

# Física Estadística

## 4. Sistemas ideales

**Profesor: P.I. Hurtado<sup>1</sup>**

Departamento de Electromagnetismo y Física de la Materia, e Instituto Carlos I de Física Teórica y Computacional, Universidad de Granada. E-18071 Granada. España

E-mail: [phurtado@onsager.ugr.es](mailto:phurtado@onsager.ugr.es)

Web asignatura: <http://ic1.ugr.es/statphys>

**Resumen.** Cuarto tema del curso de Física Estadística del Grado en Física de la Universidad de Granada. En este tema aplicamos el formalismo de la física estadística para entender el comportamiento macroscópico de los sistemas ideales, i.e. aquellos que no presentan interacciones entre sus constituyentes fundamentales. Este estudio nos permitirá abordar más adelante la física de los sistemas no ideales.

### Referencias

- [1] J.J. Brey Abalo et al, *Mecánica Estadística*, UNED, Madrid (2001).
- [2] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics (2nd edition)*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1996).
- [3] R. Balescu, *Equilibrium and Nonequilibrium Statistical Mechanics*, Wiley and Sons, New York (1975).
- [4] L.D. Landau y E.M. Lifshitz, *Física Estadística*, Reverté S.A., Madrid (1975).
- [5] L.E Reichl, *A Modern Course in Statistical Physics (4th edition)*, Wiley and Sons, New York (2016).
- [6] J.J. Binney et al, *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford University Press, Oxford (1999).
- [7] C. Fernández Tejero y J.M. Parrondo, *100 problemas de Física Estadística*, Alianza, Madrid (1996).
- [8] R. Kubo, *Statistical Mechanics: an Advanced Course with Problems and solutions (2nd edition)*, North-Holland (1999).

\* Copyright de estas notas: P.I. Hurtado, M.A. Muñoz, P.L. Garrido, J.J. Torres y J. Marro. Versión provisional en fase de mejora.

<i>ÍNDICE</i>	2
<b>Índice</b>	
<b>1. Definición</b>	<b>3</b>
<b>2. Gas de Boltzmann</b>	<b>4</b>
<b>3. Función de partición canónica para el gas de Boltzmann</b>	<b>7</b>
3.1. Cálculo de $Z_1$ . . . . .	8
<b>4. Termodinámica del gas de Boltzmann</b>	<b>11</b>
<b>5. Estructura molecular: cálculo de <math>Z_{in}</math></b>	<b>14</b>
5.1. Grados de libertad rotacionales . . . . .	16
5.1.1. Moléculas heteronucleares . . . . .	18
5.1.2. Moléculas homonucleares . . . . .	20
5.2. Grados de libertad vibracionales . . . . .	21
5.3. Excitaciones electrónicas . . . . .	23
<b>6. Apéndice A: El rotor rígido lineal en mecánica cuántica</b>	<b>24</b>

## 1. Definición

- Los sistemas más sencillos, matemática y conceptualmente, son los **sistemas ideales**, caracterizados por hamiltonianos de la forma

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

donde  $H_j$  es función sólo de las coordenadas y momentos de un **conjunto finito** (y generalmente pequeño) de **grados de libertad**,  $\{j\}$ . En el caso cuántico,  $H_j$  es un operador hermítico que actúa sobre un conjunto finito  $\{j\}$  de coordenadas.

- Los  $N$  conjuntos  $\{j\}$  tienen **intersección nula**. Esto es, cada uno de ellos define el estado de una **partícula, molécula** o en general un elemento básico bien definido. **Algunos ejemplos de conjuntos  $\{j\}$** 
  - **Gas ideal monoatómico**:  $\{j\}$  involucra las  $d$  componentes del momento de la partícula  $j$ .
  - **Gas ideal molecular**:  $\{j\}$  incluye las  $d$  coordenadas de momento del centro de masas de la molécula  $j$  y además grados de libertad internos como rotaciones y vibraciones de los átomos que componen la molécula.
  - **Sólido armónico**: las **partículas** son las excitaciones elementales llamadas **fonones**.
- La propiedad aditiva del Hamiltoniano hace que la dinámica del sistema ideal sea la **superposición de  $N$  subdinámicas independientes** entre sí.
- Su **tratamiento matemático es especialmente sencillo**: la función de partición de sistemas independientes **factoriza**.
- **Los sistemas ideales no existen en la naturaleza**, son un caso extremo abstracto: cualquier estado inicial arbitrario es incapaz de relajarse al estado de equilibrio y para que esto ocurra es indispensable que exista interacción entre componentes del sistema.

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

## 2. Gas de Boltzmann

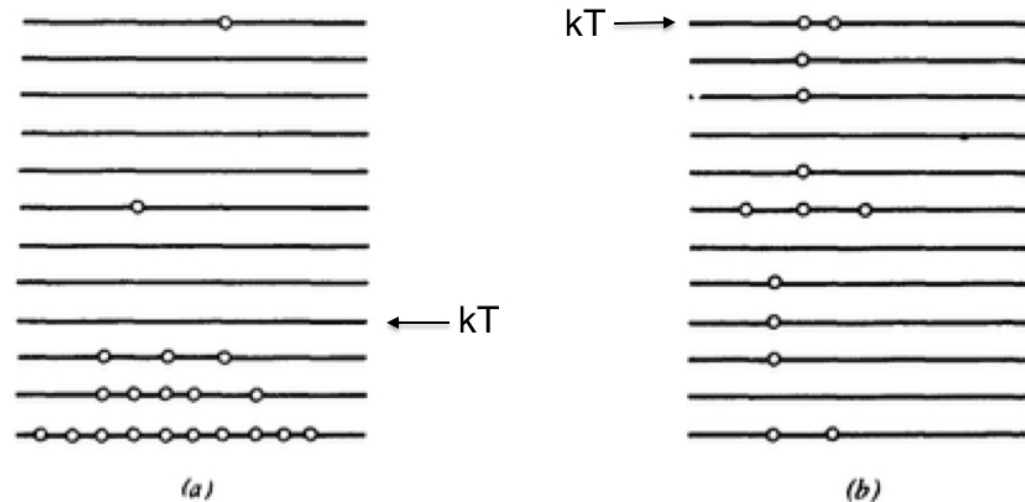
- Las propiedades de los sistemas naturales sólo se siguen del análisis mecano-cuánticos pero, *en ciertas condiciones*, que precisaremos ahora, *bosones y fermiones no manifiestan sus diferencias intrínsecas* de manera decisiva.
- Sea un sistema de  *$N$  partículas idénticas independientes*, de modo que la *energía* de cada configuración es:

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

donde  $\epsilon_j$  es la energía correspondiente al *nivel* ocupado por la partícula  $j$ .

- Si las partículas del sistema son idénticas, los niveles energéticos accesibles a éstas serán los mismos y dependerán de ciertos *números cuánticos*  $m_j$ . Esto es:  $\epsilon_j = \epsilon(m_j)$ .
- La *función de partición* se escribe entonces como

$$Z = \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_N} \exp \left[ -\beta \sum_j \epsilon(m_j) \right] \quad (3)$$



- Pero la anterior expresión **no puede ser la expresión general mecanico-cuántica correcta**. En la figura representamos un estado cuántico típico: observamos que **varias partículas pueden tener la misma energía** ( $\equiv$  están en el mismo nivel energético).
- Pero los sistemas cuánticos son **indistinguibles respecto al intercambio de etiquetas de las partículas**: lo importante es cuántas partículas hay en cada nivel energético, y no qué partículas son las que están. Por lo tanto, en la expresión anterior de la función de partición **estamos contabilizando como distintas configuraciones que son en realidad la misma** (se corresponden simplemente con cambio de etiquetas) manteniendo los mismos niveles de energías.
- De esta forma, dada una distribución de energías, podemos definir los **números de ocupación de cada nivel,  $n_j$** .
- **¿De cuantas formas podemos distribuir las partículas por los niveles de energía manteniendo fijos los diferentes números de ocupación?** Es sencillo convencerse de que el número de configuraciones de etiquetas de partículas que tienen la misma distribución de energías es:  $N!/n_\ell!n_k!....$ . Se sigue que todas esas posibilidades hay que

contarlas como una sola y que, en consecuencia, la función de partición debe de escribirse como:

$$Z = \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_N} \frac{n_\ell! n_k! \dots}{N!} \exp \left[ -\beta \sum_j \epsilon_j \right] \quad (4)$$

- Sabemos que a **temperaturas bajas** las partículas tenderán a ocupar todos los niveles de más baja energía, en particular aquellos con una energía menor o del orden de la energía térmica del sistema,  $k_B T$ . La mayor parte de los niveles energéticos estarán en este caso **por encima de esta escala de energía térmica**, por lo que se cumplirá que  $\epsilon_j \gg \beta^{-1} = k_B T \implies \beta \epsilon_j \gg 1$ . Esto implica que las exponenciales correspondientes en la función de partición (que pesan la probabilidad de estos estados) son muy pequeñas, y **sólo contribuyen a  $Z$  las configuraciones donde se pueblen los niveles más bajos. En este caso hay que distinguir entre fermiones y bosones.**
- A **temperaturas altas** el número de niveles energéticos que contribuyen en el cálculo de  $Z$  crece, siendo lo más probable que **las  $N$  partículas se distribuyan en distintos niveles.**
- **En el límite de temperaturas altas se tiene predominantemente  $n_\ell = 0$  o  $1$** , por lo que  $n_\ell! = 1$  para la inmensa mayoría de las configuraciones relevantes (además  $\langle n_\ell \rangle \ll 1$ ). Así **podemos olvidar las restricciones de la mecánica cuántica** referentes al tipo de partículas (fermiones o bosones) y se tiene que

$$Z \simeq \frac{1}{N!} \sum_{m_1} \cdots \sum_{m_N} \exp \left[ -\beta \sum_j \epsilon_j \right]. \quad (5)$$

- El modelo de partículas indistinguibles definido como aquél que está caracterizado por la igualdad en la ecuación anterior resulta tener notable relevancia y lo llamaremos **gas de Boltzmann.**
- Ha quedado claro que se trata de un **caso límite (común)** de los gases de bosones y fermiones (o de mezclas de ambos) en el límite de temperaturas altas.

### 3. Función de partición canónica para el gas de Boltzmann

- La función de partición del gas de Boltzmann factoriza como consecuencia de que sus términos son independientes:

$$Z = \frac{1}{N!} \prod_{j=1}^N \left\{ \sum_{m_j} \exp[-\beta \epsilon_j] \right\} .$$

Como las partículas son idénticas, los  $N$  factores son iguales:

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

donde

$$Z_1 = \sum_m \exp[-\beta \epsilon(m)]$$

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

- En consecuencia, la energía libre del gas de Boltzmann es:

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

donde hemos usado la aproximación de Stirling en la segunda línea, válida cuando  $N \gg 1$ .

### 3.1. Cálculo de $Z_1$

- La energía de una partícula en un nivel dado es suma de las energías asociadas con el **movimiento de traslación del centro de masas** y con los **grados de libertad internos** (rotación, vibración, excitación electrónica, etc.),

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

Es razonable suponer que estas energías dependen de variables diferentes (los hamiltonianos correspondientes conmutan), por lo que **la función de partición monoparticular  $Z_1$  factorizará** (siguiendo de nuevo el argumento de la sección anterior):

$$Z_1 = Z_{1,\text{tr}} \times Z_{1,\text{in}}, \quad \text{con} \quad Z_{1,\text{tr(in)}} = \sum_m \exp[-\beta \epsilon_{\text{tr(in)}}(m)]$$

y pueden calcularse estas contribuciones por separado.

- Calculemos en primer lugar la **parte traslacional,  $Z_{1,\text{tr}}$** , que está asociada a la **energía cinética** de la partícula:

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

Suponiendo que **la partícula está confinada en una caja cúbica de volumen  $V = L^3$**  y en ausencia de campos externos, los **valores propios permitidos para los momentos** son<sup>1</sup>

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

\* El caso más sencillo para entender la cuantización del momento es el de una partícula unidimensional confinada en una *caja* de tamaño  $L$ . Debemos entonces resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula, considerando el potencial cero en todo el intervalo e infinito fuera (para así mantener confinada la partícula):  $-\frac{\hbar^2}{2m}\psi''(x) = E\psi(x)$  con  $0 \leq x \leq L$  y condiciones de contorno  $\psi(0) = 0 = \psi(L)$ . La solución de esta ecuación diferencial son ondas planas,  $\psi(x) = Ae^{ipx/\hbar} + Be^{-ipx/\hbar}$ , y las condiciones de contorno implican  $A + B = 0$  y  $Ae^{ipL/\hbar} + Be^{-ipL/\hbar} = 0$ , de donde llegamos a la condición sin  $pL/\hbar = 0$ , lo que restringe los posibles momentos a aquellos que cumplan  $p^{(n)}L/\hbar = n\pi$ .



Se sigue entonces que

$$\epsilon_{\text{tr}} = \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$$

y por tanto

$$Z_{1,\text{tr}} = \sum_{n_x=0}^{\infty} \sum_{n_y=0}^{\infty} \sum_{n_z=0}^{\infty} \exp \left[ -\beta \frac{h^2}{8mL^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \right].$$

- Por otra parte, la separación entre valores sucesivos del momento en sistemas macroscópicos ( $L \rightarrow \infty$ ) se hace despreciable comparada con el momento térmico característico,  $p_T = \sqrt{2\pi mk_B T}$ . En efecto:

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

- En consecuencia, sin menoscabo de la descripción cuántica, el momento se puede considerar aquí una variable continua a todos los efectos prácticos, y es lícito reemplazar las sumas discretas sobre  $n_\alpha$  por integrales continuas sobre  $p_\alpha$  (teniendo en cuenta que  $dp_\alpha = (h/2L) dn_\alpha$ )

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

- Estas integrales son gaussianas y se tiene inmediatamente

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

donde recordemos que  $\Lambda(T)$  es la longitud de onda térmica del sistema. Este resultado que coincide con el obtenido anteriormente como ejercicio en la colectividad microcanónica.

- Nótese que se llega al mismo resultado siguiendo un procedimiento estrictamente clásico. Este hecho es consecuencia de que, al tomar los momentos como continuos, hemos olvidado de facto la cuantización. . . Pero ha aparecido de forma natural la cuenta correcta de Boltzmann.
- En general, con alguna excepción que veremos (como el caso de bosones cerca del cero absoluto), los grados de libertad de traslación de un conjunto de moléculas pueden tratarse clásicamente. La función de partición clásica se escribe como

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

En el caso de partículas libres sin interacción en  $3d$ , el hamiltoniano es  $H = \sum_{j=1}^N \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m}$ , y se tiene

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

Puesto que  $H$  es independiente de las coordenadas  $\mathbf{q}$ 's, cada integral espacial produce un factor  $V$ , por lo que obtenemos

$$Z^{\text{cl}} = \frac{V^N}{h^{3N} N!} \left( \int_{-\infty}^{\infty} e^{-p^2/2mk_B T} dp \right)^{3N} = \frac{V^N}{N!} \left( \frac{\sqrt{2\pi mk_B T}}{h} \right)^{3N} = \frac{1}{N!} \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right)^N .$$

#### 4. Termodinámica del gas de Boltzmann

- Ya hemos visto antes que la **energía libre del gas de Boltzmann** se escribe como

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

donde, en general, podemos escribir para la **función de partición asociada a los grados de libertad internos**

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

con  $\omega(\epsilon_{\text{in}})$  la **degeneración** del nivel energético correspondiente.

- **Veamos cómo se comporta  $A(T, V, N)$  en el límite termodinámico.** Los grados de libertad internos (e.g. amplitud de vibración de la molécula, períodos de rotación, etc.) caracterizan moléculas aisladas con posición dada para su centro de masas, luego **toda variación en estos grados de libertad internos se restringe a regiones del tamaño de la molécula**, pero no de tamaño  $V$ . Por tanto, **los niveles de energías asociados a estos grados de libertad internos no pueden depender del volumen  $V$  del sistema**, y lo mismo pasa para  $Z_{1,\text{in}}$ , por lo que **la energía libre asociada a las variables internas ha de ser necesariamente intensiva**. En consecuencia,

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

donde hemos definido  $a_{\text{in}}(T) = -k_B T \ln Z_{1,\text{in}}(T)$ . Esto es

$$a(T, n) \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A(T, V, N)}{N} = k_B T \ln n - k_B T + 3k_B T \ln \Lambda(T) + a_{\text{in}}(T),$$

donde  $n = N/V$ . En definitiva, vemos que **para los sistemas ideales  $A$  existe y es extensiva** (i.e. existe una  $a$  bien definida).

- A continuación podemos derivar todas las **magnitudes termodinámicas** de interés. En particular:

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

- En particular, derivando la densidad de energía libre anterior, obtenemos para la presión:

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

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

- Calculemos ahora la **entropía por partícula:**  $s = - \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_n$ . De lo obtenido anteriormente se sigue que

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

donde hemos usado que  $\Lambda'(T) = -\Lambda(T)/2T$ . Es importante notar que esta expresión para la entropía por partícula –conocida como **ecuación de Sackur-Tetrode**– **NO** satisface el tercer principio de la termodinámica. En efecto,  $\Lambda(T) \xrightarrow{T \rightarrow 0} \infty$  por lo que  $-\ln \Lambda(T)$  diverge cuanto  $T \rightarrow 0$ .

- Este problema aparente es sin embargo completamente lógico, pues el gas de Boltzmann se caracteriza por aproximaciones válidas únicamente en el límite  $T \gg 0$ .

- Calculemos a continuación la **energía interna por partícula**. Se sigue de arriba que:

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

Esto es, **la energía interna es sólo función de  $T$** , lo que es otra propiedad del gas ideal' en termodinámica.

- Para partículas sin estructura interna ( $a_{\text{in}}(T) = 0$ ), este resultado puede interpretarse como que **cada grado de libertad de traslación por partícula contribuye  $\frac{1}{2}k_B T$**  a la energía interna, lo que es un caso especial del **teorema de equipartición** válido (sólo) para sistemas clásicos.
- Aquí podemos enunciarlo como que, en el límite clásico, **a cada termino cuadrático del hamiltoniano le corresponde una contribución  $\frac{1}{2}k_B T$**  a la energía interna.
- También podemos calcular el **calor específico (por partícula) a  $V$  constante**,  $c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_n$ . Obtenemos que

$$c_V = \frac{3}{2}k - T a''_{\text{in}}(T),$$

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

- **Gas perfecto** = gas de Boltzmann sin grados de libertad internos; cumple que  $c_V = \frac{3}{2}k$ .
- **Sólo los grados de libertad internos pueden introducir dependencia en la  $T$  en el  $c_V$ .**

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

- En la naturaleza, los constituyentes fundamentales de muchos materiales no son átomos individuales sino moléculas poliatómicas con diferentes grados de libertad internos. La **estructura de una molécula** puede caracterizarse mediante los siguientes **observables**:
  - **Momento principal de inercia  $I_f$** : asociado con cada grado de libertad  $f$  de **rotación** de la molécula.
  - **Frecuencia característica  $\nu_k$** : asociada con cada grado de libertad  $k$  de **vibración**.
  - **Energía de excitación  $\Delta\epsilon_j$** : asociada con el estado excitado **electrónico**  $j$ .
- Estos grados de libertad internos contribuyen al hamiltoniano  $H$  del sistema, luego a  $Z_{\text{in}}$  y, en consecuencia, a las propiedades macroscópicas del material.
- Esto puede explicar la observación de que **los gases reales, incluso los muy diluidos, no satisfacen  $\forall T$  la ley  $c_V = \frac{3}{2}k$**  de los gases perfectos, sino que  $c_V$  muestra a veces una complicada dependencia en  $T$ .
- En primera aproximación, **los diferentes parámetros que caracterizan la estructura molecular son independientes entre sí**. Por tanto, esperamos que

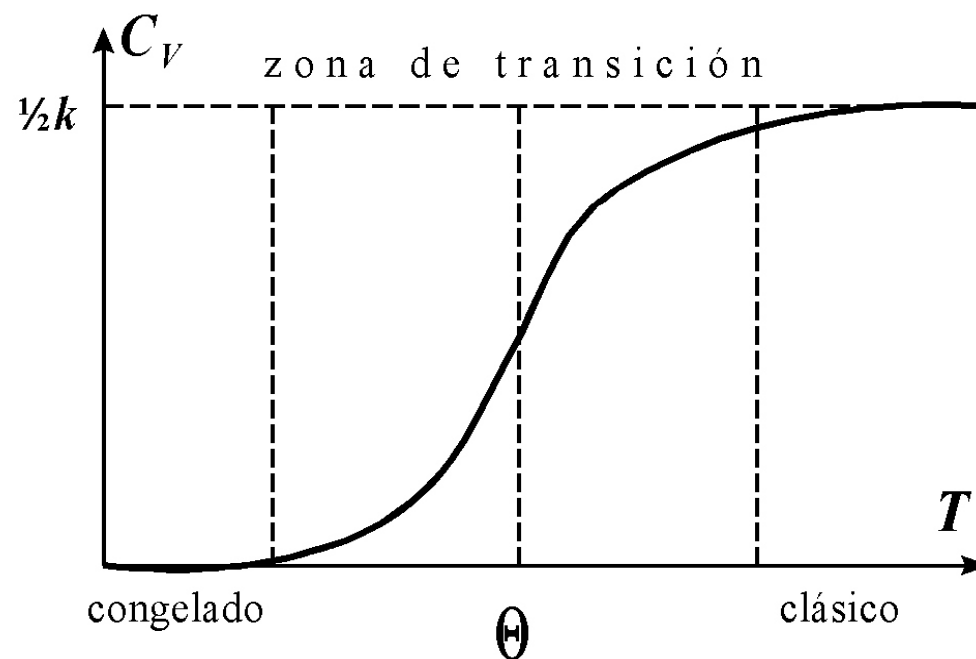
$$\begin{aligned}\epsilon_{\text{in}} &\simeq \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + \epsilon_{\text{electr}} \\ Z_{\text{in}} &\simeq Z_{\text{rot}} \times Z_{\text{vib}} \times Z_{\text{electr}} \\ a_{\text{in}} &\simeq a_{\text{rot}} + a_{\text{vib}} + a_{\text{electr}} \\ c_{V,\text{in}}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

de modo que pueden estudiarse sus efectos por separado.

- Es importante notar que **no todos los grados de libertad internos de las moléculas se encuentran *activados simultáneamente***: su activación depende de la energía térmica del sistema.

- Esto es una **propiedad genérica de cualquier grado de libertad**: la separación entre niveles de energía consecutivos correspondientes a un grado de libertad de interés depende de los parámetros del hamiltoniano. Según la temperatura del sistema, se puede dar cualquiera de estas dos situaciones:
  - $kT \ll \text{separación}$ : el movimiento térmico no puede inducir transiciones entre niveles energéticos consecutivos  $\Rightarrow$  la contribución de  $a_{\text{in}}(T)$  es una constante. Lo que implica que la contribución de  $c_{V,\text{in}}$  es cero. **Se dice que el grado de libertad está congelado.**
  - $kT \gg \text{separación}$ : la agitación térmica induce múltiples transiciones entre los diferentes niveles, la energía puede tratarse como continua, y **el grado de libertad de interés se comporta clásicamente.**

Esto establece una **jerarquía de grados de libertad internos**, de acuerdo a las diferentes barreras de activación (que dependen de la estructura energética de niveles), que se van activando paulatinamente conforme aumenta la temperatura.



- Para caracterizar esto cuantitativamente se define una **temperatura característica**  $\Theta$  asociada con cada grado de libertad relevante:

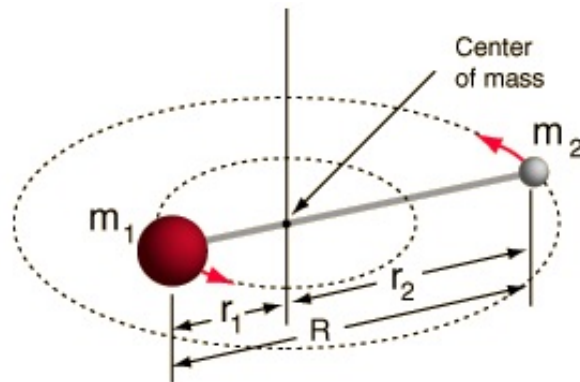
$$k_B\Theta = \text{separación típica entre niveles energéticos}, \quad (7)$$

Esta temperatura característica **localiza la zona de transición** en el diagrama de  $c_V$  vs  $T$ .

- Puesto que  $\Theta$  suele ser muy distinta para grados de libertad diferentes, la forma  $C_V(T)$  resultante puede ser muy complicada conforme los distintos grados de libertad se van *descongelando*.

### 5.1. Grados de libertad rotacionales

- Por simplicidad vamos a considerar **moléculas diatómicas**, aunque nuestro análisis puede generalizarse con facilidad a todo tipo de moléculas poliatómicas. Para estudiar los **grados de libertad rotacionales** de una molécula diatómica, la podemos imaginar como un par de átomos de masa  $m_1$  y  $m_2$  a una distancia fija  $R$  rotando entorno a su centro de masas



- Resolviendo la **ecuación de Schrödinger** correspondiente al rotor rígido (ver apéndice A), se puede obtener el **espectro de energías** asociado al movimiento rotacional en 3 dimensiones de una molécula diatómica:

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



donde  $I = \mu R^2$  es el momento de inercia del sistema, con  $R$  la distancia (fija) de equilibrio entre las masas y  $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$  la masa reducida de los átomos de la molécula.

- Las autofunciones asociadas a cada uno de estos autovalores del operador hamiltoniano son los armónicos esféricos  $Y_j^m(\theta, \varphi)$ , caracterizados por dos números cuánticos: un entero arbitrario  $j$  y otro entero  $m \leq |j|$ . De esta manera, puesto que la energía no depende del segundo número cuántico ( $m$ ), cada nivel energético presenta una degeneración  $\Omega(j) = 2j + 1$ .
- Podemos definir una energía rotacional típica como

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

lo que nos permite definir la temperatura de activación de los grados de libertad rotacionales,  $\Theta_{\text{rot}}$ .

- Esta escala de energía rotacional tiene típicamente un valor relativamente pequeño (lo veremos en detalle después), de modo que este grado de libertad suele contribuir clásicamente al calor específico, con  $\frac{1}{2}k_B$ , a temperatura ambiente.
- Sólo consideramos aquí moléculas lineales (lo que incluye todas las diatómicas), en las que las posiciones medias de todos los átomos caen en la misma recta. Estas moléculas pueden ser asimétricas respecto del centro de masas (ejemplos: HCl, CO, N<sub>2</sub>O) o simétricas (ejemplos: O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, HC=CH). A las primeras se las conoce como moléculas heteronucleares, mientras que las segundas son homonucleares.

## 5.1.1. Moléculas heteronucleares

- La función de partición canónica la podemos escribir como:

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{\epsilon_{\text{rot}}(j)} \Omega(j) e^{-\beta \epsilon_{\text{rot}}(j)} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ -\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} j(j+1) \right]. \quad (8)$$

- Esta suma no es fácil de calcular en general, pero en el **límite clásico** puede aproximarse la suma por una **integral**. Esta aproximación es **válida a temperaturas**  $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ :

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

donde hemos realizado el cambio de variable  $y = j(j+1)$ .

- Cuando la temperatura no es tan alta, i.e. del orden  $T \geq \Theta_{\text{rot}}$ , puede calcularse  $\sum_j$  usando la **fórmula de Euler–MacLaurin**:

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

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

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

cuyo 1<sup>er</sup> término coincide con la aproximación clásica .

- De aquí se tiene para el calor específico  $c_V$  :

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

- En el **límite de bajas temperaturas**,  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ , es suficiente considerar los primeros términos de la serie que define la función de partición (sumatoria en  $j$ ):

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

y se obtiene usando únicamente los dos primeros términos:

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

- Obsérvese que la **tendencia exponencial hacia cero** para  $T \rightarrow 0$  responde al hecho de que el grado de libertad tiende a **“congelarse”** a bajas temperaturas.
- Con los límites calculados, podemos reconstruir la dependencia genérica del  $c_v$  que habíamos representado anteriormente.

## 5.1.2. Moléculas homonucleares

- En primer lugar, notemos que en las moléculas homonucleares las orientaciones que difieran en  $\pi$  radianes son indistinguibles, de modo que  $Z$  ha de dividirse por 2 para tener en cuenta esta degeneración.
- En consecuencia, puede introducirse un **número de simetría  $\sigma$** , tal que  $\sigma = 1$  para moléculas heteronucleares y  $\sigma = 2$  para las homonucleares. Podemos entonces escribir

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

de donde se sigue para la termodinámica:

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

- Esto es, en esta aproximación clásica ( $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ ),  $c_V$  tiene el valor que predice el teorema de equipartición,  $2 \times \frac{1}{2} k_B$ .
- Notemos que el índice de simetría  $\sigma$  no afecta a  $c_V$ , de modo que no se manifiesta diferencia alguna entre moléculas homonucleares o heteronucleares en esta aproximación.
- Pero a temperaturas bajas no todas las orientaciones son posibles, se acoplan los estados rotacional y nuclear... Hay que tener en cuenta el **carácter fermiónico o bosónico de las partículas**, y el tratamiento de las moléculas homonucleares o simétricas no es tan sencillo (estudiaremos un ejemplo posteriormente).

## 5.2. Grados de libertad vibracionales

- En primer lugar debemos notar que el **movimiento de vibración en moléculas poliatómicas**, si las amplitudes son suficientemente pequeñas, se puede describir como superposición de  **$\eta$  osciladores armónicos independientes** con frecuencias características  $\nu_i$ .
- En consecuencia, el **espectro de energías** asociado a los grados de libertad vibracionales será el típico de un conjunto de osciladores armónicos cuánticos, i.e.

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

donde  $\eta$  es el número de grados de libertad de vibración (que depende de la geometría de la molécula en consideración y del número de átomos), y donde  $\tau_i$  representa el nivel energético de cada oscilador.

- Puesto que los  $\eta$  osciladores son independientes, tendremos que

$$Z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{\eta} Z_{\text{vib}}^{(i)} \quad \Longrightarrow \quad a_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{\eta} a_{\text{vib}}^{(i)}$$

- La función de partición de un oscilador,  $Z_{\text{vib}}^{(i)}$ , se calculará en detalle más adelante en este curso (capítulo sobre osciladores armónicos). A partir de este cálculo, se obtiene que

$$c_{V,\text{vib}}^{(i)} = k_B \mathcal{E} \left( \frac{\Theta_{\text{vib}}^{(i)}}{T} \right),$$

donde  $\Theta_{\text{vib}}^{(i)} = h\nu_i/k_B$  es la temperatura característica asociada a las vibraciones, y  $\mathcal{E}$  es la **función de Einstein**. Esta función se comporta asintóticamente de manera tal que  $c_{V,\text{vib}}^{(i)} \rightarrow 2 \times \frac{1}{2}k_B$  para  $T \rightarrow \infty$ , como cabía esperar.

- Algunos valores ilustrativos de las temperaturas características de rotación y vibración en  $^{\circ}K$ :

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

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

### 5.3. Excitaciones electrónicas

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

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

- En la práctica, los estados excitados suelen estar tan separados del fundamental que son necesarias temperaturas de miles de grados para que esas transiciones no sean despreciables.
- Hay que resaltar que esta separación es, al menos, un orden de magnitud mayor que la que existe entre niveles de rotación y vibración. De hecho,

$$\Theta_{\text{el}} \simeq 10^4 - 10^5 \text{ } ^\circ K$$

luego estos grados de libertad están congelados a temperaturas ordinarias y puede obviarse por el momento.

- Más precisamente, sólo la degeneración  $\Omega_0$  del estado fundamental (cero energía) suele dar una contribución importante

$$Z_{\text{el}} \simeq \sum_{\substack{\text{estados de} \\ \text{energía cero}}} e^0 = \Omega_0.$$

## 6. Apéndice A: El rotor rígido lineal en mecánica cuántica

- Para estudiar la **estadística de los grados de libertad rotacionales en sistemas moleculares**, hemos tomado una **molécula de tipo diatómico** como ejemplo paradigmático.
- La energía rotacional de una molécula diatómica depende del **momento de inercia del sistema  $I$** . En el sistema de referencia del centro de masas, el momento de inercia es:

$$I = \mu R^2,$$

donde  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  es la **masa reducida** de la molécula, siendo  $m_i$  ( $i = 1, 2$ ) la masa de los átomos que la componen, y  $R$  es la **distancia (fija) entre los dos átomos**.

- De acuerdo con la mecánica cuántica, los niveles de energía del sistema se determinan resolviendo la **ecuación de Schrödinger independiente del tiempo**:

$$\hat{H}\psi = E\psi,$$

donde  $\psi$  es la función de onda y  $\hat{H}$  es el operador asociado a la energía o Hamiltoniano.

- En el caso de un **rotor rígido** en un espacio libre de campos externos y otras fuerzas, el operador energía se corresponde simplemente con el asociado a la **energía cinética** del sistema:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2,$$

donde  $\hbar$  es la constante de Planck dividida por  $2\pi$  y  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano.

- Debido a que el sistema tiene **simetría esférica** expresaremos el Laplaciano en función de las coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$



- Así, teniendo en cuenta que para el rotor rígido  $r$  es constante,  $r = R$ , la función de onda solamente depende de  $\theta$  y  $\varphi$  y, por tanto, el operador energía cinética se expresa como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2I} \left[ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right]$$

- Conviene recordar que este operador aparece de manera general en la [ecuación de Schrödinger para una partícula en un potencial de simetría esférica](#). El ejemplo característico es el del [átomo de hidrógeno](#), después de separar la parte radial de la angular en la función de onda.
- Las autofunciones de este operador son los [armónicos esféricos](#)  $Y_\ell^m(\theta, \varphi)$

$$\hat{H} Y_\ell^m(\theta, \varphi) = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1) Y_\ell^m(\theta, \varphi),$$

donde  $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$  y  $\ell$  son dos números cuánticos diferentes.

- Es importante notar que [la energía del rotor rígido está  \$2\ell + 1\$  veces degenerada](#),

$$E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I} \ell(\ell + 1),$$

debido a que las funciones con un  $\ell$  fijo y distinto valor de  $m = -\ell, -\ell + 1, \dots, \ell$  tienen la misma energía.

- [Definiendo la temperatura rotacional  \$\Theta\_{\text{rot}}\$  tal que  \$k\_B \Theta\_{\text{rot}} \equiv \frac{\hbar^2}{2I}\$](#)  podemos reescribir la energía del rotor rígido como

$$E_\ell = k_B \Theta_{\text{rot}} \ell(\ell + 1)$$

- Por definición, los armónicos esféricos son solución de la ecuación en derivadas parciales

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial Y(\theta, \varphi)}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y(\theta, \varphi)}{\partial \varphi^2} + l(l+1)Y(\theta, \varphi) = 0$$

Esta ecuación se puede simplificar suponiendo que  $Y(\theta, \varphi)$  es separable,  $Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ . Usando la separabilidad en la ecuación en derivadas parciales anterior se obtienen dos ecuaciones diferenciales ordinarias, una para cada variable,

$$\frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} = -m^2 \quad , \quad \lambda \sin^2 \theta + \frac{\sin \theta}{\Theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) = m^2$$

donde  $m$  es en principio un número complejo arbitrario. Sin embargo, como  $\Phi(\varphi)$  debe ser una función periódica con un período conmensurado con  $2\pi$ ,  $m$  debe ser necesariamente un entero y  $\Phi$  una combinación lineal de exponenciales complejas  $e^{\pm im\varphi}$ . La función solución,  $Y(\theta, \varphi)$ , es regular en los polos de la esfera, donde  $\theta = 0, \pi$ . Imponiendo esta regularidad en la solución  $\Theta(\theta)$  de la segunda ecuación en los contornos llegamos a un problema de tipo Sturm-Liouville que fuerza al parámetro  $\lambda$  a tomar la forma  $\lambda = \ell(\ell+1)$ , con  $\ell \geq |m|$  un entero no negativo arbitrario. Finalmente, un cambio de variable  $t = \cos \theta$  transforma la segunda ecuación en una ecuación de Legendre, cuya solución es proporcional al polinomio de Legendre asociado,  $P_\ell^m(\cos \theta)$ . De esta manera, los armónicos esféricos quedan definidos como

$$Y_\ell^m(\theta, \varphi) = A_\ell^m P_\ell^m(\cos \theta) e^{im\varphi} \quad \text{con} \quad A_\ell^m = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-m)!}{4\pi(\ell+m)!}}$$

Estas funciones son ortonormales

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_{-1}^1 d(\cos \theta) Y_\ell^m(\theta, \varphi^*) Y_{\ell'}^{m'*}(\theta, \varphi) = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'}$$