

# **Mecánica Estadística**

## ***Material para las sesiones del taller***

### **Contenido**

- I. Integración con funciones exponenciales
- II. Promedio de la velocidad relativa
- III. Viscosidad
- IV. Estados cuánticos de una partícula encerrada en un recipiente cúbico
- V. Separación entre los estados energéticos de una molécula diatómica
- VI. Microestados de un gas ideal monoatómico
- VII. Gas de partículas en un campo magnético

# I. Integración con funciones exponenciales

## 1. Integración de polinomios con gaussianas en un intervalo simétrico

Dado que una exponencial cuadrática es una función simétrica con respecto al eje de las ordenadas, el análisis de la paridad del integrando permite determinar cuales integrales son cero.

Por ejemplo, para integrales de la forma

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx, \quad (1)$$

la paridad de la potencia de  $x$  determina la paridad del integrando.

## 2. Cambio de variable

Las integrales de la forma

$$\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx \quad (2)$$

pueden reducirse a una integral libre de parámetros,

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t^2} dt, \quad (3)$$

con el cambio de variable  $t^2 = ax^2$ .

## 3. Integración por partes

Una integral de la forma (3) se puede transformar en otra similar, pero con una potencia menor. Integrando por partes con

$$u = -\frac{1}{2}t^{n-1}, \quad v = e^{-t^2},$$

se obtiene la identidad

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t^2} dt = \frac{n-1}{2} \int_0^{\infty} t^{n-2} e^{-t^2} dt. \quad (4)$$

Observe que en este caso el término  $uv$  se igual a cero para  $n > 1$ . Con otros límites de integración esto ya no ocurre, por lo que aparece un término adicional.

#### 4. Potencias de menor orden

Las integrales de la forma (3), con  $n = 0$  y  $n = 1$ , se pueden integrar fácilmente, por lo que la relación (4) permite obtener el valor de integrales con potencias mayores.

**n=1**

Este caso se puede integrar directamente con el cambio de variable  $u = x^2$ ,

$$\int_0^{\infty} x e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} e^{-u} du = \frac{1}{2}. \quad (5)$$

**n=0**

La evaluación de esta integral requiere de una integración en el plano, en coordenadas polares. Sea

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx.$$

Entonces

$$I^2 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy = \iint_{R^2} e^{-r^2} dx dy = \iint_{R^2} e^{-r^2} r dr d\varphi = \pi,$$

en donde se ha usado la expresión (5). Así,

$$\int_0^{\infty} e^{-x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2}. \quad (6)$$

#### 5. Función error

Cuando los límites de integración son finitos, la integral de la función gaussiana puede expresarse en términos de la función error,

$$\text{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (7)$$

#### Ejercicio

La fracción de partículas con velocidades entre cero y  $v_f$  puede evaluarse por medio de la función de distribución de Maxwell,

$$F(v_f) \equiv \frac{N(v \leq v_f)}{N} = \int_0^{v_f} G(v) dv. \quad (8)$$

Obtenga una expresión para  $F(v_f)$ .

## 6. Integración de polinomios con exponenciales

En forma análoga, la potencia en la integral

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt \quad (9)$$

se reduce mediante la integración por partes,

$$\int_0^{\infty} t^n e^{-t} dt = n \int_0^{\infty} t^{n-1} e^{-t} dt. \quad (10)$$

Por lo que

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} t e^{-t} dt &= 1 \int_0^{\infty} e^{-t} dt = 1 \\ \int_0^{\infty} t^2 e^{-t} dt &= 2 \int_0^{\infty} t e^{-t} dt = 1 \cdot 2 = 2! \\ \int_0^{\infty} t^3 e^{-t} dt &= 3 \int_0^{\infty} t^2 e^{-t} dt = 1 \cdot 2 \cdot 3 = 3! \\ &\vdots \end{aligned}$$

## 7. Combinación de potencias en el exponente

Cuando se tienen combinaciones de exponenciales lineales y cuadráticas en el integrando,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{bx} e^{-x^2} dx, \quad (11)$$

la integral se reduce a la de una gaussiana al completar el cuadrado en el exponente,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{bx} e^{-x^2} dx = e^{\frac{b^2}{4}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(x-\frac{b}{2}\right)^2} dx. \quad (12)$$

Si hay potencias en el integrando, éstas dan lugar a polinomios que se integran siguiendo los procedimientos descritos previamente.

Las integrales de  $\sin(bx)$  y  $\cos(bx)$  con gaussianas están relacionadas con la integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ibx} e^{-x^2} dx, \quad (13)$$

que se resuelve en forma similar.

Si los límites de integración son finitos, la función error queda involucrada.

## 8. Función gama

Las integrales de la forma (9) con potencias no enteras están relacionadas con la función gama,

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt . \quad (14)$$

Cuando el argumento es un entero se obtiene un factorial,  $\Gamma(n) = (n-1)!$ .

El cambio de variable  $t = u^2$  transforma a la función gama en una integral de la forma (3) con potencia no entera, por lo que es posible demostrar que  $\Gamma(\frac{1}{2}) = \sqrt{\pi}$ .

## II. Promedio de la velocidad relativa $\langle v_{ij} \rangle$

Considere a dos partículas,  $i$  y  $j$ , con velocidades  $\mathbf{v}_i$  y  $\mathbf{v}_j$ . La velocidad de  $i$  relativa a  $j$  se define como

$$\mathbf{v}_{ij} \equiv \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j, \quad (1)$$

y su magnitud está dada por

$$v_{ij} = \sqrt{(v_{x,i} - v_{x,j})^2 + (v_{y,i} - v_{y,j})^2 + (v_{z,i} - v_{z,j})^2}. \quad (2)$$

El promedio de la velocidad relativa se puede evaluar con la distribución de Maxwell,

$$\langle v_{ij} \rangle = \int v_{ij} g(v_{x,i}) g(v_{y,i}) g(v_{z,i}) g(v_{x,j}) g(v_{y,j}) g(v_{z,j}) \times \\ dv_{x,i} dv_{y,i} dv_{z,i} dv_{x,j} dv_{y,j} dv_{z,j}. \quad (3)$$

Para evaluar esta integral sextuple se hace el cambio de variables

$$\mathbf{u} \equiv \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j \\ \mathbf{w} \equiv \frac{m_i \mathbf{v}_i + m_j \mathbf{v}_j}{m_i + m_j} = \frac{m_i \mathbf{v}_i + m_j \mathbf{v}_j}{M}, \quad (4)$$

en donde  $\mathbf{u}$  representa la velocidad relativa y  $\mathbf{w}$  es la velocidad del centro de masa, por lo que las velocidades originales quedan escritas en la forma

$$\mathbf{v}_i = \mathbf{w} + \frac{m_j}{M} \mathbf{u} \\ \mathbf{v}_j = \mathbf{w} - \frac{m_i}{M} \mathbf{u} \quad (5)$$

En este caso, el jacobiano de la transformación es igual a uno,

$$\frac{\partial(\mathbf{v}_i, \mathbf{v}_j)}{\partial(\mathbf{u}, \mathbf{w})} = \begin{vmatrix} \frac{\partial v_i}{\partial u} & \frac{\partial v_j}{\partial u} \\ \frac{\partial v_i}{\partial w} & \frac{\partial v_j}{\partial w} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{m_j}{M} \mathbf{I} & -\frac{m_i}{M} \mathbf{I} \\ \mathbf{I} & \mathbf{I} \end{vmatrix} = \frac{m_i + m_j}{M} = 1, \quad (6)$$

y la integral (1) se puede escribir en la forma

$$\langle v_{ij} \rangle = \left( \frac{\sqrt{m_i m_j}}{2\pi kT} \right)^3 \int \exp\left( -\frac{m_i |\mathbf{v}_i|^2 + m_j |\mathbf{v}_j|^2}{2kT} \right) u d\mathbf{u} d\mathbf{w}. \quad (7)$$

La transformación (4) permite expresar a la energía cinética del sistema en función del centro de masa y de la coordenada relativa,

$$m_i |\mathbf{v}_i|^2 + m_j |\mathbf{v}_j|^2 = M |\mathbf{w}|^2 + \mu |\mathbf{u}|^2, \quad (8)$$

en donde  $\mu$  es la masa reducida,

$$\frac{1}{\mu} \equiv \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} = \frac{M}{m_i m_j}. \quad (9)$$

Así, la integral (7) se puede separar en dos integrales de volumen,

$$\int \exp\left(-\frac{m_i|\mathbf{v}_i|^2 + m_j|\mathbf{v}_j|^2}{2kT}\right) u d\mathbf{u} d\mathbf{w} = \int \exp\left(-\frac{\mu u^2}{2kT}\right) u d\mathbf{u} \int \exp\left(-\frac{Mw^2}{2kT}\right) d\mathbf{w}. \quad (10)$$

La primera integral se evalúa en coordenadas esféricas,

$$\begin{aligned} \int \exp\left(-\frac{\mu u^2}{2kT}\right) u d\mathbf{u} &= \int \exp\left(-\frac{\mu u^2}{2kT}\right) u u^2 du \sin\theta d\theta d\phi \\ &= 4\pi \int_0^\infty \exp\left(-\frac{\mu u^2}{2kT}\right) u^3 du = 4\pi \int_0^\infty e^{-z^2} z^3 dz \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2, \quad (11) \\ &= 2\pi \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 \end{aligned}$$

mientras que la segunda se integra fácilmente en coordenadas rectangulares,

$$\begin{aligned} \int \exp\left(-\frac{Mw^2}{2kT}\right) d\mathbf{w} &= \left( \int_{-\infty}^\infty \exp\left(-\frac{Mw_x^2}{2kT}\right) dw_x \right)^3 \\ &= \left( \left(\frac{2kT}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^\infty e^{-z^2} dz \right)^3 = \left(\frac{2\pi kT}{M}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (12) \end{aligned}$$

Este procedimiento permite obtener la expresión final,

$$\begin{aligned} \langle v_{ij} \rangle &= \left(\frac{\sqrt{m_i m_j}}{2\pi kT}\right)^3 2\pi \left(\frac{2kT}{\mu}\right)^2 \left(\frac{2\pi kT}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= 2 \left(\frac{2kT}{\mu\pi}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi} \left(\frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j}\right)} \end{aligned}$$

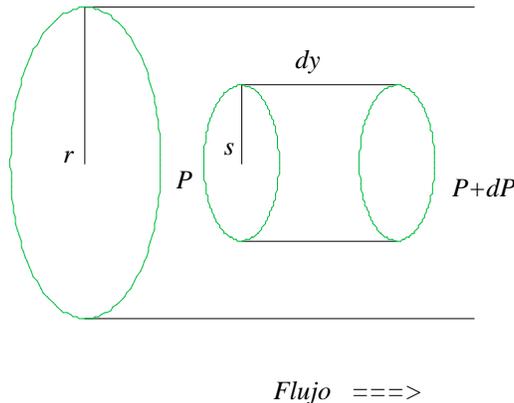
### III. Viscosidad

#### Fluido viscoso en un tubo

Considere el flujo dentro de un tubo cilíndrico. El flujo laminar está descrito por la ley de viscosidad de Newton,

$$F_y = -\eta A_c \frac{dv_y}{ds}, \quad (1)$$

en donde el eje  $y$  se ha escogido como la dirección del flujo,  $A_c$  es el área de contacto y  $dv_y/ds$  es el gradiente de velocidades en la dirección radial.



La fricción debida a la viscosidad genera una caída de presión a lo largo del tubo, por lo que la fuerza neta sobre un cilindro pequeño, de radio  $s$ , está dada por

$$dP \pi s^2 = \eta (2\pi s dy) \frac{dv_y}{ds}. \quad (2)$$

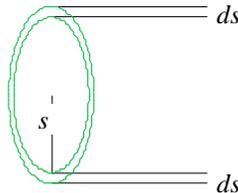
Por lo tanto, el gradiente de velocidades es lineal con  $s$ ,

$$\frac{dv_y}{ds} = \frac{s}{2\eta} \frac{dP}{dy}. \quad (3)$$

Si la caída de presión es constante, la ecuación anterior se puede integrar para  $v_y$ ,

$$v_y = \int_0^{v_y} dv_y = \int_r^s \frac{dP}{dy} \frac{s}{2\eta} ds = \frac{r^2 - s^2}{4\eta} \left( -\frac{dP}{dy} \right). \quad (4)$$

Así, la velocidad decrece cuadráticamente al alejarse del centro del tubo.



El flujo total es igual a la masa de fluido que atraviesa el área transversal del tubo por unidad de tiempo. Para un intervalo  $dt$ , la masa que atraviesa por el tubo se obtiene integrando el perfil de velocidades,

$$dm = \int_0^r \rho v_y(s) 2\pi s ds dt. \quad (5)$$

Esta expresión conduce a la ley de Poiseuille,

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi \rho r^4}{8\eta} \left( -\frac{dP}{dy} \right). \quad (6)$$

Para un líquido, el volumen que fluye por unidad de tiempo está dado por

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left( -\frac{dP}{dy} \right), \quad (7)$$

y cuando la caída de presión es constante se tiene que

$$V = \frac{\pi r^4}{8\eta} t \frac{P_1 - P_2}{y_2 - y_1}. \quad (8)$$

Para un gas ideal, el número de moles que fluyen por unidad de tiempo queda en la forma

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{P}{RT} \left( -\frac{dP}{dy} \right) = \frac{\pi r^4}{16RT\eta} \left( -\frac{dP^2}{dy} \right). \quad (9)$$

### **Movimiento de una esfera en un fluido**

La fuerza fricción debida al movimiento de una esfera dentro de un fluido es proporcional a la velocidad,

$$F_{fr} = -k_{fr} v. \quad (11)$$

De acuerdo con la ley de Stokes, el coeficiente de fricción es proporcional al radio de la esfera y a la viscosidad,

$$k_{fr} = 6r\pi\eta_{fl}. \quad (12)$$

Cuando la esfera cae con velocidad constante, la fuerza resultante debe ser cero. El balance de fuerzas ocurre cuando la fuerza de gravedad se equilibra con la fuerza de fricción y la fuerza de arquímedes,

$$mg = 6rv\pi\eta_{fl} + m_{fl}g. \quad (13)$$

Así, la velocidad de caída permite determinar la viscosidad,

$$\eta_{fl} = g \frac{m - m_{fl}}{6rv\pi} = g \frac{\rho - \rho_{fl}}{6rv\pi} V = 2gr^2 \frac{\rho - \rho_{fl}}{9v}. \quad (14)$$

### Viscosímetro de Ostwald

En este tipo de aparato se mide el tiempo que tarda un líquido en desalojar el volumen entre las dos marcas. Para dos líquidos diferentes, el tiempo de desalojo depende de la viscosidad y de la densidad.

La caída en la presión depende de la presión hidrostática debida a la diferencia entre los niveles del líquido en ambas ramas del viscosímetro,

$$\frac{dP}{dy} = \frac{\Delta P}{\Delta y} = \frac{\rho g h}{\Delta y}.$$

Dado que  $h$  cambia durante la medición, se puede escribir en función del volumen. Al inicio, en  $t=0$ ,  $h=h_0$  y

$$h - h_0 = f(V).$$

Así,

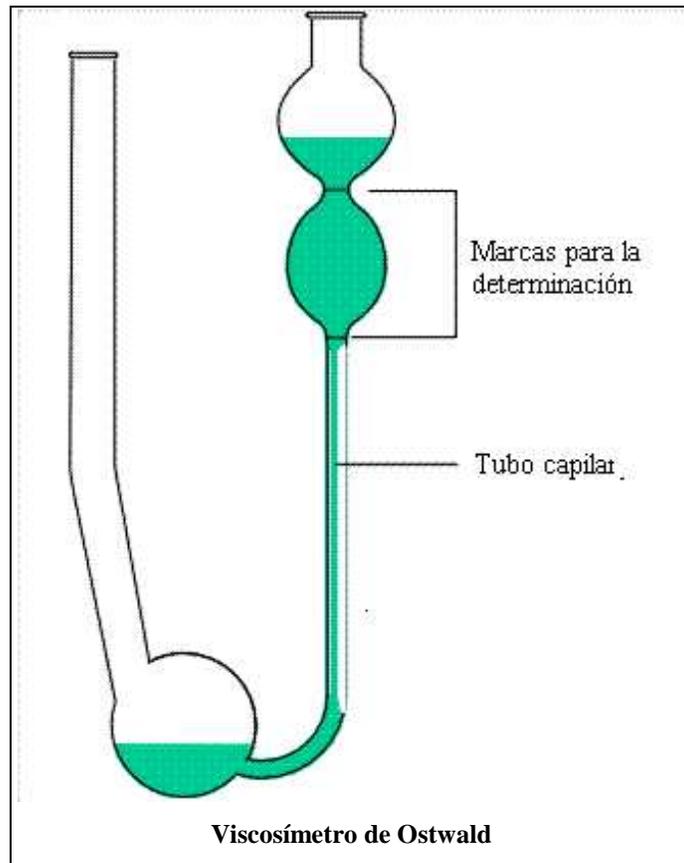
$$\frac{dV}{dt} = \pi r^4 g \rho \frac{h_0 + f(V)}{8 \eta \Delta y}.$$

Integrando durante el tiempo que tarda en pasar por las dos marcas se tiene que

$$\frac{8}{g \pi r^4} \int_0^V \frac{\Delta y dV}{h_0 + f(V)} = \frac{\rho}{\eta} \int_0^t dt = \frac{\rho}{\eta} t.$$

La integral sobre el volumen depende sólo de la geometría del aparato, por lo que es igual a una constante, entonces

$$\frac{t \rho}{\eta} = K. \tag{10}$$



## IV. Estados cuánticos de una partícula encerrada en un recipiente cúbico

### Distribución de estados

Los valores propios del operador hamiltoniano para una partícula encerrada, en un recipiente cúbico de arista  $a$ , dependen de tres números cuánticos  $(n_x, n_y, n_z)$ . Los números cuánticos pueden agruparse en un vector tridimensional  $\mathbf{n}$ , por lo que los valores propios pueden escribirse en la forma

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \quad (1)$$

Dado que los tres números cuánticos son enteros no negativos: 1, 2, 3, ..., existe la posibilidad de tener estados degenerados. Por ejemplo, en los primeros estados ya hay degeneración,

$n_x$	$n_y$	$n_z$	$\mathbf{n}^2$
1	1	1	3
1	1	2	6
1	2	1	6
2	1	1	6
1	2	2	9
2	1	2	9
2	2	1	9
...			

También es importante observar que para algunos valores enteros de  $\mathbf{n}^2$  no hay ningún estado. Un histograma para los estados con valores de  $\mathbf{n}^2$  entre 0 y 27 se muestra en la figura 1.

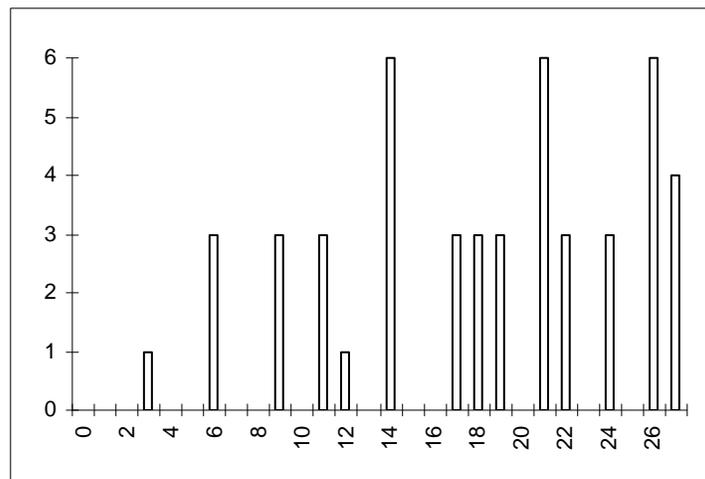
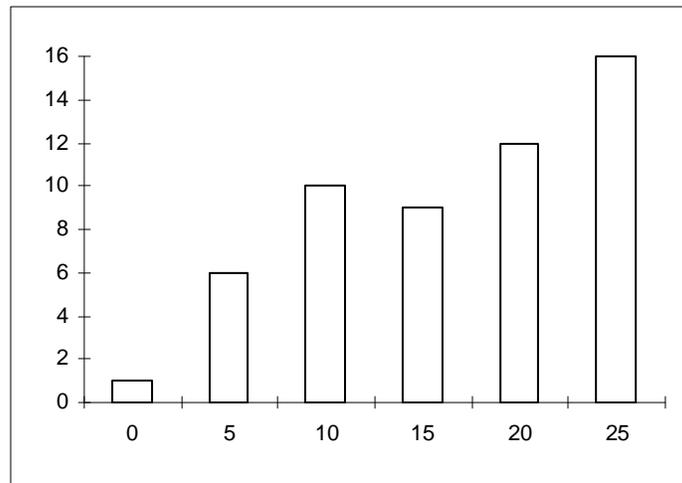


Figura 1. Número de estados en función de la energía

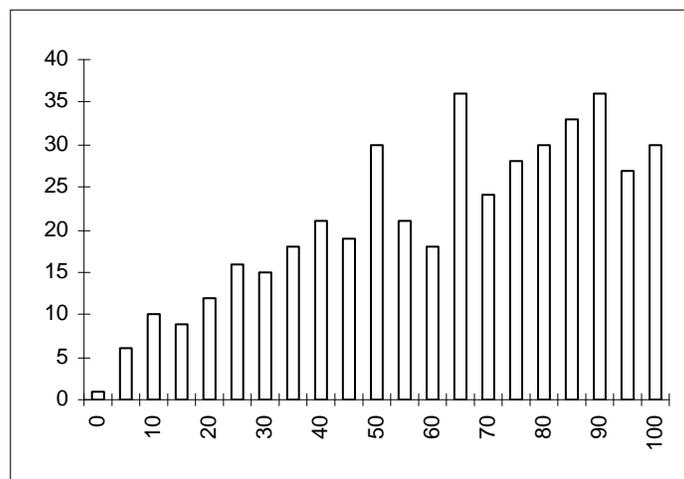
Para números cuánticos más grandes, la degeneración aumenta rápidamente. Por ejemplo, en el intervalo  $50 < n^2 < 100$  aparecen doce estados con degeneración entre 12 y 15; para  $n^2=101$  ya se observa el primer nivel con 18 estados.

La distribución de estados que se muestra en la figura 1 no parece tener ninguna regularidad y es una forma poco eficiente de mostrar esta información ya que la degeneración aumenta progresivamente. Una forma alternativa de presentar estos resultados consiste en tomar un intervalo de energía más grande, por ejemplo la figura 2 muestra el número de estados en intervalos de cinco unidades de energía. En este caso, se empieza a ver una tendencia creciente.



**Figura 2. Número de estados en función de la energía**

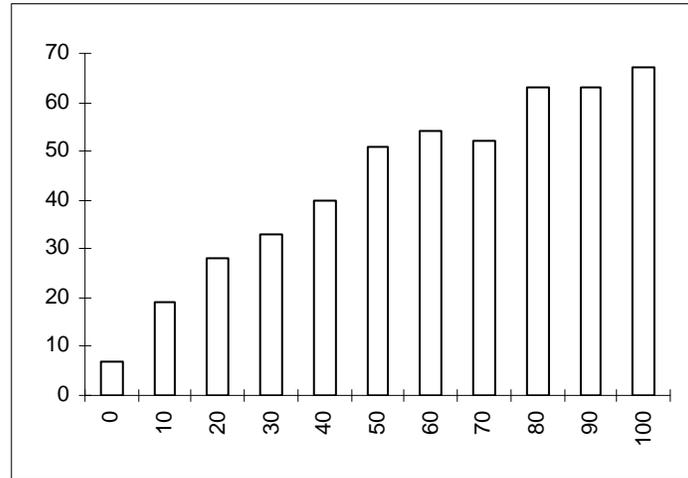
Al incrementar el rango de la energía se observa el crecimiento en el número de estados disponibles. Hay una tendencia general creciente, pero también hay mucha variabilidad. Este efecto es una manifestación de que el espectro es discreto.



**Figura 3. Número de estados en función de la energía**

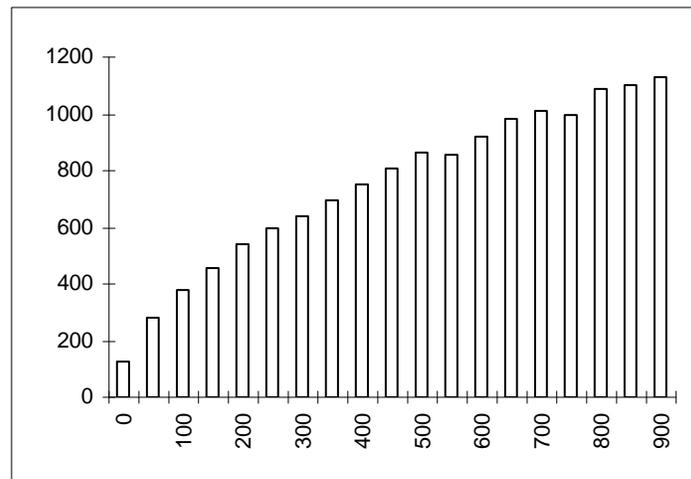
Al igual que en la figura 2, la tendencia parece ser más regular si se incrementa el tamaño del intervalo que se usa para el conteo de los estados. La figura 4 muestra a los

mismos estados agrupados en intervalos de energía de diez unidades. Aún se observan irregularidades en el crecimiento, aunque de menor amplitud.



**Figura 4. Número de estados en función de la energía**

Para números cuánticos mucho mayores, la distribución de estados muestra una regularidad mayor, como se puede ver en la figura 5.



**Figura 5. Número de estados en función de la energía**

### ***Distribución continua***

Para obtener una aproximación continua de la distribución de estados se utilizará un modelo geométrico. Este se ejemplifica para el caso bidimensional.

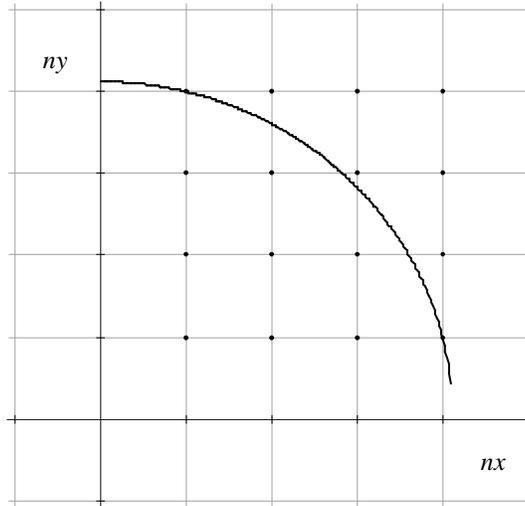
La energía de un estado para una partícula confinada en dos dimensiones puede escribirse en la forma

$$e_{\mathbf{n}} \equiv \frac{E_{\mathbf{n}}}{\varepsilon_0} = \mathbf{n} \cdot \mathbf{n} = n_x^2 + n_y^2, \quad (2)$$

en donde  $\varepsilon_0$  es una constante con dimensiones de energía,

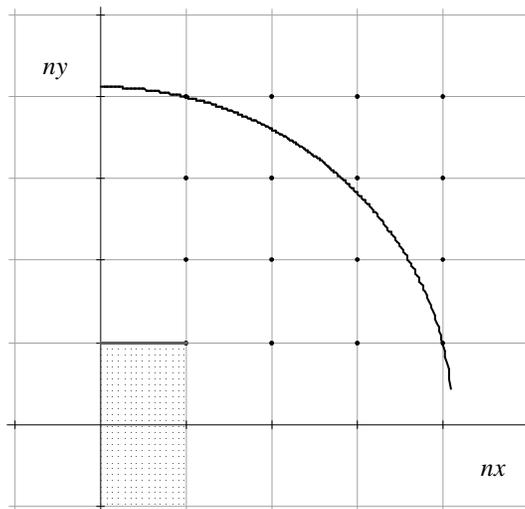
$$\varepsilon_0 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2}. \quad (3)$$

A cada estado se le puede representar por un punto en el plano,  $(n_x, n_y)$ , y su energía es proporcional al cuadrado de la magnitud del vector radial, ec (2). Todos los estados de la misma energía estarán sobre la circunferencia de radio  $\sqrt{e}$ , figura 6.



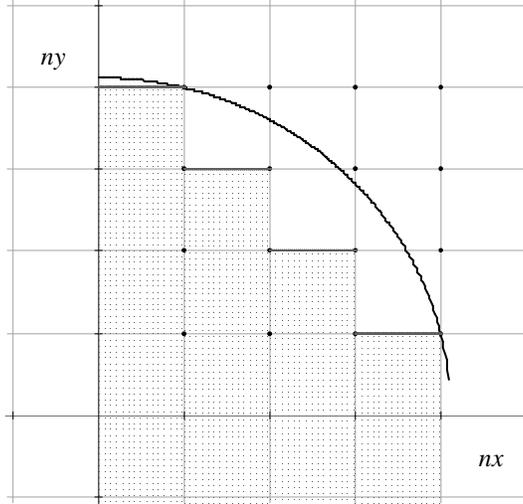
**Figura 6. Representación gráfica de los estados en dos dimensiones**

A cada estado se le puede asociar el cuadrado de área unitaria, cuyo vértice superior derecho es el punto  $(n_x, n_y)$ . Por ejemplo el área asociada con el estado  $(1, 1)$  se muestra sombreada en la figura 7.



**Figura 7. Área asociada con el estado  $(1, 1)$**

Cuando un estado tiene una energía entre 0 y  $E$ , el punto que lo representa en el plano debe formar parte del círculo de radio  $\sqrt{e}$ . En la figura 8 se representan los estados con energías entre 0 y  $17\varepsilon_0$ , también aparece sombreada el área asociada con ellos. Esta área siempre está dentro del círculo y representa una fracción considerable de éste.



**Figura 8. Estados con energía entre 0 y 17**

Dado que el área asociada con un estado tiene magnitud unitaria, el número de estados con energías entre 0 y  $E$ ,  $\nu(E)$ , se puede aproximar por el área de un cuarto del círculo. De la figura 8 es evidente que esta aproximación siempre sobrestima el valor correcto, sin embargo el error relativo de la aproximación tiende a cero cuando el radio del círculo crece. Así,

$$\nu(E) = \frac{1}{4} \pi e^{\frac{2}{2}} = \frac{\pi m a^2 E}{2 \hbar^2 \pi^2}. \quad (4)$$

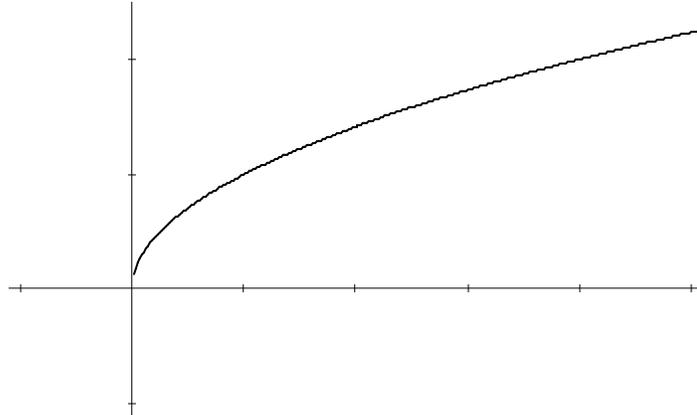
Para el caso tridimensional, el número de estados se aproxima por la octava parte del volumen de una esfera,

$$\nu(E) = \frac{1}{8} \frac{4}{3} \pi e^{\frac{3}{2}} = \frac{\pi}{6} \left( \frac{2 m a^2 E}{\hbar^2 \pi^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (5)$$

Si se desea comparar este resultado con la figura 5, es necesario evaluar el número de estados que hay en un intervalo de energía,

$$\Delta \nu = \left( \frac{\partial \nu}{\partial E} \right) \Delta E = \frac{V}{4 \hbar^3 \pi^2} (2m)^{3/2} E^{\frac{1}{2}} \Delta E. \quad (6)$$

Esto es, el crecimiento que se observa en la figura 5 debe ser proporcional a la raíz cuadrada de la energía. En la figura 9 se presenta la gráfica de esta función, la cual muestra el mismo crecimiento.



**Figura 9. Función raíz cuadrada**

## Movimiento circular

Los estados cuánticos de un sistema que se mueve a lo largo de una circunferencia, en ausencia de fuerzas, se obtienen al resolver la ecuación de valores propios

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_n = E_n \psi_n.$$

Esta ecuación se puede transformar en una ecuación unidimensional al usar coordenadas polares. En este caso, la única coordenada relevante es el ángulo polar.

### **Ejercicio**

Utilice las ecuaciones de la transformación de coordenadas,

$$\begin{aligned} x &= r \cos \phi \\ y &= r \sin \phi \end{aligned}$$

para obtener la ecuación transformada,

$$\frac{-\hbar^2}{2mr^2} \frac{d^2 \psi}{d\phi^2} = E \psi.$$

Obtenga los valores y funciones propias usando la condición de periodicidad que está asociada con el ángulo polar,

$$\psi(0) = \psi(2\pi).$$

## V. Separación entre los estados energéticos de una molécula diatómica

Los estados cuánticos translacionales, rotacionales y vibracionales de una molécula diatómica pueden describirse por las ecuaciones siguientes,

$$\begin{aligned} E_n^{tra} &= \frac{\hbar^2 \pi^2}{2md^2} n^2 \quad n = 1, 2, \dots \\ E_l^{rot} &= \frac{\hbar^2}{2I} l(l+1) \quad l = 0, 1, \dots \\ E_j^{vib} &= \hbar\omega(j + \frac{1}{2}) \quad j = 0, 1, \dots \end{aligned} \quad (1)$$

Dado que, en general, los estados no están uniformemente espaciados, la separación entre dos niveles depende del número cuántico, así

$$\Delta E_i = E_{i+1} - E_i. \quad (2)$$

### Actividades

Obtenga una expresión para la separación entre los estados translacionales, rotacionales y vibracionales.

Para 1L de nitrógeno a 300K y 1atm:

Calcule la energía translacional promedio y el número cuántico de este estado.

Evalue la separación entre los estados con los datos siguientes:

$$\begin{aligned} d_{NN} &= 1.10 \text{ \AA} \\ \bar{\nu} &= 2331 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

y ordene en forma creciente.

Para la energía traslacional de un sistema tridimensional, calcule la energía de todos los estados con:  $n_x=1, 2, \dots, 6$ ;  $n_y=1, 2, \dots, 6$ ;  $n_z=1, 2, \dots, 6$ . Con estos estados, construya un histograma con número de estados en el eje vertical y energía en el eje horizontal.

## VI. Microestados de un gas ideal monoatómico

El hamiltoniano de un gas ideal monoatómico, formado por  $N$  partículas, es separable, por lo que la energía del estado cuántico es la suma de las energías individuales,

$$E_{\mathbf{n}} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \sum_{i=1}^N \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_i = \varepsilon_0 \sum_{i=1}^N \mathbf{n}_i \cdot \mathbf{n}_i = \varepsilon_0 \mathbf{n} \cdot \mathbf{n}. \quad (1)$$

En este caso,  $\mathbf{n}$  es un vector de  $3N$  dimensiones que contiene los números cuánticos de todas las partículas, tres números cuánticos por cada partícula.

Como se mencionó en un capítulo anterior, el número de estados con energía menor o igual a  $E$  se puede aproximar por una fracción del volumen de una esfera en el espacio de  $3N$  dimensiones,

$$\nu(E) = \frac{1}{2^{3N}} \left( \frac{\pi^{3N/2} r^{3N}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \right) = \frac{1}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \left( \frac{\pi E}{4\varepsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}}, \quad (2)$$

por lo que el número de estados crece como  $E^{3N/2}$ . Con la densidad de estados ,

$$g(E) = \frac{\partial \nu}{\partial E} = \frac{\pi}{4\varepsilon_0 \Gamma(\frac{3N}{2})} \left( \frac{\pi E}{4\varepsilon_0} \right)^{\frac{3N}{2}-1}, \quad (3)$$

la función de partición queda en la forma

$$Z = \int_0^{\infty} g(E) e^{-\beta E} dE = \left( \frac{\pi}{4\beta\varepsilon_0} \right)^{l+1}, \quad (4)$$

en donde

$$l \equiv \frac{3N}{2} - 1, \quad (5)$$

y la densidad de probabilidad de los niveles de energía se puede escribir como

$$p(E) = \frac{g(E) e^{-\beta E}}{Z} = \frac{\beta}{\Gamma(l+1)} (\beta E)^l e^{-\beta E}. \quad (6)$$

Para realizar el análisis de esta distribución se calcula la energía promedio, la energía más probable y la desviación estandar,

$$\langle E \rangle = \int_0^{\infty} E p(E) dE = \frac{l+1}{\beta} = \frac{3}{2} nRT, \quad (7)$$

$$E_{\max} = \frac{l}{\beta},$$

$$\sigma \equiv \sqrt{\langle (E - \langle E \rangle)^2 \rangle} = \sqrt{\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2} = \frac{\sqrt{l+1}}{\beta} = \frac{\langle E \rangle}{\sqrt{3N/2}}, \quad (9)$$

en donde se ha usado

$$\langle E^2 \rangle = \int_0^{\infty} E^2 p(E) dE = \frac{(l+1)(l+2)}{\beta^2}. \quad (10)$$

Estas cantidades presentan el orden siguiente:

$$\langle E \rangle - \sigma < E_{\max} < \langle E \rangle < \langle E \rangle + \sigma.$$

La diferencia entre la energía más probable y la energía promedio decrece con el número de partículas,

$$\frac{\langle E \rangle - E_{\max}}{\langle E \rangle} = \frac{1}{l+1} = \frac{2}{3} N^{-1}, \quad (11)$$

y para sistemas microscópicos no es detectable. Algo similar ocurre con la dispersión de la distribución,

$$\frac{\sigma}{\langle E \rangle} = \left( \frac{3N}{2} \right)^{-1/2}. \quad (12)$$

Para un mol de moléculas,  $\sigma/\langle E \rangle = 10^{-12}$ . Por lo tanto, la energía de los niveles que tienen mayor probabilidad de ocurrir es esencialmente la misma en un sistema macroscópico.

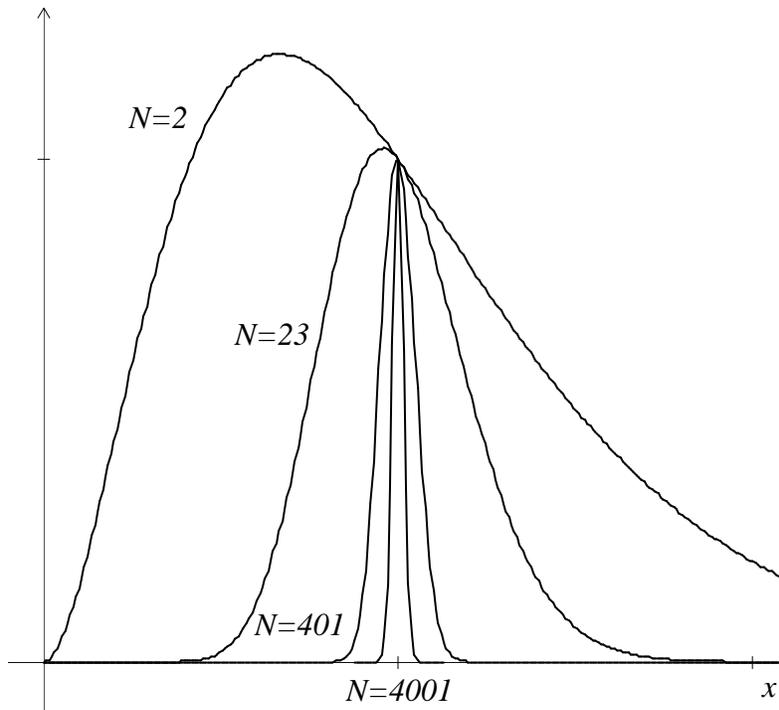


Figura 10. Distrución de niveles de energía para un gas ideal monoatómico.

La energía se puede rescalar en unidades de la energía promedio, por lo que se obtiene una variable adimensional,

$$x \equiv \frac{E}{\langle E \rangle} = \frac{\beta E}{l+1}. \quad (13)$$

Así, la distribución de niveles toma la forma

$$p(E) = p_0 x^l e^{-(l+1)(x-1)}, \quad (14)$$

en donde  $p_0$  es la probabilidad evaluada en la energía promedio. La figura 1 muestra a la distribución  $p/p_0$  para varios sistemas con diferente número de partículas. En la figura se observa que la dispersión disminuye al aumentar el tamaño del sistema.

El número de estados con energía entre  $\langle E \rangle - \sigma$  y  $\langle E \rangle + \sigma$  se puede estimar mediante un desarrollo en series,

$$W(E) \equiv \nu(E + \sigma) - \nu(E - \sigma) \approx 2\sigma g(E). \quad (15)$$

Así,

$$\ln W(\langle E \rangle) \approx (l+1) \ln \frac{e\pi}{4\beta\epsilon_0}. \quad (16)$$

[Es importante observar la semejanza entre  $W$  y la función de partición, ec (4).] Para un mol de argón,  $\ln W \approx 4 \times 10^{25}$ , por lo que

$$W \approx 10^{10^{25}}.$$

Este es un número enorme y el sistema tiene a su disposición estos microestados, en los cuales la energía es igual desde el punto de vista macroscópico.

## VII. Gas de partículas en un campo magnético

Considere un gas compuesto de partículas con cierto momento angular definido, bajo la influencia de un campo magnético uniforme, orientado en la dirección  $z$ . En ausencia del campo, un sistema con momento angular total  $J$  presenta una degeneración de orden  $2J+1$ .

La función de onda que caracteriza a cada estado cuántico contiene a las funciones propias del momento angular  $|J M\rangle$  y la energía de interacción con el campo magnético está dada por

$$E_M = -\frac{eB\hbar}{\mu} M. \quad (1)$$

La función de partición canónica se calcula por medio de la suma sobre los estados,

$$\begin{aligned} z &= \sum_{M=-J}^J \exp(-\beta(-\hbar\omega_B M)) = \sum_{n=0}^{2J} \exp(\beta\hbar\omega_B(n-J)) \\ &= e^{-\beta\hbar\omega_B J} \sum_{n=0}^{2J} (e^{\beta\hbar\omega_B})^n = e^{-\beta\hbar\omega_B J} \frac{1 - e^{\beta\hbar\omega_B(2J+1)}}{1 - e^{\beta\hbar\omega_B}}, \end{aligned} \quad (2)$$

en donde  $\omega_B = eB/\mu$ .

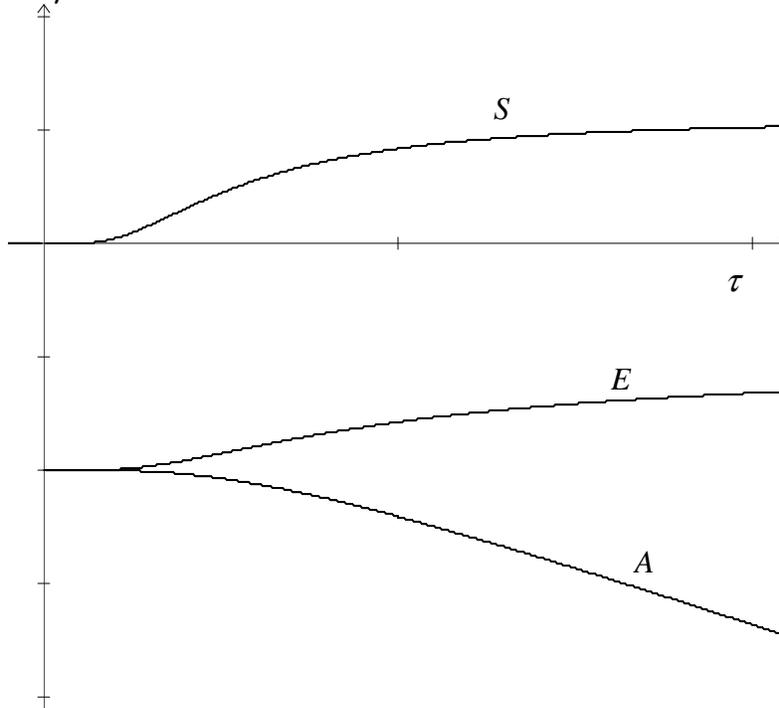


Figura 11. Variables termodinámicas para  $J=1$ .

El uso de una variable adimensional, proporcional a la temperatura,

$$\tau \equiv \frac{1}{\beta\hbar\omega_B}, \quad (3)$$

facilita la escritura de las ecuaciones, por ejemplo las propiedades termodinámicas adquieren la forma siguiente,

$$\frac{A - N\varepsilon_0 + \ln N! / \beta}{N\hbar\omega_B} = -\tau \ln \frac{1 - e^{(2J+1)/\tau}}{1 - e^{1/\tau}}, \quad (4)$$

$$\frac{U - N\varepsilon_0}{N\hbar\omega_B} = \frac{1}{1 - e^{-1/\tau}} - \frac{2J+1}{1 - e^{-(2J+1)/\tau}}, \quad (5)$$

$$\frac{S + k \ln N!}{Nk} = \ln \frac{1 - e^{(2J+1)/\tau}}{1 - e^{1/\tau}} - \frac{1}{\tau} \left( \frac{2J+1}{1 - e^{-(2J+1)/\tau}} - \frac{1}{1 - e^{-1/\tau}} \right), \quad (6)$$

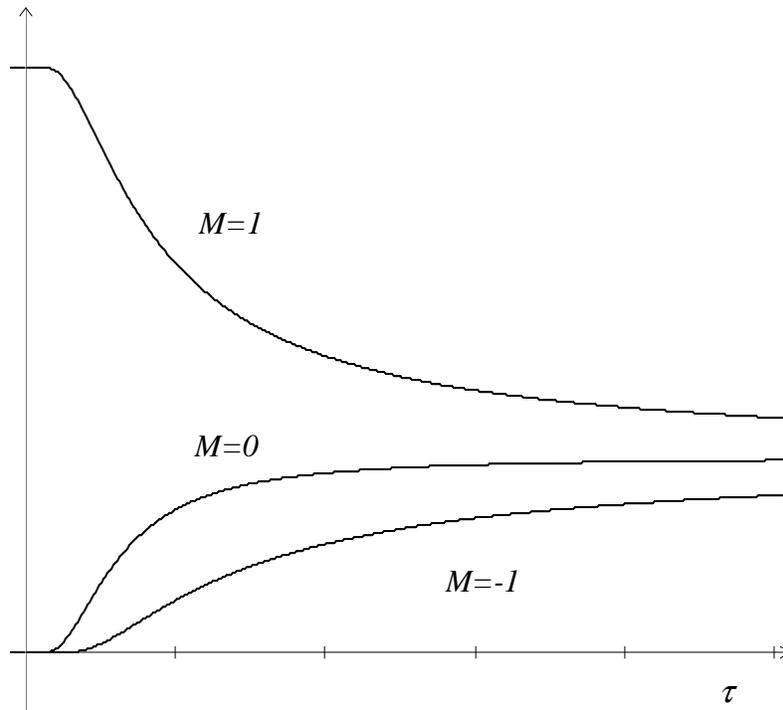
en donde

$$\varepsilon_0 = \hbar\omega_B J. \quad (7)$$

La probabilidad de que un estado esté ocupado está dada por

$$p_M = \frac{\exp(-\beta E_M)}{z} = e^{(M+J)/\tau} \frac{1 - e^{1/\tau}}{1 - e^{(2J+1)/\tau}}. \quad (8)$$

Para partículas con espín uno,  $S=1$ , las propiedades termodinámicas se muestran en la figura 1 y las probabilidades en la figura 2.



**Figure 12. Ocupación promedio de los estados.**

En la figura 1 se observa que la entropía es una función monótonamente creciente y no negativa con  $T$ . Recuerde que la monotonicidad en la entropía y la energía están relacionadas con el signo positivo de la capacidad calorífica. La figura 2 permite observar que el estado de menor energía,  $M = 1$ , es el más probable a temperaturas bajas, mientras que a temperaturas altas la ocupación promedio tiende a ser igual para todos los estados.

**Ejercicio:** obtenga la capacidad calorífica y analice su comportamiento.