

A pesar de que, en la actualidad, este libro se encuentra descatalogado, es un excelente manual de introducción a la Física Estadística. Parte de conceptos básicos, incluyendo un tema de Termodinámica y adquiere un nivel introductorio muy completo. Cubre la física estadística clásica y, también, la física estadística cuántica dado que la primera mitad del volumen está dedicada a la introducción a la física cuántica. A pesar de ser muy completo a este nivel, la teoría cinética de gases no se encuentra cubierta de forma básica.

- **Sears, Zemansky, Young y Freedman,** *Física universitaria* (12ª Ed.) (Pearson Educación, México 2009).
- **Serway, R.A. and Jewett, J.W.** “*Física: para ciencias e ingeniería*”. Cengage Learning Editores, S.A.

Ambas aportaciones forman parte de la obra dedicada a la física universitaria de primeros cursos. En el bloque dedicado a temas de termodinámica ambos tratan la teoría cinética de gases desde un punto de vista muy intuitivo y fácil de entender para el estudiante (concretamente el Serway le dedica un tema completo)

- **Smith, Norman O.** “*Elementary statistical thermodynamics: A Problems Approach*”. Plenum Press, New York and London, 1982

Excelente libro con un estilo breve conciso y didáctico. Desde el inicio establece las bases fundamentales estadísticas de los sistemas continuando con las aplicaciones de la física estadística clásica a sistemas físicos. Alterna con gran eficacia la introducción teórica con ejemplos aclaratorios que, aunque no son numerosos (no es un libro de problemas) están muy bien seleccionados.

- **Tipler, Paul A. and Llewellyn, Ralph A.** “*Modern Physics*” 6th edition. W. H. Freeman and Company New York

Es un libro excelente por su nivel básico introductorio y didáctico que logra con la novedad de incluir complementos de extensión de diferentes temas. Sin embargo, se recomienda aquí solamente por la parte de física estadística cuántica, así como por ser un libro de consulta de algunos conceptos cuánticos que el alumno podría necesitar en el nivel básico del primer curso universitario

- **Yung-Kuo Lim (Editor).** “*Problems and Solutions on Thermodynamics and Statistical Mechanics*”. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. (Compiled by: the physics coaching class University of Science and Technology of China)

Este libro constituye un compendio de problemas de examen, planteados en diferentes universidades de USA. Cubre la física estadística clásica, la entropía de Boltzmann y la física estadística cuántica. El nivel de los problemas planteados se encuentra entre la física estadística de primer curso y la de tercer curso. A pesar de que su estilo didáctico no es muy sugerente, abarca problemas de gran diversidad para ser consultados.