

Ensamble canónico : Gas diatómico (Balian)

gas diatómico : rotadores rígidos 2 átomos puntuales a distancia fija

T ambiente : grados de libertad electrónicos y de vibración no excitados

grados de libertad *traslacionales* : partícula cuántica en una caja (3D) de lado a

$$\rightarrow \varepsilon_{k,\ell,m} = \frac{h^2}{8ma^2}(k^2 + \ell^2 + m^2) \quad (k, \ell, m \in \mathbb{N})$$

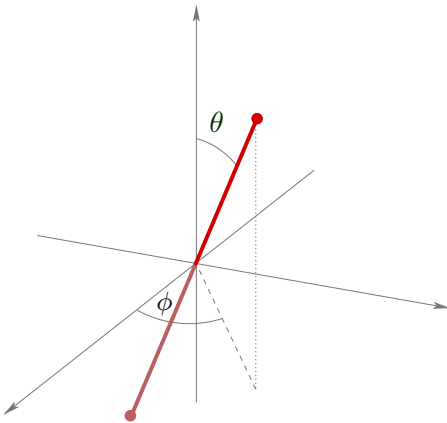
masa atómica $\sim 10^{-23}$ g , $a = 1$ cm $\rightarrow$ $(\Delta\varepsilon)_{\text{contiguos}}$ para $T \simeq 10^{-14}$ K

$\hookrightarrow$ a T_{amb} puede calcularse clásicamente

energía cinética de un rotador clásico

$$K = \frac{p_\theta^2}{2I} + \frac{p_\phi^2}{2I \sin^2 \theta} \quad (\text{momento de inercia } I)$$

$$\text{masas } m_1 \text{ y } m_2 \text{ separadas } r_o \rightarrow I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_o^2$$



Ensamble canónico : Gas diatómico

rotador cuántico :

$$\epsilon_j = \frac{\hbar^2}{2I} j(j+1) \quad \rightarrow \quad \text{degeneración } g_j = 2j+1$$

temperatura rotacional $\Theta \equiv \hbar^2/(2Ik)$

$$\hookrightarrow \quad \text{función partición por molécula} \quad Z_1 = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta/T}$$

$\rightarrow$ si $T \gg \Theta$, $x = j(j+1)\Theta/T$ se vuelve continua :

$$Z_1 \approx \frac{T}{\Theta} \int_0^{\infty} dx e^{-x} = \frac{T}{\Theta} \quad (\text{ejercicio})$$

$\rightarrow$ si $T \ll \Theta$

$$Z_1 \approx 1 + 3e^{-2\Theta/T} + 5e^{-6\Theta/T} + \dots \quad (\text{sobra})$$

$$\text{energía media por molécula} \quad \bar{\epsilon} = -\frac{\partial(\ln Z_1)}{\partial\beta}$$

(ejercicio)

$\hookrightarrow$

$$\cdot \quad T \gg \Theta : \quad \bar{\epsilon} = kT$$

$$\cdot \quad T \ll \Theta : \quad \bar{\epsilon} = k\Theta \left[6e^{-2\Theta/T} - 18e^{-4\Theta/T} + \dots \right]$$

Ensamble canónico : Gas diatómico

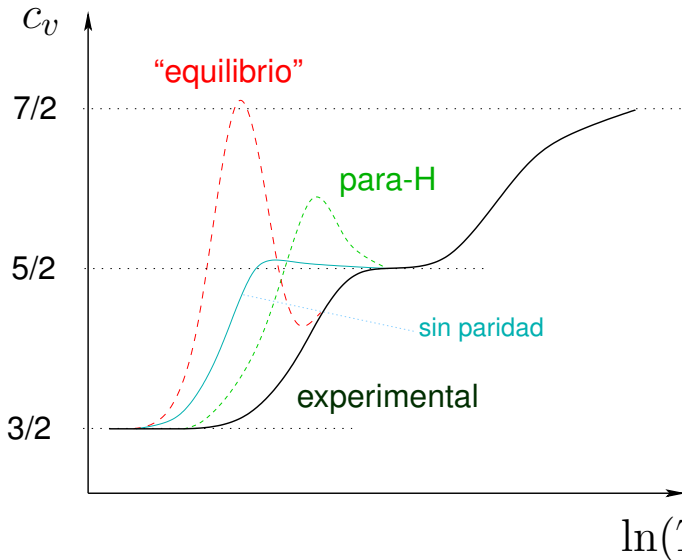
$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial(\ln Z_1)}{\partial\beta} \rightarrow \begin{aligned} & \cdot T \gg \Theta : \bar{\epsilon} = kT \\ & \cdot T \ll \Theta : \bar{\epsilon} = k\Theta \left[6e^{-2\Theta/T} - 18e^{-4\Theta/T} + \dots \right] \end{aligned}$$

↪ calores específicos ...

(ejercicio)

$$\cdot T \gg \Theta : c_v = k$$

$$\cdot T \ll \Theta : c_v = k \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \left[12e^{-2\Theta/T} - 72e^{-4\Theta/T} + \dots \right]$$



H₂ : valores **predichos** sobreestiman mucho

los datos experimentales

(no faltaron buenas vibras)

✗ espín 1/2 de los núcleos ...

Moléculas diatómicas: hidrógeno

núcleos de hidrógeno : **espín** $1/2$

$\hookrightarrow$ espín total σ de las moléculas : 0 (núcleos antiparalelos) o 1 (paralelos)

para-estado ($\sigma = 0$) $\rightarrow$ degeneración $2\sigma + 1 = 1$

orto-estado ($\sigma = 1$) $\rightarrow$ degeneración **3**

átomos distintos : degeneración **no** influye en la energía , independiente de σ

$$\hookrightarrow Z_1 \times (2s_1 + 1)(2s_2 + 1) \quad (= 4 \text{ en nuestro caso})$$

átomos idénticos : función de onda conjunta antisimétrica (intercambio de núcleos)

postulado de simetrización

ψ de vibración y electrónica **simétricas** en el estado base (no están excitadas)

¿ χ de espín ?

Moléculas diatómicas: hidrógeno

¿ χ de espín ?

para-estado (singlete) : χ antisimétrica orto-estado (triplete) : χ simétrica

función de onda *rotacional* (autoestados de $\hat{J}^2$: $Y_{jm}(\theta, \phi)$)

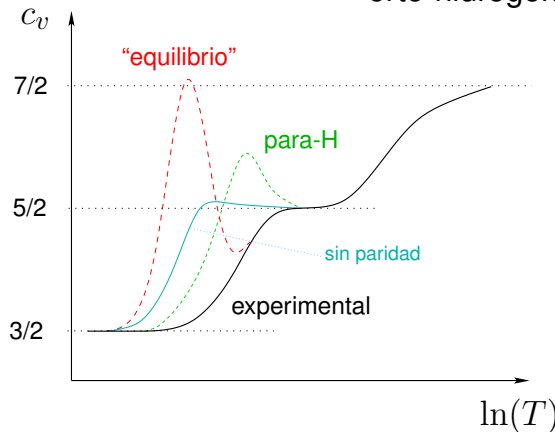
$\hookrightarrow$ simétrica o antisimétrica según j par o impar

ante inversiones , $Y_{jm}(\pi - \theta, \phi + \pi) = (-1)^j Y_{jm}(\theta, \phi)$

para-hidrógeno ($\sigma = 0$): $j = 0, 2, 4, \dots$ degeneración 1

orto-hidrógeno ($\sigma = 1$): $j = 1, 3, 5, \dots$ degeneración 3

Ψ antisimétrica $\rightarrow$



$$\hookrightarrow Z_1 = Z_{\text{para}} + 3 Z_{\text{orto}}$$

predicción para c_v (**equilibrio**) sigue floja

Moléculas diatómicas: hidrógeno

razón de moléculas en ambos estados

$$r = \frac{N_{\text{orto}}}{N_{\text{para}}} = \frac{3 \sum_{j \text{ impar}} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta/T}}{1 \sum_{j \text{ par}} (2j+1) e^{-j(j+1)\Theta/T}}$$

equilibrio termodinámico : para $T \rightarrow 0$, $r \rightarrow 0$ para $T \gg \Theta$, $r = 3$

sumatorias $\rightarrow$ integrales

$$\text{a } T_{\text{amb}}, r = 3 : T_{\text{amb}} \simeq 4\Theta = 4 \times 85 \text{ K}$$

disminuye T , r debería bajar ... **pero no**

inversión de espines (transición entre estados orto y para) : probabilidad **sumamente baja**

$\hookrightarrow$ determinaciones experimentales *fuera del equilibrio*, con $r = 3$

$\rightarrow$ mezcla de gases independientes : $c_v = c_v^{\text{para}} + c_v^{\text{orto}}$



ahora sí, concuerda con experimento

Acoplamiento mecánico con el exterior

sistema en contacto con baño térmico y también bajo un **campo Y constante**

(variable intensiva asociada al trabajo externo $Y dX$)

→ otro vínculo al maximizar S : $\langle X \rangle$ constante

- ▷ gas a P constante : volumen $\langle V \rangle$ del recipiente
- ▷ sustancia **magnética** a **inducción externa B** constante : **M magnetización total**
dieléctrica campo eléctrico E polarización eléctrica $\mathcal{P}$
- ▷ cadena (molecular) a tensión constante : longitud media $\langle L \rangle$

↪ sistema magnético con B externo

Acoplamiento mecánico con el exterior

→ **sistema magnético con B externo**

núcleos interactúan entre ellos + acoplamiento con el campo externo : **modelo de Ising**

$$H' = - \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - \mu_B B \sum_j \sigma_j \quad B = B \hat{z}$$

σ_i : autovalores de S_z (individuales)

μ_B : momento magnético *asociado* a cada núcleo

$$Z = \sum e^{-\beta H'} \quad \rightarrow \quad G = -kT \ln Z \quad \text{energía libre de Gibbs}$$

¿por qué Gibbs y no Helmholtz?

al maximizar S , además de la normalización y de $U = \langle H \rangle$

agregamos el vínculo $M = \mu_B \sum \langle \sigma_i \rangle = N \mu_B \langle \sigma_i \rangle$

... variacional ...

(ejercicio)

$$-kT \ln Z = U - TS - BM$$

Acoplamiento con el exterior: sistemas magnéticos

$$-kT \ln Z = U - TS - BM \quad \rightarrow \quad \text{energía libre de Gibbs}$$

OJO : es necesario distinguir $U \equiv \langle H \rangle$ de $\langle H' \rangle$

en H' B constante : las configuraciones $\{\sigma_j\}$ **no** modifican el valor de B

$$\langle H' \rangle = \left\langle - \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \right\rangle - B \left\langle \mu_B \sum_j \sigma_j \right\rangle = U - BM \quad \text{entalpía magnética}$$

(acoplamiento)

$$\rightarrow \quad H = - \sum_{ij} J_{ij} \sigma_i \sigma_j \quad H' \text{ incluye las fuentes de } B$$

$$\hookrightarrow \quad M = - \left(\frac{\partial G}{\partial B} \right)_{T,N} \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{B,N}$$

espines no interactuantes : $J_{ij} = 0 \quad \rightarrow \quad U \equiv 0$

cuando $B = 0$ el sistema no almacena ninguna energía