

## Tema 6: Gases ideales clásicos

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

### Sistemas ideales: Gas de Boltzmann

#### Definición.

El sistema más sencillo, matemática y conceptualmente, es el **sistema ideal** (SI), es decir, una clase de sistemas caracterizados por hamiltonianos de la forma

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

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

En el caso cuántico,  $H_j$  es un operador actuando sobre un conjunto finito  $\{j\}$  de coordenadas (sólo en el espacio de configuración).

Los  $N$  conjuntos  $\{j\}$ , cada uno de ellos una “partícula” o una “molécula”, tienen intersección nula (no interactúan entre sí). Esto incluye muchos casos de interés:

- “partícula” = átomo:  $\{j\}$  involucra los tres grados de libertad (GDL) del CM; el SI es un **gas monoatómico**

- SI = **gas molecular**, cuando  $\{j\}$  incluye además GDL como rotaciones y vibraciones de la molécula poliatómica
- SI = **sólido**, si las “partículas” son osciladores armónicos, fonones en un cristal, etc.

Por supuesto,  $\{j\}$  puede incluir otros GDL relacionados con estructuras intra-atómicas (si interesa estudiar fenómenos de excitación o ionización, etc.) o con el espín, o puede representar *cuasi-partículas*, como veremos.

Lo fundamental en un SI es la propiedad aditiva (1) del  $H$ , que refleja el que representa un conjunto de partículas independientes entre sí.

En consecuencia,

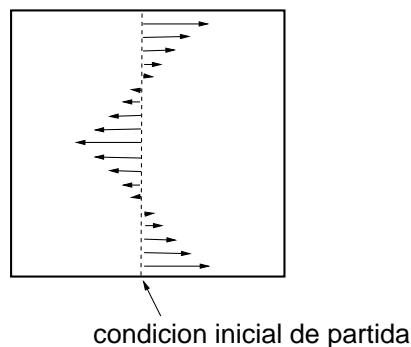
dinámica =  $N$  sub-dinámicas independientes de una partícula  
 $\implies$  tratamiento matemático especialmente sencillo.

Ésta es una de las razones por las que el concepto de SI interesa en Física.

Pero aunque, por supuesto, estrictamente no existen SIs en la naturaleza,<sup>1</sup> juegan papel extraordinario como:

---

<sup>1</sup>Un SI abandonado en un estado arbitrario es incapaz de tender al estado de equilibrio (no es ergódico); la interacción entre componentes es **indispensable** para que exista relajación cinética y se llegue a una posición o estado de equilibrio.



## ■ modelo límite

muy apropiado para estudiar propiedades del equilibrio en ciertas situaciones reales caracterizadas por interacciones *débiles* (en el sentido que se precisará) y una fenomenología que *no* es consecuencia de éstas;

## ■ modelo de referencia

para, mediante desarrollos perturbativos, etc., estudiar las consecuencias de las interacciones en situaciones más reales. Los sistemas naturales están generalmente caracterizados por

$$H = \sum_{j=1}^N H_j + \Phi(1, \dots, N)$$

donde, en muchos casos,  $\Phi$  va a ser pequeño  $\Rightarrow$  teoría de perturbaciones.

## Gas ideal clásico

Consideremos un gas de  $N$  partículas clásicas idénticas independientes encerradas dentro de un volumen  $V$ . Las partículas pueden distinguirse por su posición espacial. Vamos a estudiarlo en la microcanónica. Fijada  $N$  y  $E$  se tiene

$$\Omega(N, E, V) \propto V^N$$

pues es el número de formas distintas que puedo acomodar espacialmente las  $N$  partículas en el volumen  $V$ . De aquí utilizando la definición de entropía en la microcanónica y la termodinámica se puede deducir la ec. de estado de un gas ideal clásico,

$$PV = nkT, \quad (n = N/V)$$

Vamos a calcular explícitamente  $\Omega(N, E, V)$ . Cada partícula tiene asociado 3 grados de libertad entonces  $\Omega(N, E, V)$  es el número de microestados distintos tal que

$$\sum_{r=1}^{3N} \epsilon_r = E$$

Los niveles energéticos  $\epsilon_r$  que definen el microestado de cada partícula están asociados a su energía cinética y son

$$\epsilon_r \equiv \epsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{2mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \equiv \frac{h^2}{2mL^2}n_r^2 \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3$$

Luego  $\Omega(N, E, V)$  es el número de soluciones positivas distintas independientes de la ecuación

$$\sum_{r=1}^{3N} n_r^2 = \frac{2mV^{2/3}E}{h^2} \equiv \bar{E}$$

que no es sino la ec. de una esfera  $3N$ -dimensional de radio  $\sqrt{\bar{E}}$  en el espacio de las fases. Luego  $\Omega(N, E, V)$  es el conjunto de puntos del espacio de las fases que están justo en la superficie de esa esfera. Vamos a considerar que tenemos una imprecisión en  $E$ , luego nuestro sistema puede estar con energía  $E$  y  $E + \Delta E$  con  $\Delta E \ll E$ , entonces

$$\Omega(N, E, V) = \Sigma(N, E + \Delta E, V) - \Sigma(N, E, V) = \Delta E \frac{\partial \Sigma(N, E, V)}{\partial E}$$

donde  $\Sigma(N, E, V)$  es el volumen de espacio de las fases de la esfera  $3N$ -dimensional (en sus ejes positivos) de radio  $\sqrt{\bar{E}}$  (es decir todos aquellos microestados con  $\bar{E}' \leq \bar{E}$ )

pero el volumen de una esfera  $d$ -dimensional de radio  $R$  es (ejercicio)  $V_d = \frac{\pi^{d/2}}{(d/2)!} R^d$  de donde se tiene

$$\Omega(N, E, V) \approx \frac{3N}{2} \frac{\Delta E}{E} \Sigma(N, E, V)$$

y se tiene para la entropía

$$S(N, E, V) = k \ln \Omega(N, E, V) \approx Nk \ln \left[ \frac{V}{h^3} \left( \frac{4\pi m E}{3N} \right)^{3/2} \right] + \frac{3}{2} Nk$$

donde hemos utilizado que  $\Delta E \ll E$ , y  $N \gg 1^2$ . La expresión anterior no es correcta

■ No es extensiva.

---

<sup>2</sup>Aquí hemos aplicado la fórmula de Stirling para  $N \gg 1$ ,  $\ln N! \approx N \ln N - N$ . Por otra parte los términos delante de  $\Sigma(N, E, V)$  dan contribuciones despreciables ( $\sim \ln N$  respecto a  $N$ ) en  $N \rightarrow \infty$

- Da lugar a la paradoja de Gibbs segun la cual la entropía de mezcla de dos partes de un gas ideal clásico (que es un proceso reversible) es distinta de cero
- La paradoja se resuelve metiendo un factor de indistinguibilidad ( $N!$ ) dividiendo en el número de microestados accesibles  $\Omega(N, E, V)$  y que da una expresión diferente como veremos de la entropía (Ec. de Sackur-Tetrode)

### Gas de Boltzmann.

El caso anterior es un ejemplo de que los sistemas naturales hay que estudiarlos con más cuidado. Las propiedades de los sistemas naturales sólo se siguen de análisis mecanocuántico pero, en ciertas condiciones —como veremos a altas temperaturas—, bosones y fermiones no manifiestan de manera decisiva sus diferencias intrínsecas y se comportan como sistemas clásicos. Ilustremos esta afirmación.

Sea sistema de  $N$  partículas idénticas independientes (sin interactuar). Cada una de las partícula tiene un conjunto de niveles energéticos accesibles y puede estar en cada uno de ellos. Podemos tener así multiples configuraciones de  $N$  partículas de modo que la energía de cada configuración es

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

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

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

donde  $m^{(j)}$  representa el conjunto completo de números cuánticos que caracteriza el estado de la partícula  $j$  (es decir, las componentes

del momento de la partícula, los números cuánticos de rotación y vibración, etc.; lo que llamamos *nivel*).<sup>3</sup>

Pero (3) no puede ser la expresión general mecanocuántica correcta!

- Por el principio de indistinguibilidad de partículas,  $E$  es degenerado;
- es decir, un valor  $E$  puede distribuirse de muchas formas (2) entre las  $N$  partículas.
- o, dicho de otra forma, una distribución o configuración dada de las partículas entre los niveles  $m^{(j)}$ , caracterizados por los números de ocupación  $n_\ell$ , puede realizarse de  $N!/n_\ell!n_k!\dots$  formas distintas, todas ellas equivalentes (consecuencia de indistinguibilidad) y correspondientes a la misma energía total.

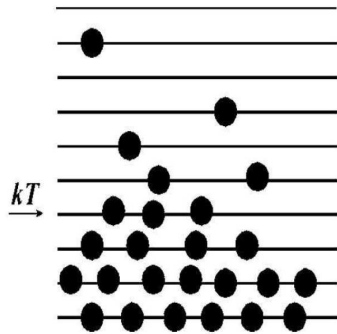
Se sigue que todas esas posibilidades hay que contarlas como una y que, en consecuencia, la función de partición canónica es

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

**A temperaturas bajas:** las partículas tienden a ocupar todos los niveles de más baja energía:

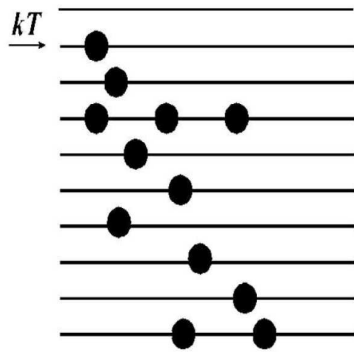
---

<sup>3</sup>Recordemos que el estado del sistema ha de ser descrito, en terminología de Dirac, por un ‘conjunto completo de observables que conmutan’. Muchas veces se supone que la energía constituye ese conjunto, excluyendo otros observables que conmuten con el hamiltoniano, lo que puede ser una formulación encubierta de la hipótesis ergódica. De hecho, estamos asumiendo esto en las dos expresiones anteriores que implican que la energía total **y** la de cada partícula son diagonales. Ello está perfectamente justificado en el caso de un gas ideal pues, al no haber interacciones, cada  $\epsilon^{(j)}$  es una constante del movimiento, y  $\{\epsilon^{(j)}\}$  es un conjunto completo de observables que conmutan. (Recordad que el gas ideal *finito* es **no** ergódico, con  $N$  constantes del movimiento, las energías esperadas de cada partícula.)



luego:  $\epsilon^{(j)} \gg \beta^{-1} = kT \implies \beta\epsilon^{(j)} \gg 1$  para la mayor parte de los niveles, de modo que las exponenciales correspondientes en (4) son muy pequeñas, y sólo contribuyen a  $Z$  los niveles más bajos (sólo éstos son, de hecho, accesibles). Las partículas van a ir acumulándose en los niveles más bajos de forma que va a influir el principio de exclusión de Pauli: hay que distinguir entre fermiones y bosones y son las leyes cuánticas las que determinan la  $Z$ .

**A temperaturas altas:** el número de niveles accesible de hecho (que contribuyen a  $Z$ ) crece, dándose una gran probabilidad de que las  $N$  partículas se distribuyan entre niveles distintos:



Se tiene predominantemente  $n_\ell = 0$  ó  $1$  y  $n_\ell! = 1$  para la mayoría de las configuraciones (y  $\langle n_\ell \rangle \ll 1$ ): podemos olvidar las restricciones de la cuántica referentes a que  $n_\ell \leq 1$  (sólo) si se trata de fermiones, y se tiene

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

El modelo de partículas indistinguibles definido como aquél que está caracterizado por la igualdad en (5) resulta tener notable relevancia; lo llamaremos **gas de Boltzmann**.

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

Notemos que, al ser los niveles distinguibles, y al estar ocupados en promedio por una única partícula, resulta que las partículas son, de hecho, distinguibles (por el nivel que ocupan) en este límite de  $T$ s altas, como en clásica, aunque la indistinguibilidad ha dejado traza en el factor  $1/N!$  en el sentido que cada partícula puede ocupar uno de los niveles y hay  $N!$  formas de hacerlo.

**Propiedad fundamental de  $Z$**  : factoriza como consecuencia de que los términos en (2) son independientes:

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

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

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

donde

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

con suma sobre todos los niveles de **una** partícula.

En consecuencia, la energía libre de este sistema es:

$$A(T, V, N) \equiv -kT \ln Z(T, V, N) = kT \ln(N!) - NkT \ln Z_1(T, V)$$

$$\simeq kT(N \ln N - N) - NkT \ln Z_1(T, V)$$

$$= kTN \ln \frac{N}{e} - NkT \ln Z_1(T, V)$$

$$= -NkT \ln \left[ e N^{-1} Z_1(T, V) \right]$$



## Función de partición canónica, propiedades termodinámicas; gases perfectos

Como hemos visto antes para un gas de Boltzmann la función de partición queda

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

donde

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

con suma sobre todos los niveles de **una** partícula. La energía libre de un gas ideal de partículas idénticas es entonces

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

Al final el estudio se reduce a calcular  $Z_1$ .

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

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

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

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

y pueden calcularse estas contribuciones por separado.

Cálculo de  $Z_{1,\text{tr}}$

En ausencia de campo exterior,

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

donde los valores (propios) permitidos pueden tomarse:<sup>4</sup>

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

suponiendo la partícula en caja cúbica de volumen  $V = L^3$  con condiciones límites periódicas.<sup>5</sup> Se sigue que:

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

y

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

Por otra parte, la separación entre valores sucesivos del momento en sistemas macroscópicos ( $L \rightarrow \infty$ ) tiende a hacerse despreciable comparada con el momento térmico característico,<sup>6</sup>

$$p_T = \frac{h}{\Lambda} = \sqrt{2\pi m k T}.$$

---

<sup>4</sup>En efecto el momento de una partícula es  $p = \hbar k$  pero como es una partícula libre su función de onda es  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ . Inponiendo condiciones en los bordes de la caja periódicas se tiene  $e^{ik_\alpha \alpha} = e^{ik_\alpha(L+\alpha)}$  que implica  $k_\alpha = \frac{2\pi}{L} n_\alpha$

<sup>5</sup>Notad que, aunque  $p_\alpha^{(n_\alpha)}$  depende de esta elección, tal dependencia desaparece en el LT

<sup>6</sup>En efecto, la diferencia entre niveles de momento

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

En consecuencia, sin menoscabo de la descripción cuántica, el momento es aquí una variable continua a todos los efectos prácticos, y es lícito reemplazar las sumas sobre  $n_\alpha$  por integrales sobre  $p_\alpha$  —teniendo en cuenta que, como consecuencia de (6), es  $dp_\alpha = (h/L) dn_\alpha$ :

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

Estas integrales son gaussianas y se tiene inmediatamente:

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

Nota:

Se llega al mismo resultado siguiendo un procedimiento estrictamente clásico.<sup>7</sup> De

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

y

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

se tiene

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

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

---

<sup>7</sup>Este hecho es consecuencia de que, al tomar los  $ps$  como continuos, hemos olvidado de hecho la cuantización. Los efectos típicamente cuánticos en el movimiento del CM de una partícula sólo pueden detectarse si ésta está encerrada en caja de tamaño molecular, pero desaparecen para cajas macroscópicas! En definitiva, con alguna excepción que veremos, como el caso de bosones cerca del cero absoluto, los GDL de traslación de un conjunto de moléculas pueden tratarse clásicamente.

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

Termodinámica del gas de Boltzmann

La energía libre es

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

donde, en general:

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

con  $\omega$  la degeneración del nivel correspondiente.

- Veamos cómo se comporta  $A(T, V, N)$  en el LT.
  - Puesto que  $Z_{1,\text{in}}$  se refiere a una partícula, no puede depender de  $V$ .<sup>8</sup>
  - Las energías asociadas con los niveles correspondientes a GDL internos, no pueden depender de  $V$ , por la misma razón.
  - En consecuencia

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

---

<sup>8</sup>Las variables internas (amplitud de vibración de un oscilador, etc.) caracterizan moléculas aisladas con posición dada para su CM, luego toda variación se restringe a región del tamaño de la molécula, pero no de tamaño  $V$ .

donde

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

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

- Es decir,

$$\begin{aligned} a(T, n) &\equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{A(T, V, N)}{N} \\ &= -kT - kT \ln \frac{1}{n} + 3kT \ln \Lambda(T) + a_{\text{in}}(T) \\ &= kT \ln n - kT + 3kT \ln \Lambda(T) + a_{\text{in}}(T), \quad n = \frac{N}{V}. \end{aligned}$$

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

- Algunas magnitudes termodinámicas:

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

y se sigue de arriba que:

$$P = n^2 \left(\frac{kT}{n}\right) = nkT, \quad \text{¡ independiente de los GDL internos!}$$

Esto nos indica que nuestra definición de **gas de Boltzmann** coincide con la definición de **gas ideal** en Termodinámica

- Entropía por partícula:  $s = - \left( \frac{\partial a}{\partial T} \right)_n$

y se sigue de arriba que

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

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

que no es mas que la ec. de Sackur-Tetrode, que está bien definida pues solo depende de variables intensivas de forma que  $S = sN$  es extensiva. Notamos que esta expresión **no** satisface el tercer principio; lógico, pues el concepto de gas de Boltzmann no es válido para  $T \rightarrow 0$ .

- Calor específico (pp) a  $V$  cte.:  $c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_n$

Se sigue de arriba que:

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

Es decir, la energía interna es sólo función de  $T$ , lo que es otra propiedad del “gas ideal” en Termodinámica.<sup>9</sup>

También se tiene que:

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

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

---

<sup>9</sup>Para partículas sin estructura interna ( $a_{\text{in}}(T) = 0$ ), este resultado puede interpretarse como que cada GDL de traslación por partícula contribuye  $\frac{1}{2}kT$  a la energía, lo que es un caso especial del **principio de equipartición** válido (sólo) para sistemas clásicos. Aquí podemos enunciarlo como que, en el límite clásico, a cada término cuadrático del hamiltoniano le corresponde una contribución  $\frac{1}{2}kT$  a la energía total.

- **gas perfecto** = gas de Boltzmann sin GDL internos. En termo no se discute la posibilidad de GDL internos y se define el gas perfecto como aquel para el que  $c_v = \frac{3}{2}k$
  - sólo los GDL internos pueden introducir dependencia en la  $T$  en el  $c_V$ .
- Compresibilidad isoterma:  $K_T = -V^{-1} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left[ n \left( \frac{\partial p}{\partial n} \right)_T \right]^{-1}$
  - Fluctuaciones. La fórmula de Einstein relaciona las fluctuaciones de la energía con el  $c_V$  por lo tanto sólo cuando haya GDL internos habrá dependencia con la  $T$ . También otras derivadas de potenciales como la susceptibilidad están relacionada con propiedades microscópica de la estructura interna de las partículas del sistema.





## Estructura molecular, grados de libertad internos congelados y no congelados, rotación, vibración y excitaciones electrónicas: cálculo de $Z_{\text{in}}$

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

- momento principal de inercia,  $I_f$ , asociado con cada GDL  $f$  de rotación de la molécula;
- frecuencia característica,  $\nu_k$ , asociada con cada GDL  $k$  de vibración;
- energía de excitación,  $\Delta\epsilon_j$ , asociada con cada estado electrónico excitado  $j$ . Se estudian mediante espectroscopía o estudio teórico del  $c_V$ .
- puede haber otros como los que se dan en condiciones extremas como reacciones nucleares.

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

En 1<sup>a</sup> aprox., los parámetros característicos de estructura molecular son independientes entre sí,<sup>10</sup> luego los GDL correspondientes también, y se tiene:<sup>11</sup>

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

de modo que pueden estudiarse sus efectos por separado.

---

<sup>10</sup>En general esto no es así pues una rotación afecta a los modos de vibración y a los estados excitados de la partícula sobre todo si ocurre con energía alta.

<sup>11</sup>Aun cuando las partículas interaccionen, se tiene  $\epsilon = \epsilon_{\text{tras}} + \phi + \epsilon_{\text{in}}$ , con  $\epsilon_{\text{in}}$  afectando a variables sin relación con las del CM, luego lo que se dice es válido siempre, es decir,  $Z_{\text{in}}$  siempre será un factor de la  $Z$  total, es decir,  $Z = Z_{\text{tras}} \cdot (Z_{1,\text{in}})^N$  o, al menos,  $Z = Z_{\text{tras}} \cdot Z_{\text{in}}$ .

Pero antes de estudiar separadamente estos efectos, veamos una...  
 Propiedad general de los GDL: Cada GDL está asociado a un espectro de niveles accesibles a la partícula cuando el GDL está activado. Separación entre niveles de energía consecutivos correspondientes a distintos procesos dinámicos asociados con los GDL internos depende de los parámetros mencionados ( $I_f, \nu_k, \Delta\epsilon_j$ ) y puede ocurrir, de acuerdo con el valor de la  $T$ . Sea  $kT$  que es una medida de la excitación térmica de la partícula:

$kT \ll$  separación : el mov. térmico no puede inducir las transiciones  $\implies$  la contribución a  $a_{\text{in}}(T)$  es una cte.  $\implies$  la contribución a  $c_{V,\text{in}}$  es cero. Se dice que el GDL está **congelado**.

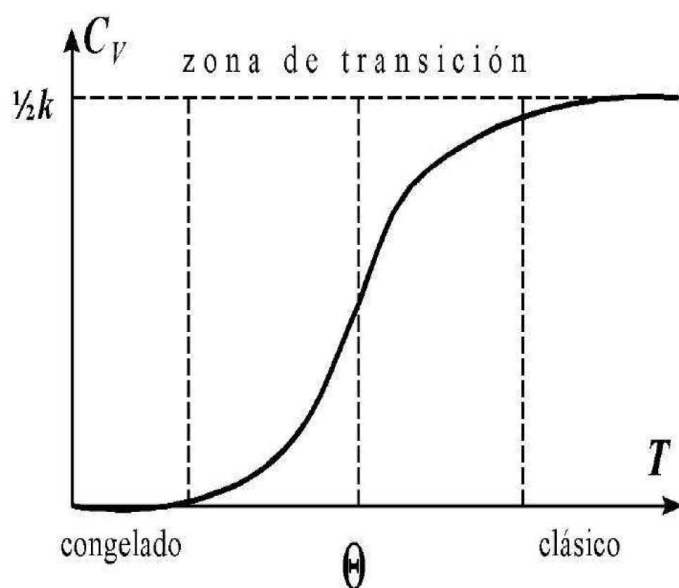
$kT \gg$  separación : la energía correspondiente puede tratarse como continua, y este GDL se comporta **clásicamente**.

Para caracterizar más cuantitativamente una situación intermedia entre estos dos casos extremos, puede definirse una  $T$  característica,  $\Theta$ , asociada con cada GDL tal que

$$k\Theta = \text{separación típica entre niveles}$$

$$\Theta = \text{separación} / k$$

localiza una zona de transición en el diagrama:



Ésta es la forma de la contribución típica de un GDL a  $C_V(T)$ . Puesto que  $\Theta$  suele ser muy distinta para GDL diferentes, la forma  $C_V(T)$  resultante de la superposición de las contribuciones de todos los GDL puede ser muy complicada.

### Excitación electrónica:

Para tener en cuenta este efecto, resolver ec. Schrodinger para electrones en presencia núcleo positivo (y/o hacer espectroscopía), lo que dá conjunto de estados electrónicos  $\{\epsilon_j\}$ , que conduce para cada átomo o molécula:<sup>12</sup>

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

En la práctica, los estados excitados suelen estar tan separados del fundamental que son necesarias  $T$ s de miles de  $^{\circ}\text{K}$  (o más) para que esas transiciones sean probables.<sup>13</sup> De hecho, es

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

luego este GDL está congelado a  $T$ s ordinarias y puede olvidarse.<sup>14</sup>

---

<sup>12</sup>En condiciones extremas de  $T$  y  $P$ , como en algunos sistemas astrofísicos (estrellas interiores o de neutrones, etc) es necesario contar con reacciones nucleares, transformaciones de partículas elementales, etc. No consideramos aquí estas complicaciones; ver ej., R.L. Bowers, J.A. Campbell & R.L. Zimmerman, *Phys. Rev. D* **7**, 2289 (1973).

<sup>13</sup>Esta separación es, al menos, un orden de magnitud mayor que la que  $\exists$  entre niveles de rotación y vibración, aunque hay alguna excepción (ej., si el estado fundamental es un multiplete como en el NO).

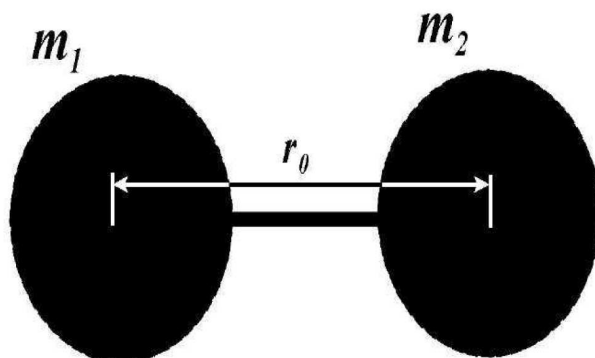
<sup>14</sup>Más precisamente, sólo la degeneración  $\Omega_0$  del estado fundamental contribuye:

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

tomando el estado fundamental como cero de energía; ejemplo  $Cl$  en Andrews p.118.

### Rotación:

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



La ec. Schrodinger correspondiente al hamiltoniano de rotación  $\hat{H} = \frac{\hat{L}^2}{2I}$  tiene valores propios

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

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

En este caso,

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

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

Conviene distinguir dos casos:<sup>15</sup>

- moléculas heteronucleares (átomos diferentes): Se tiene

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) \exp \left[ -\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} j(j+1) \right]. \quad (7)$$

<sup>15</sup>Sólo considero aquí *moléculas lineales* (lo que incluye todas las diatómicas), en las que las posiciones medias de todos los átomos caen en la misma recta. Entonces, pueden ser **simétricas** respecto del CM ( $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{HC}=\text{CH}$ ) o **asimétricas** ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ).

Esta suma no es fácil de calcular en general, pero puede aproximarse:

- Puesto que  $\Theta_{\text{rot}}$  es muy pequeña (es decir, la separación típica entre niveles es pequeña comparada con  $kT$ ), puede a veces aproximarse la suma por una integral:

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

haciendo  $\begin{cases} y = j(j + 1) \\ dy = (2j + 1) dj \end{cases}$

$$= \int_0^{\infty} dy \exp \left[ -\frac{\Theta_{\text{rot}}}{T} y \right] = \frac{T}{\Theta_{\text{rot}}}, \quad T \gg \Theta_{\text{rot}} \quad (8)$$

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

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

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

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

cuyo 1<sup>er</sup> término. coincide con la aprox. clásica (8).

De aquí se tiene para el  $c_V$  :

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

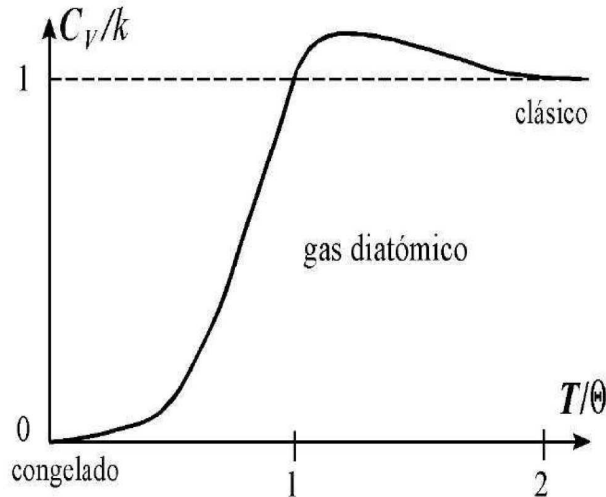
- En el otro límite,  $T \ll \Theta_{\text{rot}}$ , es suficiente considerar los 1<sup>os</sup> términos. en (7):

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

y se tiene (de los dos 1<sup>os</sup> tnos):

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

que tiene el comportamiento:



donde la tendencia exponencial hacia cero para  $T \rightarrow 0$  responde al hecho de que el GDL tiende a “congelarse” a bajas  $T$ s, como discutimos.

- moléculas homonucleares (átomos idénticos):
  - Tratamiento trivial consiste en notar que son indistinguibles orientaciones de la molécula que difieran en  $\pi$ , de

modo que  $Z$  ha de dividirse por 2.

En consecuencia, puede introducirse n<sup>o</sup> de simetría  $\sigma$  ( $\sigma = 1$  para heteronucleares y  $\sigma = 2$  para homonucleares) y tenemos

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

Se sigue que:

$$a_{\text{rot}} = -kT \ln Z_{\text{rot}}^{\text{cl}} = -kT \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right)$$

$$\begin{aligned} s_{\text{rot}} &= -\frac{\partial a_{\text{rot}}}{\partial T} = k \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) + kT \frac{1/\sigma \Theta_{\text{rot}}}{T/\sigma \Theta_{\text{rot}}} \\ &= k \ln \left( \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} \right) + k \end{aligned}$$

$$u_{\text{rot}} = a_{\text{rot}} + Ts_{\text{rot}} = kT$$

$$c_{V,\text{rot}} = \frac{\partial u_{\text{rot}}}{\partial T} = k.$$

Es decir, en esta aproximación clásica ( $T \gg \Theta_{\text{rot}}$ ),  $c_V$  tiene el valor que predice el T. de equipartición,  $2 \times \frac{1}{2}k$  (el  $H$  clásico para las alteras tiene dos tnos. cuadráticos, si gira entorno al eje  $z$ , pues la componente  $x$  y la  $y$  del momento angular). Por otra parte,  $\sigma$  no afecta a  $c_V$ , de modo q no se manifiesta diferencia alguna entre moléculas lineales (simétricas o antisimétricas) en esta aproximación.

- Pero a  $T$ s bajas, no todas las orientaciones son posibles, se acoplan los estados rotacional y nuclear, luego hay que tener en cuenta el carácter fermiónico o bosónico de las partículas, y el tratamiento de las homonucleares o simétricas no es tan sencillo (Ver Pathria).

## Vibración:

El movimiento de vibración en moléculas poliatómicas,

si las amplitudes suficientemente pequeñas como para despreciar contribución de términos anarmónicos,

se puede describir como superposición de  $\eta$  osciladores armónicos independientes con frecuencias características  $\nu_i$ .<sup>16</sup> cuyo hamiltoniano es

$$H = \sum_{i=1}^{\eta} \left\{ \frac{1}{2} m \dot{q}_i^2 + \frac{1}{2} m \omega_i^2 q_i^2 \right\}$$

con  $\omega_i = 2\pi\nu_i$  y  $q_i$  es el modo normal de vibración.

En consecuencia,

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

de donde

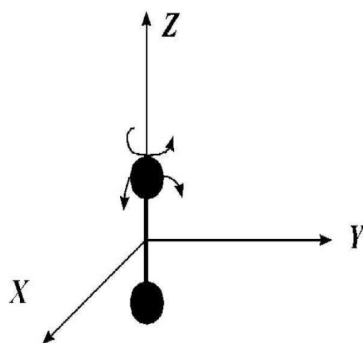
$$Z_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{\eta} Z_i, \quad a_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{\eta} a_i$$

---

<sup>16</sup>Notemos: Si  $n =$  número de átomos en molécula, se tiene:

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

En efecto, una molécula lineal:



puede girar en planos  $(z, y)$  y  $(x, z)$  y alrededor del eje  $z$ .

Pero esta última rotación no altera posición de los  $n$  átomos (sólo involucra mov. electrones en átomos, o rotaciones del núcleo sobre sí mismo, q se tratan adecuadamente al estudiar los estados electrónicos y los espines nucleares).

$\implies$  sólo se necesitan 2 coord. (ángulos rotación en  $x$  e  $y$ ) para orientar molécula lineal: de las  $3n$  coordenadas, 3 se refieren al CM y 2 a rotaciones (3 si la molécula no es lineal), quedando  $3n - 5$  (ó  $3n - 6$ ) para vibraciones.



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

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

donde  $\mathcal{E}$  es *función de Einstein* ( $\mathcal{E}(x) = \frac{xe^x}{(x-1)^2}$ ), tal que  $c_{V,i} \rightarrow 2 \times \frac{1}{2}k$  para  $T \rightarrow \infty$ , como se corresponde con el hecho de que el hamiltoniano clásico de osc. tiene 2 términos cuadráticos.

Algunos valores ilustrativos de  $\Theta$  en  $^\circ\text{K}$ :

molécula	$\Theta_{\text{rot}}$	$\Theta_{\text{vib}}$	
H <sub>2</sub>	85'4	6210	
D <sub>2</sub>	42'7	4300	
Cl H	15'2	4140	
N <sub>2</sub>	2'86	3340	
CO	2'77	3070	
CO <sub>2</sub>	.....	$\left\{ \begin{array}{l} 962 (\times 2) \\ 1900 \\ 3400 \end{array} \right.$	$\implies$ 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, de unos pocos parámetros (obtenibles con espectroscopía, ej.), pueden predecirse con detalle propiedades macroscópicas asociadas con estructura molecular. Predicciones acordes con la observación pero hay correcciones. Las posibles causas discrepancias:

- limitación a aproximación armónica. La naturaleza anarmónica del potencial del enlace entre átomos causará distorsiones a  $T$ s altas.
- suponemos  $I$  constante, pero
  - rotaciones tienden a aumentar  $r_0$ ,

- $I$  ha de ser promedio sobre período vibración pero, si hay anarmonicidades,  $r_0$  crece con energía de vibración.

En cualquier caso, pueden incluirse efectos anarmónicos con relativa sencillez.

## Sistemas ideales en la macrocanónica.

Vemos ahora una sencilla y curiosa aplicación de la colectividad macrocanónica a sistemas ideales.<sup>17</sup>

### Modelo ideal de gas:

- $N$  partículas idénticas, indistinguibles, que no interactúan entre sí.
- Su función de partición es (ya lo hemos visto):

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

- $N!$  es consecuencia de que las partículas sean indistinguibles, y
  - $Z_1$  es la función de partición de una de las partículas
- Si son indistinguibles, no localizadas (de otro modo, podrían distinguirse por localización) y pueden estar en cualquier lugar del recipiente de volumen  $V$ , luego (la función de partición se refiere a configuraciones posibles) lógico suponer  $Z_1 \propto V$  :

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

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

- Se sigue la función de partición macrocanónica:

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

- Se sigue:

$$P = \frac{kT}{V} \ln \Xi = zkT f(T) \quad (9)$$

$$N = z \frac{\partial}{\partial z} \ln \Xi = zV f(T) \quad (10)$$

---

<sup>17</sup>Pathria p.104–108.

- y, combinando:

$$PV = NkT$$

es decir, **ecuación de estado es independiente de forma de  $f(T)$** , y concepto de *gas ideal* es muy general (ya lo obtuvimos este resultado también en la microcanónica)

- De pasada, notamos otras propiedades de este modelo:

- Notando  $U = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \Xi$  y  $\partial/\partial\beta = -kT^2\partial/\partial T$ , y eliminando luego  $z$  con (10), se tiene:

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

de donde

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

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

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

$$U = \alpha(NkT), \quad C_V = \alpha(Nk).$$

- También

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

es decir, la  $P$  es proporcional a la densidad de energía, con cte. de proporcionalidad  $1/\alpha$ , lo que es bien conocido para el gas ideal no-relativista con  $\alpha = 3/2$  y para el gas relativista extremo con  $\alpha = 3$ .

### Modelo ideal de sólido:

- $N$  partículas iguales, pero localizadas y por lo tanto distinguibles (desaparece el  $1/N!$ ), e independientes.<sup>18</sup>

<sup>18</sup>Este modelo sólo contiene parte de características básicas de sólidos, lo que se requiere en la presente aplicación; en lecciones que siguen se inicia un estudio sistemático de éstos.

- La función de partición es

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

donde ahora  $Z_1$  ha de ser independiente de  $V$  (al estar localizadas las partículas no pueden moverse por todo el volumen) y escribimos:<sup>19</sup>

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

- La función de partición macrocanónica es:

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

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

- Tenemos:

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

y, despejando  $z$ :

$$z\varphi(T) = \frac{N}{N+1} \simeq \frac{N-1}{N} = 1 - \frac{1}{N} \quad (\iff N^2 \simeq N^2 - 1)$$

---

<sup>19</sup>**Problema:** Comprueben cómo se obtienen los resultados para un sistema de osciladores cuánticos en una dimensión si se hace aquí:

$$\varphi(T) = \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]^{-1},$$

y que se sigue el correspondiente resultado clásico haciendo:

$$\varphi(T) = \frac{kT}{\hbar\omega}.$$

Discutan este hecho.

luego

$$1 - z\varphi(T) \simeq \frac{1}{N}$$

y

$$z \simeq \frac{1}{\varphi} \left(1 - \frac{1}{N}\right) \simeq \frac{1}{\varphi}. \quad (11)$$

Como aplicación de esto, estudiamos ahora el problema del equilibrio entre un sólido y su vapor.<sup>20</sup>

### Equilibrio vapor–sólido:

- Sea sistema de  $N$  partículas en una vasija de volumen  $V$ ; hay un componente único que puede presentarse en fases sólido y vapor, en equilibrio a  $T$ .
- Las fases libremente intercambian partículas y hemos de exigir igualdad de sus fugacidades (condición de equilibrio material).

---

<sup>20</sup>También se sigue otra información con facilidad. Por ejemplo:

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

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

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

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

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

En la misma aproximación,

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

Remito al problema antes enunciado para osciladores cuánticos en una dimensión.

- Para el vapor, de (10):

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

- Para el sólido, de (11):

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

Luego, igualando:

$$\frac{N_{\text{vapor}}}{V_{\text{vapor}}} = \frac{f(T)}{\varphi(T)}. \quad (12)$$

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

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

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

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

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

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

la condición anterior puede expresarse:<sup>21</sup>

$$T \leq T_{\text{trans.}} \text{ (coexistencia de fases).}$$

Hemos llegado a una sencilla (y familiar) caracterización del cambio de fase vapor  $\rightarrow$  sólido: una vez q estén presentes las dos fases (es decir, se verifique la condición anterior), el número  $N_{\text{vapor}}$  tendrá un valor determinado por (12) y el resto de las partículas,  $N - N_{\text{vapor}}$ , constituye la fase sólida.

---

<sup>21</sup>Si, como veremos con los teoremas de Yang-Lee,  $f(T)$  y  $\varphi(T)$  cumplen ciertas condiciones matemáticas que sólo pueden demostrarse en presencia de interacciones.

