

18. LA ESTADÍSTICA CLÁSICA Y LA EQUIPARTICIÓN DE LA ENERGÍA

En el Capítulo 17 mostramos que en el régimen clásico las velocidades de las moléculas de un gas perfecto en equilibrio térmico a la temperatura T cumplen con la distribución de Maxwell, y que cada grado de libertad traslacional de la molécula aporta una energía media igual a $\frac{1}{2}kT$, tal como predice el Teorema de Equipartición. Estos resultados, que encontramos en el contexto de la estadística del gas perfecto, tienen un ámbito de validez más general, pues se cumplen para todo sistema (sólido, líquido o gas) con tal que se lo pueda tratar clásicamente. En este Capítulo trataremos las aplicaciones de la Mecánica Estadística clásica a estos sistemas más generales. Por lo tanto vamos a suponer que nuestro sistema de N moléculas en equilibrio térmico se puede describir por medio de la Mecánica Clásica. Sabemos que para que esto sea posible se deben cumplir las dos condiciones que mencionamos en el Capítulo 17, esto es:

- que se puedan despreciar los efectos de interferencia cuántica que establecen correlaciones entre las partículas, y
- que la densidad de niveles sea muy grande, para que las sumas que aparecen en la función de partición se puedan reemplazar por integrales, o en otras palabras, para que la energía se pueda tratar como una variable continua.

Cuando se trata de los grados de libertad traslacionales el cumplimiento de la primera de estas condiciones garantiza el cumplimiento de la segunda, pero esto no es cierto para los grados de libertad internos de las moléculas¹. Veremos que la segunda condición limita muy severamente la aplicación de la estadística clásica a los movimientos internos, lo cual lleva a que el Teorema de Equipartición no predice correctamente las capacidades caloríficas de sólidos y gases. Este fracaso, que también se manifiesta cuando se intenta calcular la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro a partir del Teorema de Equipartición, es el síntoma de una falencia básica de la Física Clásica, y la solución de la crisis resultante se encuentra en la Teoría Cuántica. Mostraremos cómo llegó Planck al paso fundamental que dio origen a esa teoría: la cuantificación de la energía. Veremos luego que la Teoría Cuántica permite predecir satisfactoriamente las capacidades caloríficas de sólidos y gases.

Consideraciones generales

De acuerdo con la Mecánica Clásica, los microestados del sistema se especifican asignando las posiciones $\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ y las cantidades de movimiento $\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$ de las N moléculas. Estas $6N$ variables definen un punto en el *espacio de las fases* del sistema, que tiene $6N$ dimensiones. La energía E_r del microestado r es función de las posiciones y las cantidades de movimiento de las N moléculas, esto es $E_r = E(\mathbf{r}_1^{(r)}, \dots, \mathbf{r}_N^{(r)}, \mathbf{p}_1^{(r)}, \dots, \mathbf{p}_N^{(r)})$. En equilibrio térmico la probabilidad $P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N$ de encontrar que el sistema está en un microestado con \mathbf{r}_1 en el intervalo $(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_1 + d\mathbf{r}_1)$, ... , \mathbf{r}_N en el intervalo $(\mathbf{r}_N, \mathbf{r}_N + d\mathbf{r}_N)$, \mathbf{p}_1 en el intervalo $(\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_1 + d\mathbf{p}_1)$, ... y finalmente \mathbf{p}_N en el intervalo $(\mathbf{p}_N, \mathbf{p}_N + d\mathbf{p}_N)$, está dada por la distribución de Boltzmann

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N \sim e^{-\beta E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (18.1)$$

¹ Para que estas consideraciones no lleven a confusión al tratar la materia condensada, aclararemos que en el presente contexto cuando se estudia un cristal para calcular su capacidad calorífica, los movimientos de las moléculas del mismo se interpretan como *movimientos internos* de una única partícula (el cristal) sin grados de libertad traslacionales. Veremos que la segunda de las condiciones arriba mencionadas juega un rol importante en este caso.

La energía se divide en contribuciones independientes, porque la energía potencial \mathcal{V} depende sólo de las *posiciones* de las moléculas, mientras que la energía cinética \mathcal{T} depende sólo de sus cantidades de movimiento (o sus *velocidades*). Luego P se expresa como el producto de dos grupos de términos completamente independientes:

$$P(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{p}_N \propto e^{-\beta\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \times e^{-\beta\mathcal{T}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \quad (18.2)$$

Esto lleva a resultados de aplicación general, que *siempre y cuando se cumplan las leyes de la física clásica* valen para cualquier estado de la materia, tanto sólido como líquido o gaseoso.

Los términos de energía potencial suelen ser muy complicados, pues en un sistema de N moléculas cada una de ellas (en principio) interactúa con todas las demás. Luego a menos de introducir hipótesis demasiado simplificadoras, es difícil tratar los términos de energía potencial de sistemas de moléculas que interactúan como los líquidos, los sólidos y los gases densos. Por otra parte, incluso cuando las interacciones entre moléculas son fuertes, la energía cinética es *siempre* igual a la suma de las energías cinéticas individuales, cada una de las cuales depende de las componentes de la velocidad de una única partícula. Entonces el correspondiente factor de Boltzmann es *siempre* un producto de términos sencillos.

Generalidad de la distribución de Maxwell de la velocidad

Si no nos interesa la distribución espacial de las moléculas del sistema, podemos integrar la (18.2) sobre todo el volumen del mismo y resulta

$$P(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N) d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N \propto e^{-\beta\mathcal{T}(\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)} d\mathbf{p}_1 \dots d\mathbf{p}_N = \prod_i P(\mathbf{p}_i) d\mathbf{p}_i \quad (18.3)$$

donde $P(\mathbf{p})d\mathbf{p}$ es la probabilidad que la cantidad de movimiento de *una* molécula esté en el intervalo $(\mathbf{p}, \mathbf{p} + d\mathbf{p})$. Indicando con m la masa de la molécula podemos escribir

$$P(\mathbf{p})d\mathbf{p} \propto e^{-\beta \frac{\mathbf{p}^2}{2m}} d\mathbf{p} = e^{-\frac{mv^2}{2kT}} d\mathbf{v} = e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x e^{-\frac{mv_y^2}{2kT}} dv_y e^{-\frac{mv_z^2}{2kT}} dv_z \quad (18.4)$$

La probabilidad que la componente x de la velocidad de la molécula esté en el intervalo $(v_x, v_x + dv_x)$ es entonces

$$P(v_x)dv_x = A e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (18.5)$$

donde la constante A se determina pidiendo que la probabilidad que v_x esté comprendida entre $-\infty$ y $+\infty$ sea igual a la unidad. Recordando que

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \quad (18.6)$$

se obtiene $A = (m/2\pi kT)^{1/2}$, de modo que la distribución de velocidad es

$$P(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} \quad (18.7)$$

como ya obtuvimos en el Capítulo 17 al estudiar el comportamiento del gas perfecto clásico.

Para $P(v_y)$ y $P(v_z)$ resultan expresiones análogas. Del mismo modo podemos calcular la distribución del módulo de la velocidad y se obtiene una expresión idéntica a la (17.75):

$$P(v)dv = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv \quad (18.8)$$

La (18.8) es la *distribución de Maxwell* de la magnitud de la velocidad. Análogamente volvemos a obtener las expresiones (17.77)-(17.80) para el valor más probable v_m , la magnitud media \bar{v} , el valor medio de v^2 y el valor medio cuadrático de v . Como dijimos en el Capítulo 17, a la temperatura ambiente estas velocidades características están comprendidas dentro de un orden de magnitud alrededor de 5×10^4 cm/s para todo elemento sólido, líquido o gas.

El valor medio \bar{T} de la energía cinética de una molécula es

$$\bar{T} = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT \quad (18.9)$$

como ya obtuvimos en el Capítulo 17 para el gas perfecto clásico.

La equipartición de la energía

Consideremos el factor de Boltzmann para una partícula de un sistema en equilibrio térmico. La energía E de la partícula se divide en energía cinética y potencial, que dependen de variables diferentes e independientes, y vimos que separando esas variables se pueden deducir algunos resultados útiles. Por ejemplo acabamos de mostrar que la energía cinética media de traslación de una molécula es $3kT/2$, por lo tanto si el sistema consta de N moléculas en equilibrio térmico a la temperatura T , la energía cinética media total de traslación es $3NkT/2$, y depende sólo de la temperatura. Veremos ahora que este resultado es un caso especial de un teorema más general, que es uno de los resultados más importantes de la física clásica.

Cabe señalar que todavía no tratamos todas las formas de energía de una molécula. Supondremos que no hay campos eléctricos ni magnéticos; si bien esto restringe algo nuestros resultados, éstos seguirán siendo de gran importancia. Hasta ahora la única energía que usamos en los cálculos es la energía cinética de traslación del centro de masa de la molécula, que se expresa como

$$T = T_x + T_y + T_z \quad , \quad T_x = \frac{1}{2} m v_x^2 \quad , \quad \text{etc.} \quad (18.10)$$

pero una molécula de tamaño finito puede tener también energía cinética de rotación, y si consta de más de un átomo puede tener energía cinética y potencial asociada con sus vibraciones internas². Del mismo modo, una molécula de la red cristalina de un sólido tiene energía cinética y potencial debido a las oscilaciones que realiza alrededor de su posición de equilibrio. El procedimiento riguroso para tratar estos casos parte de escribir el Hamiltoniano de la molécula, es decir la expresión de su energía en términos de oportunas coordenadas generalizadas y de los correspondientes impulsos canónicamente conjugados. Nosotros usaremos algunos resultados sin demostración, y usaremos velocidades en lugar de impulsos.

² En principio habría que considerar también la energía asociada con las excitaciones electrónicas, e incluso aquella asociada con las excitaciones nucleares. Sin embargo se puede ver que estos grados de libertad internos no juegan un rol significativo, puesto que las energías de los mismos son siempre mucho mayores que kT .

18. La estadística clásica y la equipartición de la energía

Consideremos primero las rotaciones. La energía de rotación de un rotor rígido se escribe

$$E_{rot} = T_{rot} = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2 + \frac{1}{2} I_3 \omega_3^2 \quad (18.11)$$

donde I_1, I_2, I_3 son los momentos principales de inercia y $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ son las componentes de la velocidad angular respecto de los correspondientes ejes principales (que son perpendiculares entre sí). Clásicamente cada componente de $\boldsymbol{\omega}$ puede tomar cualquier valor entre $-\infty$ y $+\infty$. Esta energía es puramente cinética, y no consideraremos energía potencial que dependa de la orientación del cuerpo. Luego si una molécula de un gas ideal se puede considerar como un rotor rígido, su energía está constituida por 6 términos: tres asociados a las traslaciones del centro de masa (de la forma $\frac{1}{2} m v_x^2$, etc.) y los otros tres (del tipo $\frac{1}{2} I_1 \omega_1^2$, etc.) asociados a las rotaciones. Consideremos ahora un oscilador armónico simple lineal: por ejemplo una partícula que oscila a lo largo de una línea alrededor de una posición de equilibrio, o un par de partículas que oscilan alrededor de su centro de masa. El estado del oscilador está especificado por la posición ξ y la velocidad $\dot{\xi}$. La energía de la oscilación tiene una parte cinética y una parte potencial:

$$E_{vib} = \frac{1}{2} m \dot{\xi}^2 + \frac{1}{2} \alpha \xi^2 \quad (18.12)$$

donde α indica la fuerza de restitución por unidad de desplazamiento. La expresión de la energía de una partícula que puede oscilar en tres dimensiones, como una molécula en la red de un cristal, tiene tres grupos de términos del tipo (18.12). Clásicamente tanto las velocidades como los desplazamientos pueden tomar todos los valores de $-\infty$ a $+\infty$.

Observemos que todos los términos que aparecen en las (18.10)-(18.12) son del tipo

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} a \lambda^2 \quad (18.13)$$

donde λ es una velocidad o una coordenada (generalizadas) y a es un parámetro que no depende de λ . Términos de esta clase se denominan *grados de libertad* en Mecánica Estadística³. Si existen f términos del tipo (18.13) se dice que la partícula tiene f grados de libertad. Debido a la similitud de la forma de estos términos, es obvio que las λ se distribuyen de la misma manera que las componentes v_x, v_y, v_z de la velocidad de traslación. Por lo tanto, la probabilidad que λ esté en el intervalo $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ es

$$P(\lambda) d\lambda = \left(\frac{a}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-\frac{a\lambda^2}{2kT}} d\lambda \quad (18.14)$$

y entonces

$$\overline{\lambda^2} = \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 P(\lambda) d\lambda = \left(\frac{a}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \lambda^2 e^{-\frac{a\lambda^2}{2kT}} d\lambda = \frac{kT}{a} \quad (18.15)$$

³ Es habitual en Mecánica Estadística utilizar la frase “número de grados de libertad” para indicar el número de términos de la forma (18.13) en la expresión de la *energía* de una partícula. Se debe notar que esta práctica está en conflicto con la definición más usual en la Mecánica, donde el número de grados de libertad se restringe al número de términos que aparecen en la expresión de la *energía cinética*.

En consecuencia

$$\bar{E} = \frac{1}{2} a \bar{\lambda}^2 = \frac{1}{2} kT \quad (18.16)$$

Podemos expresar este resultado del modo siguiente:

Teorema de la Equipartición de la Energía:

En el equilibrio térmico cada grado de libertad, o sea cada término cuadrático en la expresión de la energía (de traslación, rotación, vibración, etc.) de una partícula aporta $\frac{1}{2}kT$ a la energía media. Por lo tanto un sistema de N partículas cada una con f grados de libertad tiene una energía media por partícula de $\frac{1}{2}fkT$ y una energía media total dada por

$$\bar{E} = \frac{1}{2} fNkT \quad (18.17)$$

Este es el resultado *clásico*, y significa que en el equilibrio térmico *todo modo posible de movimiento está excitado*.

La equipartición y el problema de los calores específicos

No hay forma de medir la energía media de cada molécula en una masa de material. Por lo tanto la evidencia de la validez del Teorema de Equipartición y de la Mecánica Clásica sobre la cual se basa es indirecta, y proviene de las mediciones de calores específicos. Veremos que el Teorema de Equipartición no tiene validez universal, debido a que la Mecánica Clásica no describe correctamente las vibraciones y rotaciones moleculares y tiene que ser reemplazada por la Mecánica Cuántica. La imposibilidad de predecir el valor observado de los calores específicos de los gases a partir del Teorema de Equipartición fue uno de los primeros síntomas de las falencias de la Mecánica Clásica. Del punto de vista teórico la cantidad que se calcula más fácilmente es

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (18.18)$$

porque a volumen constante las energías de interacción entre partículas se mantienen constantes. De acuerdo con la (18.17) la capacidad calorífica molar a volumen constante del sistema es

$$\tilde{c}_v = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{2} fRT \right) = \frac{1}{2} fR \quad (18.19)$$

Este es el resultado que surge del Teorema de Equipartición. La cantidad que se mide más fácilmente es C_p , pues es más simple trabajar a presión constante. Afortunadamente hay una relación termodinámica general (ec. (7.74)) entre C_p y C_V :

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = p\tilde{v}T\alpha_p\alpha_V = \tilde{v}T\alpha_p^2 / K_T \quad (18.20)$$

que nos permite comparar la teoría con los experimentos. Para un gas perfecto la (18.20) se reduce a

$$\tilde{c}_p - \tilde{c}_v = R \quad (18.21)$$

Puesto que es difícil medir las capacidades caloríficas de un gas, lo que se suele hacer es medir su razón en el límite de bajas densidades (recordar la ec. (7.95)), donde su comportamiento es ideal. Se determina entonces el exponente adiabático

$$\gamma = \tilde{c}_p / \tilde{c}_V = (f + 2) / f \quad (18.22)$$

y usando (18.21) se calcula \tilde{c}_V como

$$\tilde{c}_V = \frac{R}{\gamma - 1} \quad (18.23)$$

La capacidad calorífica molar de sólidos cristalinos

Mencionaremos primero los resultados para los sólidos. Según la (18.19) la capacidad calorífica molar de un sólido que tiene en cada punto de la red cristalina un sólo tipo de átomo (o ion, o molécula rígida) que puede oscilar armónicamente en tres direcciones ($f = 6$) tiene para todas las temperaturas el valor

$$\tilde{c}_V = 3R \quad (18.24)$$

o sea unos $25 \text{ J grados}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Esto es lo que predice el Teorema de Equipartición. A la temperatura ambiente la ley (18.24) se cumple para muchos elementos sólidos; esa fórmula fue descubierta empíricamente a principios del siglo XIX, y se conoce como la *Ley de Dulong y Petit*⁴. A bajas temperaturas, sin embargo, el calor específico medido es inferior al valor predicho por (18.24). Recordemos también que la (18.24) está en contradicción con la Tercera Ley, según la cual para $T \rightarrow 0$ se debe tener $\tilde{c}_V \rightarrow 0$.

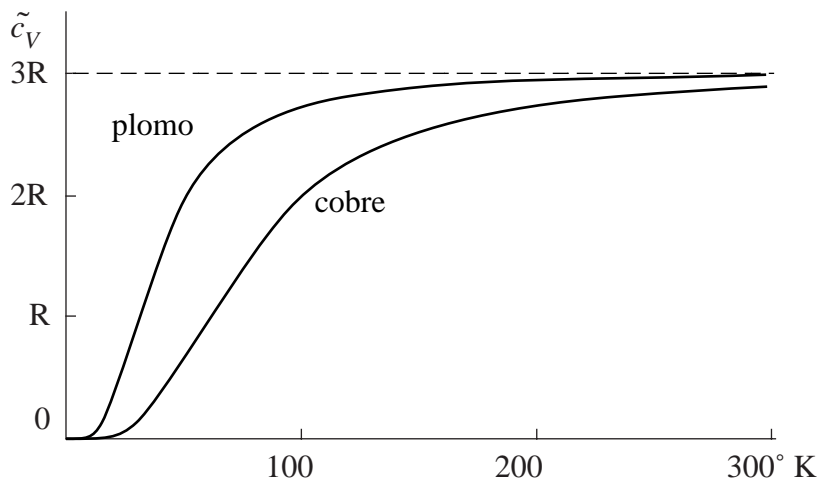


Fig. 18.1. Comportamiento de la capacidad calorífica molar de sólidos (a volumen constante) como función de la temperatura.

Las curvas experimentales tienen todas la misma forma (Fig. 18.1) y se pueden superponer cambiando las escalas de temperatura. Consideremos por ejemplo el cobre y el plomo. A altas tem-

⁴ Pierre-Louis Dulong y Alexis Thérèse Petit formularon esta ley en 1819. En su tiempo fue un resultado muy importante pues gracias a la misma se puede calcular el peso atómico de un elemento a partir del valor de su calor específico.

peraturas ambos tienen el calor específico molar $3R$ esperado. Pero ya a 300 °K el valor del cobre comienza a ser menor, a 150 °K cae rápidamente con la temperatura, y a 50 °K ya es muy pequeño. El comportamiento del plomo es similar pero la disminución de \tilde{c}_v ocurre a temperaturas más bajas. El diamante sigue el mismo tipo de curva, con la salvedad que \tilde{c}_v recién se aproxima a $3R$ para temperaturas cercanas a 2000 °K . En todos los casos el comportamiento a temperaturas bajas discrepa del que resulta de la equipartición, y concuerda con el que prevé la Tercera Ley. Para los sólidos se encuentra experimentalmente que cerca del cero absoluto

$$\tilde{c}_V = \alpha T^3 + \delta T \quad , \quad \alpha, \delta = \text{cte.} \quad (18.25)$$

El término cúbico se debe a las vibraciones de la red cristalina y para los aisladores eléctricos $\delta = 0$. Para los conductores eléctricos el término lineal representa el aporte de los electrones de conducción⁵ y domina para $T \rightarrow 0$.

La capacidad calorífica molar de los gases

Con los gases también se presentan discrepancias con lo que predice el Teorema de Equipartición. Puesto que los átomos tienen un tamaño finito, cada uno debe tener tres momentos principales de inercia. Luego, un átomo de un gas monoatómico tiene 6 grados de libertad (3 traslacionales y 3 rotacionales). De acuerdo con el Teorema de Equipartición, el gas debería tener $\tilde{c}_V = 3R$ y entonces $\gamma = \frac{4}{3} \approx 1.33$. Pero el helio, los otros gases raros, y el mercurio, que son todos monoatómicos, tienen valores de γ próximos a 1.67, de modo que $\tilde{c}_V = \frac{3}{2}R$. Todo ocurre como si los tres grados de libertad rotacionales no se excitaran.

El fracaso de la equipartición y la teoría cuántica

Hoy sabemos que el origen de los fracasos del Teorema de Equipartición es que para llegar al resultado crucial (18.16) se reemplazó la suma sobre los niveles de energía, que forman un conjunto discreto, por una integral. Esto es lícito sólo cuando la densidad de niveles es muy alta, condición que es fácil de cumplir para los niveles traslacionales de las moléculas de un gas, pero que muchas veces no se cumple para los niveles de energía de los estados de movimiento interno. En el caso de los sólidos la explicación de los valores pequeños de \tilde{c}_v a bajas temperaturas es que las frecuencias de vibración de átomos, moléculas e iones alrededor de sus posiciones de equilibrio son muy elevadas (cerca de 10^{12-13} Hz). Veremos en breve que según la Teoría Cuántica la energía de un oscilador de frecuencia ν puede tomar únicamente los valores discretos

$$nh\nu \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.26)$$

donde h es la constante de Planck⁶. Luego los niveles se caracterizan por el número cuántico n y la energía de oscilación sólo puede cambiar en cantidades discretas $\Delta E = h\nu$.

⁵ El cálculo de la contribución de los electrones al calor específico de un sólido conductor requiere emplear la estadística de Fermi-Dirac. El lector lo encontrará en el Capítulo 15 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*.

⁶ La Teoría Cuántica de la que hablamos es la Teoría Cuántica Antigua (ver el Capítulo 5 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*), hoy superada por la Mecánica Cuántica. Los niveles de energía de un oscilador armónico calculados a partir de la Mecánica Cuántica difieren de los que resultan de la (18.26) por un término adicional constante $h\nu/2$ (Capítulo 9 de *Introducción a la Mecánica Cuántica*). Pero esta diferencia es irrelevante para el cálculo de la capacidad calorífica. Para los cálculos de este Capítulo, la Teoría Cuántica Antigua es satisfactoria.

Recordando que $h \approx 6.62 \times 10^{-34} \text{ Js} \approx 4 \times 10^{-15} \text{ eVs}$ resulta $h\nu \approx 7 \times 10^{-22} \text{ J} = 0.004 \text{ eV}$ para frecuencias de 10^{12} Hz . A temperaturas muy bajas, esto es, cuando kT es pequeño respecto de $h\nu$, el factor $\exp(-h\nu/kT)$, que representa el cociente entre las probabilidades que el oscilador esté en el estado $n+1$ y que esté en el estado n es muy pequeño. En la práctica cuando $kT \ll 0.004 \text{ eV}$ (que equivalen⁷ a $\approx 46 \text{ °K}$) los osciladores sólo pueden vibrar en el estado más bajo ($n = 0$, también llamado *estado fundamental*). Por lo tanto la energía de oscilación no se puede modificar por un cambio de temperatura, por eso el calor específico es muy pequeño y se anula en el cero absoluto. En cambio a temperaturas más elevadas, digamos en este caso 400 °K , el hecho que los niveles de energía vibracionales sean discretos modifica muy poco la energía media de los osciladores y se cumple la ley clásica. En sustancias duras como el diamante, o en cristales iónicos, las frecuencias de vibración son unas 10 - 15 veces mayores y por ese motivo los calores específicos son muy bajos incluso a temperatura ambiente.

De modo semejante para explicar los calores específicos inesperadamente bajos de los gases a temperaturas ordinarias es preciso invocar que la energía de rotación de un cuerpo está cuantificada: únicamente puede tomar valores discretos y sólo puede cambiar en cantidades discretas. En el helio (monoatómico), los intervalos ΔE entre los niveles rotacionales son de unos 10 eV: esa es la mínima energía de rotación que puede tener un átomo de helio. Si la energía promedio es mucho menor que esa cantidad, es extremadamente improbable que pueda haber alguna rotación. Puesto que $kT \approx 0.026 \text{ eV}$ a la temperatura ambiente, es evidente que no habrá ninguna rotación de los átomos. En el mercurio (también monoatómico), los intervalos de energía entre los niveles rotacionales son dos órdenes de magnitud menores que los del helio, pero aún así a la temperatura ambiente la energía térmica no alcanza para excitar las rotaciones de una cantidad apreciable de átomos. Por lo tanto en ambos casos solamente están disponibles los tres grados de libertad traslacionales, y por eso la razón de los calores específicos es $5/3$. Estos son sólo algunos ejemplos. También hay discrepancias con la equipartición en el caso de los gases diatómicos, pero no vamos a entrar en detalles para no alargar esta exposición.

En general, entonces, la equipartición no se cumple para aquellas combinaciones de valores de la temperatura y del espaciado de los niveles de energía para las cuales $\Delta E \gg kT$. Viceversa, cuando $\Delta E \ll kT$, el correspondiente grado de libertad se puede excitar y aporta $\frac{1}{2}kT$ a la energía total.

Antes de ver como la cuantificación de la energía permite resolver las dificultades de la teoría de los calores específicos de sólidos y gases, conviene discutir la teoría de la radiación de cuerpo negro dado que fue a partir de esos estudios que se originó la Teoría Cuántica.

La teoría de Planck de la radiación de cuerpo negro

Antecedentes

El problema de la densidad de energía de la radiación de cuerpo negro, que ya mencionamos en el Capítulo 15, es del mismo carácter que los que acabamos de comentar en relación con las capacidades caloríficas, y el comportamiento real de la radiación tiene una explicación semejante. En efecto, cada uno de los modos de oscilación del campo electromagnético está cuantificado, y su energía sólo puede tomar valores *discretos* de acuerdo con la (18.26), múltiplos enteros del

⁷ Frecuentemente se suele expresar la temperatura en eV (electrón-Volts). La equivalencia es: $1 \text{ eV} = kT$ para $T = 11600 \text{ °K}$.

cuanto $h\nu$. Por lo tanto a una dada temperatura T y para frecuencias tales que $h\nu \gg kT$, el factor de Boltzmann $\exp(-h\nu/kT)$ es despreciable y las oscilaciones de esas frecuencias no se excitan. Por ese motivo la distribución espectral $u(\nu, T)$ tiende rápidamente a cero en el dominio de frecuencias altas. En cambio a frecuencias bajas (cuando $h\nu \ll kT$) la teoría clásica reproduce correctamente el comportamiento de $u(\nu, T)$, como veremos en breve.

Es interesante recordar de que manera Planck llegó a fines de 1900 a su famosa hipótesis, que dio origen a la Teoría Cuántica⁸. En esa época (ver Capítulo 15) se conocía la *Ley de Wien*, que se deduce a partir de argumentos puramente termodinámicos, y que establece que

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^3 g(c_2 \nu / T) \quad , \quad c_1, c_2 = \text{cte.} \quad (18.27)$$

donde g es una función desconocida. La (18.27) implica que el máximo de $u(\nu, T)$ ocurre para una frecuencia ν_m que es proporcional a la temperatura, esto es $\nu_m \sim T$. Por otra parte las mediciones de $u(\nu, T)$ que se conocían antes de 1900 cubrían solamente el rango de altas frecuencias situado a la derecha del máximo de $u(\nu, T)$ que se aprecia en la Fig. 18.2.

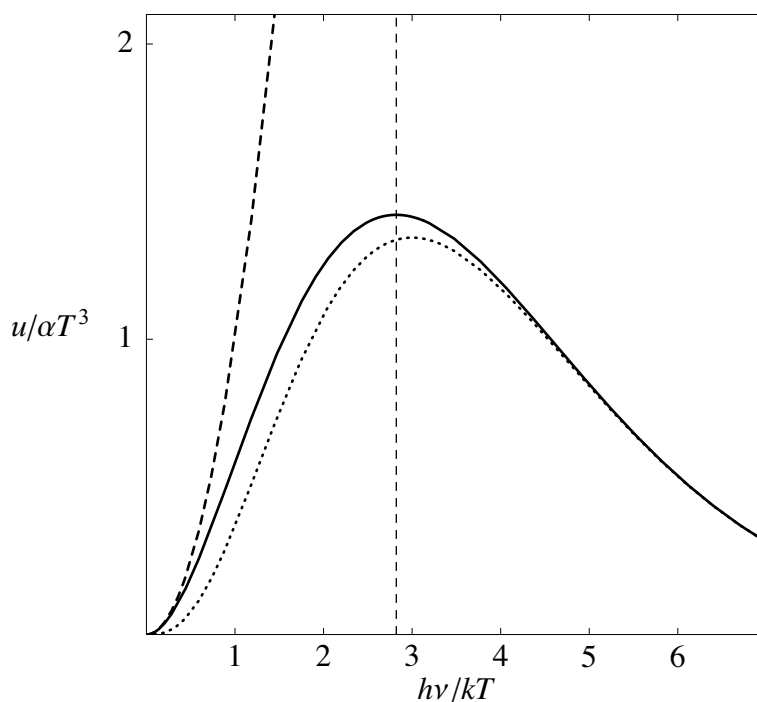


Fig. 18.2. Distribución espectral $u(\nu, T)$ de la radiación de cuerpo negro. Con la línea llena se indica el resultado experimental. La línea de puntos corresponde a la fórmula empírica (18.28) de Wien y la línea de trazos muestra el resultado (18.54) de Rayleigh-Jeans, que deriva del Teorema de Equipartición. La línea vertical indica la posición del máximo de $u(\nu, T)$, que ocurre para $h\nu/kT \approx 2.82$.

⁸ El lector notará que el desarrollo histórico de los conceptos que vamos a relatar ahora sigue un camino inverso al recorrimos en el Capítulo 17. Allí partimos de los conceptos cuánticos para llegar al límite clásico. Naturalmente Planck no podía proceder así en 1900, y tuvo que seguir el camino inverso para inferir las propiedades cuánticas que hacen falta para obtener la distribución espectral correcta.

En base a los resultados entonces conocidos Wien propuso en 1896 la fórmula empírica:

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^3 e^{-c_2 \nu / T} \quad , \quad c_1, c_2 = \text{cte.} \quad (18.28)$$

que tiene la forma (18.27) y por lo tanto cumple la Ley de Wien, y con elecciones adecuadas de las constantes permite un buen ajuste de las mediciones en el rango de las altas frecuencias, las únicas disponibles hasta ese momento.

La teoría de Planck

En 1900 Otto Lummer y Ernst Pringsheim, y también Heinrich Rubens y Ferdinand Kurlbaum llevaron a cabo mediciones muy precisas en un rango de frecuencias bajas que hasta entonces no de había estudiado y encontraron que la fórmula (18.28) está en desacuerdo con los resultados, los cuales mostraron en cambio que para frecuencias muy bajas se tiene que

$$u(\nu, T) \sim \nu^2 T \quad (18.29)$$

Al conocer estos resultados⁹ Planck propuso una fórmula que interpolara entre (18.28) y (18.29). Dicha fórmula es la siguiente:

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} d\nu \quad (18.30)$$

y es la célebre *distribución de Planck*. Ajustando la (18.30) a la distribución espectral observada, Planck determinó el valor de h (denominada *constante de Planck*) como 6.55×10^{-27} erg s, un valor muy cercano al actual¹⁰, con el cual obtuvo un perfecto acuerdo con las mediciones. No conforme con esto procuró comprender porqué la (18.30) concuerda tan bien con los resultados experimentales y con ese fin procuró darle una base teórica. Describiremos los pasos que siguió. *El paso electromagnético*. Sea V el volumen de la cavidad. En primer lugar, recordando que $uV = \bar{E}(\nu) = N(\nu)\bar{\epsilon}_\nu$, donde $N(\nu) = 8\pi\nu^2 V / c^3$ es el número de modos de frecuencia ν que se calcula más adelante (ec. (18.52)), escribió la (18.30) en términos de la energía media $\bar{\epsilon}_\nu$ de las oscilaciones de frecuencia ν como

$$u(\nu, T) d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \bar{\epsilon}_\nu d\nu \quad (18.31)$$

donde de acuerdo con (18.30) se tiene que

$$\bar{\epsilon}_\nu = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.32)$$

A continuación Planck usó una relación del electromagnetismo que establece que la energía E de una carga que oscila con la frecuencia ν y está en equilibrio con radiación cuya densidad de energía es $u(\nu, T)$ es

⁹ El lector puede notar que (18.29) es el resultado de la teoría de Rayleigh-Jeans, que fue publicada recién en 1905, después de los hechos que estamos relatando. Por lo tanto Planck no conocía el resultado clásico (18.48).

¹⁰ El valor actual de h es $6.6260755 \times 10^{-27}$ erg s.

18. La estadística clásica y la equipartición de la energía

$$E = E(\nu, T) = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} u(\nu, T) \quad (18.33)$$

Comparando (18.31) con (18.33) identificó $\bar{\varepsilon}_\nu$ con la energía media E de un oscilador de frecuencia ν de la pared de la cavidad que está en equilibrio con la radiación, esto es

$$E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.34)$$

De lo anterior concluyó que para conocer $u(\nu, T)$ es suficiente determinar E .

El paso termodinámico. Para eso usó la relación (ec. (16.5)) $(\partial S / \partial E)_{V, N} = 1/T$ que se obtiene del ensemble microcanónico y que vincula la entropía con la energía. Escribió T en función de E despejando de la (18.34) y obtuvo

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T} = \frac{k}{h\nu} \left[\ln\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \ln \frac{E}{h\nu} \right] \quad (18.35)$$

Integrando la (18.35) resulta

$$\begin{aligned} S &= \frac{k}{h\nu} \int \left[\ln\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \ln \frac{E}{h\nu} \right] dE \\ &= k \left[\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) \ln\left(1 + \frac{E}{h\nu}\right) - \frac{E}{h\nu} \ln \frac{E}{h\nu} \right] \end{aligned} \quad (18.36)$$

El paso estadístico. Luego consideró un sistema formado por un número N muy grande de osciladores, todos de la frecuencia ν , en equilibrio con la radiación de dicha frecuencia. La energía de ese sistema es entonces $E_N = NE$ y la entropía vale $S_N = NS$. A continuación usó la relación fundamental de Boltzmann (16.1) para relacionar S_N con el peso estadístico Ω_N del macroestado de energía E_N . Para calcular Ω_N imaginó que la energía total del sistema se forma a partir de un número P grande, pero *finito* de *cuantos* o parcelas de energía, cada uno de energía ε , de modo que $E_N = P\varepsilon$. El número de microestados es entonces igual al número de modos de repartir los P cuantos (indistinguibles) entre los N osciladores (distinguibles), esto es¹¹

$$\Omega_N = \frac{(P + N - 1)!}{P!(N - 1)!} \cong \frac{(P + N - 1)^{P+N-1}}{P^P(N - 1)^{N-1}} \quad (18.37)$$

donde la última igualdad resulta de aplicar la fórmula de Stirling $r! \cong r^r$ que vale para $r \gg 1$.

Usando el valor (18.37) de Ω_N calculó nuevamente $S = N^{-1}S_N = N^{-1}k \ln \Omega_N$ y obtuvo

¹¹ Para contar el número de microestados indiquemos con el símbolo \bullet cada uno de los P cuantos y separemos con el símbolo $|$ los cuantos que le han tocado a un oscilador de los que le han tocado al siguiente. Hay $N - 1$ separadores. Una forma de repartir los cuantos se representa entonces mediante una secuencia del tipo $|\bullet\bullet|\bullet|\bullet\bullet| \dots$ etc.. Esto es: el primer oscilador no tiene ningún cuanto, el segundo tiene dos, el tercero tiene uno, el cuarto ninguno, el quinto tiene dos, y así sucesivamente. Todas las reparticiones diferentes se obtienen entonces permutando de todas las maneras posibles los $P + N - 1$ símbolos, y recordando que las permutaciones de los \bullet entre sí y de los $|$ entre sí no dan una secuencia diferente. Se obtiene entonces la (18.37).

$$S = k \left[\left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{\varepsilon} \right) - \frac{E}{\varepsilon} \ln \frac{E}{\varepsilon} \right] \quad (18.38)$$

Puesto que S es función solamente de E y ν , comparando la (18.38) con la (18.36) Planck concluyó que la energía de los cuantos es

$$\varepsilon = h\nu \quad (18.39)$$

De esta forma Planck llegó a su postulado cuántico, que resuelve el problema. En efecto, usando la (18.39) en la (18.38) se pueden recorrer todos los pasos precedentes en sentido inverso y llegar a la (18.34) y de ahí, usando la (18.33) se encuentra la distribución (18.30).

Corresponde señalar que del punto de vista de la física de su tiempo, la lógica de los dos primeros pasos seguidos por Planck es impecable, pero el tercer paso contiene elementos cuestionables. En realidad la manera como trató la estadística del conjunto de osciladores no es sino un procedimiento heurístico¹², diseñado (como el mismo Planck reconoció¹³) para obtener a cualquier precio el resultado deseado. En efecto, el argumento estadístico de Planck involucra dos pasos difíciles de justificar: el primero es la introducción de los *cuantos* finitos de energía, el segundo es su peculiar manera de *contar* los microestados. En la opinión de Planck la teoría electromagnética no da un punto de partida para calcular Ω , pero en esto erraba porque como veremos ahora el Teorema de Equipartición permite calcular la magnitud termodinámica que Planck quería. Sin embargo el resultado de ese cálculo está equivocado. Para aclarar esta cuestión conviene hacer una breve digresión.

La equipartición y la radiación de cuerpo negro

Veremos ahora que el Teorema de Equipartición permite encontrar una expresión de $u(\nu, T)$, pero la misma no describe correctamente la radiación de cuerpo negro. Consideremos la radiación en equilibrio térmico en una cavidad de paredes metálicas. Dentro de la misma se establecerá un conjunto de ondas estacionarias de diversas frecuencias, cada una de las cuales se comporta como un oscilador. Nos interesa calcular $N(\nu)d\nu$, el número de frecuencias permitidas en el intervalo comprendido entre ν y $\nu + d\nu$. Para ello suponemos que la cavidad es un cubo de arista a . Consideremos un modo de frecuencia $\nu = \omega / 2\pi$ y vector de onda \mathbf{k} ($k = 2\pi / \lambda$, donde λ es la longitud de onda). El campo eléctrico correspondiente es

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_k \text{sen}(k_x x) \text{sen}(k_y y) \text{sen}(k_z z) \text{sen}(\omega t) \quad (18.40)$$

donde \mathbf{E}_k es la amplitud de la oscilación del campo. Puesto que la onda es estacionaria, \mathbf{E} se debe anular sobre las caras del cubo, lo que requiere

$$k_x = \frac{\pi}{a} n_x, \quad k_y = \frac{\pi}{a} n_y, \quad k_z = \frac{\pi}{a} n_z, \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots \quad (18.41)$$

¹² Según el diccionario la *heurística* es el arte de inventar. Se dice que un procedimiento, o un argumento, es *heurístico* cuando ayuda a encontrar la manera de resolver un problema, pero en realidad no está justificado o bien es imposible de justificar.

¹³ Planck lo llamó “un acto de desesperación”.

y por lo tanto

$$k^2 = \frac{\pi^2}{a^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (18.42)$$

Puesto que $k = 2\pi\nu/c$ resulta

$$\nu = \frac{c}{2a}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2} = \frac{cr}{2a} \quad (18.43)$$

donde $r = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$. Podemos representar las frecuencias permitidas como puntos de coordenadas (n_x, n_y, n_z) en un espacio de tres dimensiones. El número $N(r)dr$ de frecuencias permitidas con r comprendido entre r y $r + dr$ es igual a la cantidad de puntos dentro del primer octante de una cáscara esférica de radios r y $r + dr$, esto es

$$N(r)dr = \left(\frac{1}{8}\right)4\pi r^2 dr = \frac{1}{2}\pi r^2 dr \quad (18.44)$$

El número de modos permitidos es el doble de esta cantidad, puesto que para cada (ν, \mathbf{k}) hay *dos* ondas estacionarias con distintas polarizaciones. Tendremos entonces que

$$N(\nu)d\nu = 2N(r)dr = \pi r^2 dr \quad (18.45)$$

Sustituyendo $r = 2a\nu/c$ y $dr = 2a d\nu/c$ en la (18.45) obtenemos finalmente

$$N(\nu)d\nu = \pi \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \quad (18.46)$$

Cada onda estacionaria equivale a un oscilador¹⁴, luego el número de grados de libertad es $f = 2$. El Teorema de Equipartición nos dice entonces que en el equilibrio, cada onda estacionaria tiene una energía media $\bar{\epsilon}_\nu = kT$. Por lo tanto la energía media de la radiación con frecuencias en el intervalo $(\nu, \nu + d\nu)$ es

$$E(\nu, T)d\nu = N(\nu)\bar{\epsilon}_\nu d\nu = kTN(\nu)d\nu = kT\pi \left(\frac{2a}{c}\right)^3 \nu^2 d\nu \quad (18.47)$$

y la densidad media de energía por unidad de intervalo de frecuencia $u(\nu, T) = E(\nu, T)/a^3$ es

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi\nu^2 kT}{c^3} d\nu \quad (18.48)$$

Esta es la *fórmula de Rayleigh-Jeans*, que ya obtuvimos (a menos del factor 8π) en el Capítulo 15 mediante el análisis dimensional. Como dijimos entonces, no es correcta y lleva a resultados absurdos pues la integral de la (18.48) sobre todas las frecuencias diverge.

¹⁴ A partir de las ecuaciones de Maxwell se puede mostrar que cada onda estacionaria de la forma (18.25) equivale a un oscilador armónico, ver por ejemplo W. Panofsky y M. Phillips, *Classical Electricity and Magnetism*, Addison Wesley.

Es interesante recordar la historia de la ec. (18.48). En un breve artículo publicado en 1900, Lord Rayleigh sugirió por primera vez aplicar el Teorema de Equipartición para calcular la distribución espectral de la radiación de cuerpo negro y dedujo una relación de la forma

$$u = c_1 \nu^2 T \quad (18.49)$$

pero no calculó entonces la constante c_1 . Cabe destacar que el razonamiento de Rayleigh, que es esencialmente el que presentamos arriba, tiene respecto de los argumentos de Planck la ventaja de prescindir de los osciladores materiales de la pared de la cavidad. Pero desde luego, el resultado (18.49) es absurdo y contradice la experiencia. Rayleigh era consciente de esto y por lo tanto consideraba que su fórmula vale solamente en el límite T/ν muy grande. Para suprimir la “catástrofe ultravioleta” introdujo (sin justificación) un factor exponencial¹⁵ y propuso una ley general de la forma

$$u(\nu, T) = c_1 \nu^2 T e^{-c_2 \nu / T} \quad (18.50)$$

Esta expresión se conoció como Ley de Rayleigh, y si bien tiene la forma (18.27) requerida por la Ley de Wien, no es correcta, del mismo modo que no es correcta la fórmula empírica de Wien (18.28).

En 1905 Rayleigh volvió sobre la relación (18.49) y calculó c_1 , aunque con un error de un factor 8 que fue corregido un mes después por Jeans. Simultáneamente y en forma independiente Einstein dedujo también la (18.48).

El propósito de esta digresión acerca de la teoría de Rayleigh-Jeans es señalar su rol en los primeros tiempos de la Teoría Cuántica. En efecto, desde 1900 hasta 1905 la fórmula de Planck (18.31) era vista como nada más que una buena manera de describir los resultados experimentales. Recién hacia 1905, al constatar su profunda contradicción con la teoría clásica, algunos físicos se comenzaron a percatar de la crisis que se aproximaba. El fracaso de la teoría de Rayleigh-Jeans dio la señal de alerta. La falla fundamental del planteo clásico tiene su origen en que la radiación de cuerpo negro es equivalente a un sistema mecánico con *infinitos* grados de libertad. Es evidente entonces que para que la densidad de energía radiante (que se obtiene como la suma de las contribuciones de los infinitos modos (18.40)) sea finita es preciso que los modos de alta frecuencia *no participen* del reparto de la energía. En otras palabras, que los grados de libertad que corresponden a esos modos no estén excitados. Pero la Física Clásica no dispone de ningún mecanismo que permita lograr esto. Solamente la introducción de los cuantos permite superar la dificultad, pero eso implica abandonar la Física Clásica.

El significado de la hipótesis de Planck

Fue Einstein quien en 1906 puso en claro el verdadero significado de la fórmula de Planck y de las hipótesis sobre la cuales se basa, al expresar claramente que la energía de los osciladores de Planck puede tomar sólo valores que son múltiplos enteros del cuanto $h\nu$, y que en la absorción y emisión de radiación, la energía del oscilador cambia en saltos que son múltiplos de $h\nu$. A continuación vamos a desarrollar el razonamiento de Einstein (que en realidad fue presentado en su artículo sobre la teoría del calor específico de un sólido). Lo que hizo Einstein fue examinar cómo se debe modificar la teoría clásica para obtener el resultado correcto (18.30).

¹⁵ Rayleigh comprendió que el Teorema de Equipartición da una respuesta incorrecta para las frecuencias altas.

Recordemos el origen de la Ley de Equipartición. Básicamente es una consecuencia de la distribución de Boltzmann, que en este caso expresa que la probabilidad $P(\varepsilon)d\varepsilon$ que un modo de oscilación tenga una energía entre ε y $\varepsilon + d\varepsilon$ vale

$$P(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{e^{-\varepsilon/kT}}{Z} \quad , \quad Z = \int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon \quad (18.51)$$

En términos de la distribución de Boltzmann, $\bar{\varepsilon}$ se expresa como

$$\bar{\varepsilon} = \int_0^{\infty} \varepsilon P(\varepsilon) d\varepsilon = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon}{\int_0^{\infty} e^{-\varepsilon/kT} d\varepsilon} \quad (18.52)$$

y al calcular las integrales en la (18.52) se obtiene precisamente $\bar{\varepsilon} = kT$.

La gran contribución de Planck consistió en que advirtió que podía obtener el resultado que buscaba si trataba ε como una variable *discreta*, en lugar de la variable *continua* que es en la Física Clásica. A partir de esto Einstein llegó a la conclusión que para llegar a la (18.30) era preciso suponer que la energía de cada *modo de oscilación del campo de radiación* toma sólo ciertos valores discretos, múltiplos enteros de $h\nu$, en lugar de cualquier valor. Supongamos entonces que los valores *permitidos* de la energía son

$$\varepsilon_{\nu} = 0, h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots \quad (18.53)$$

Siendo así las integrales en la (18.52) se deben reemplazar por *sumas*:

$$\bar{\varepsilon}_{\nu} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu P(nh\nu)}{\sum_{n=0}^{\infty} P(nh\nu)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{nh\nu}{kT} e^{-nh\nu/kT}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{kT} e^{-nh\nu/kT}} = h\nu \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-n\alpha}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha}} = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \left(\ln \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} \right) \quad (18.54)$$

donde $\alpha = h\nu/kT$. Pero

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha} = \frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \quad (18.55)$$

y por lo tanto

$$\bar{\varepsilon}_{\nu} = -h\nu \frac{d}{d\alpha} \left[\ln \left(\frac{1}{1 - e^{-\alpha}} \right) \right] = h\nu \frac{d}{d\alpha} \ln(1 - e^{-\alpha}) = \frac{h\nu e^{-\alpha}}{1 - e^{-\alpha}} = \frac{h\nu}{e^{\alpha} - 1} \quad (18.56)$$

Resulta entonces¹⁶

¹⁶ Esta deducción de la distribución de Planck basada en suponer que la energía de cada modo de oscilación del campo de radiación está cuantificada fue dada por Debye en 1910.

$$\bar{\varepsilon}_\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (18.57)$$

con lo cual queda aclarado el origen de la (18.32). Usando este valor de $\bar{\varepsilon}_\nu$ en la (18.31) se obtiene la (18.30).

Recapitulando, no es preciso alterar la distribución de Boltzmann, sino que hay que postular que la energía de los osciladores de la radiación misma puede tomar solamente los valores discretos (18.53) y no cualquier valor, como predice la teoría clásica.

El postulado de Planck y sus implicancias

La hipótesis de Planck se puede generalizar y enunciar como un postulado del modo siguiente:

Cualquier ente físico con un grado de libertad mecánico, cuya coordenada generalizada realiza oscilaciones armónicas simples sólo puede poseer valores discretos de la energía, dados por la relación

$$\varepsilon_n = nh\nu \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.58)$$

donde ν es la frecuencia de la oscilación y h es una constante universal.

Si la energía del ente obedece el postulado de Planck se dice que está *cuantificada*, los niveles de energía permitidos se llaman *estados cuánticos* y el número entero n se denomina *número cuántico*.

Se podría pensar que los sistemas macroscópicos no se comportan de acuerdo con el postulado de Planck. Pero es fácil constatar que debido a la pequeñez de h , la diferencia de energía entre niveles, $h\nu$, es en esos casos totalmente insignificante: no se puede medir la energía de un sistema macroscópico con suficiente precisión como para verificar si el postulado de Planck se cumple o no. Solamente cuando ν es muy grande y/o ε es tan pequeña que $\Delta\varepsilon = h\nu$ es del mismo orden que ε se ponen en evidencia las consecuencias del postulado de Planck. Un caso, por supuesto, es el que acabamos de ver, pero hay muchos más.

Es preciso recalcar que Planck restringió su concepto de la cuantificación de la energía a las oscilaciones de los *electrones* radiantes de la pared de la cavidad del cuerpo negro, pues pensaba que una vez radiada, la energía electromagnética se esparcía por el espacio en forma de ondas. La extensión del concepto de cuantificación de la energía a la radiación misma se debe a Einstein, quien propuso que la energía radiante está cuantificada en paquetes concentrados a los que hoy llamamos *fotones* o *cuantos de luz*. Pero la historia del fotón no la trataremos aquí.

Las teorías de Einstein y Debye del calor específico de los sólidos

Vamos a mostrar ahora que el postulado de Planck permite calcular correctamente los calores específicos de los sólidos. El problema es enteramente análogo al de la radiación de cuerpo negro. Supongamos que tenemos un sólido cristalino en el cual hay N átomos (o moléculas) que pueden realizar oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio; como los átomos pueden oscilar en las tres direcciones, cada uno de ellos equivale a tres osciladores lineales. Tenemos entonces un sistema de $3N$ osciladores lineales, y de acuerdo con el Teorema de Equipartición, en el equilibrio térmico a la temperatura T , a cada uno de ellos le corresponde una energía media $\varepsilon = kT$. Por lo tanto, la energía media total es $3NkT$ y la capacidad calorífica resulta ser igual a $3Nk$. Sabemos que este resultado de la física clásica es incorrecto, pues no reproduce el comportamiento del calor específico a bajas temperaturas y viola la Tercera Ley de la Termodinámica.

mica. Veremos que el postulado de Planck permite resolver la dificultad. Primero vamos a discutir el modelo sencillo de Einstein y luego el modelo de Debye que lo mejora.

El modelo de Einstein

En 1906 Albert Einstein formuló una teoría sencilla del calor específico de un sólido, fundada en considerar que los $3N$ osciladores que describen las vibraciones de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio son idénticos e independientes entre sí, y tienen una frecuencia característica ν_E , que denominaremos *frecuencia de Einstein*. Siguiendo el postulado de Planck, supuso que cada oscilador está cuantificado, y que su energía puede solamente tomar los valores

$$\varepsilon_n = n h \nu_E \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (18.59)$$

Por lo tanto, la función de partición para cada oscilador es

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_n / kT} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n h \nu_E / kT} = \frac{1}{1 - e^{-h \nu_E / kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\beta h \nu_E}} \quad (18.60)$$

donde introdujimos el parámetro de temperatura $\beta = 1/kT$. La energía media de cada oscilador es entonces

$$\bar{\varepsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln(1 - e^{-\beta h \nu_E}) \right] = \frac{h \nu_E e^{-\beta h \nu_E}}{1 - e^{-\beta h \nu_E}} = \frac{h \nu_E}{e^{\beta h \nu_E} - 1} = \frac{h \nu_E}{e^{h \nu_E / kT} - 1} \quad (18.61)$$

En consecuencia la energía total es

$$E = 3N\bar{\varepsilon} = \frac{3N h \nu_E}{e^{h \nu_E / kT} - 1} \quad (18.62)$$

La capacidad calorífica a volumen constante es pues

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3N \left(\frac{\partial \bar{\varepsilon}}{\partial T} \right)_V = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (18.63)$$

con

$$x = \frac{h \nu_E}{kT} = \frac{\Theta_E}{T} \quad (18.64)$$

La cantidad $\Theta_E = h \nu_E / k$ se denomina *temperatura de Einstein*, y en ella se resumen todas las propiedades del medio.

Es fácil verificar que para $T \rightarrow 0$ ($T \ll \Theta_E$) se cumple

$$C_V \cong 3Nk \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\Theta_E}{T}} \rightarrow 0 \quad (18.65)$$

de modo que la capacidad calorífica tiende a cero, como debe ser según la Tercera Ley de la Termodinámica. Sin embargo, hay que señalar que la (18.65) está en desacuerdo con la evidencia experimental (ec. (18.25)) según la cual cerca del cero absoluto $C_V \sim T^3$. Esto no debe sor-

prender, pues la hipótesis de una única frecuencia para todos los osciladores es una simplificación demasiado grosera.

Para temperaturas altas ($T \gg \Theta_E$) es sencillo verificar que

$$C_V \cong 3Nk \quad (18.66)$$

y por lo tanto se cumple la ley de Dulong y Petit.

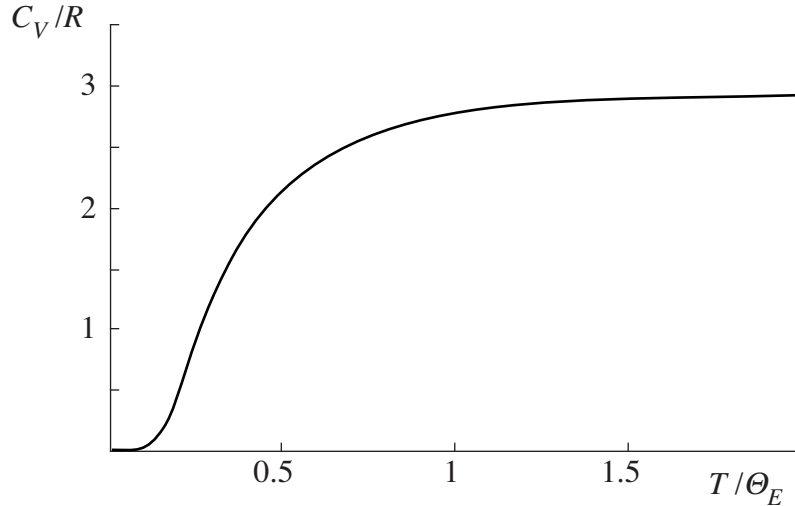


Fig. 18.3. Calor específico de un sólido de acuerdo con la teoría de Einstein.

En la Fig. 18.3 se muestra el comportamiento de C_V . Si la comparamos con la Fig. 18.1 vemos que la teoría de Einstein, pese a su simplicidad, reproduce bastante bien las características cualitativas de las capacidades caloríficas de los sólidos, salvo la discrepancia ya mencionada cerca del cero absoluto.

Cabe observar que los mismos razonamientos que se hicieron en esta Sección se pueden aplicar para calcular la función de partición interna $Z^{\text{in}}(T)$ correspondiente a las vibraciones de las moléculas de un gas, si reemplazamos ν_E por la frecuencia de vibración.

La teoría de Debye

La suposición que cada átomo de la red cristalina oscila de manera independiente de sus vecinos no corresponde a la realidad, pues las oscilaciones de átomos cercanos están fuertemente acopladas entre sí. Si uno de ellos se pone a vibrar, se excitan vibraciones en los átomos próximos, los que a su vez excitan a sus vecinos de modo que la perturbación se propaga como una onda en el seno del cristal. El problema real es entonces el de $3N$ osciladores lineales acoplados. Una forma de tener en cuenta esto podría ser encontrar las frecuencias

$$\nu_1, \nu_2, \nu_2, \dots, \nu_{3N} \quad (18.67)$$

de los $3N$ modos normales de oscilación, pues si las conociéramos podríamos escribir

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \bar{\epsilon}_i = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (18.68)$$

Esta metodología fue propuesta por Max Born y Theodore von Kármán en 1912, pero el cálculo de los modos normales para N suficientemente grande como para que el resultado sea de interés

requiere grandes computadoras. Ese mismo año Peter J. W. Debye propuso un método aproximado mucho más sencillo: tratar el sólido como un medio elástico homogéneo y considerar las ondas elásticas estacionarias que se pueden excitar en el mismo. Este ingenioso tratamiento tiene la virtud que toma en cuenta correctamente los modos de baja frecuencia, que son los que determinan el comportamiento del calor específico a muy baja temperatura.

En un sólido se pueden propagar ondas elásticas *longitudinales* (cuya velocidad es c_L) y *transversales* (cuya velocidad es c_T), y estas últimas se pueden presentar en dos polarizaciones independientes. Consideremos que el sólido es un cubo de arista a . El problema de contar las ondas elásticas estacionarias que existen en el intervalo de frecuencias entre ν y $\nu + d\nu$ es entonces enteramente análogo al de contar los modos electromagnéticos de una cavidad, que ya estudiamos antes, de modo que escribiremos el resultado:

$$N(\nu)d\nu = 4\pi V \nu^2 d\nu \left(\frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \right) \quad (18.69)$$

Podemos escribir la (18.69) en la forma

$$N(\nu)d\nu = \frac{4\pi V}{\bar{c}^3} \nu^2 d\nu \quad \text{con} \quad \frac{1}{\bar{c}^3} \equiv \frac{1}{c_L^3} + \frac{2}{c_T^3} \quad (18.70)$$

Esta expresión es correcta en el límite de bajas frecuencias. La aproximación del modelo de Debye consiste en suponer que vale para *todas* las frecuencias, con la salvedad que debe existir una frecuencia de corte ν_D , llamada *frecuencia de Debye*, porque el número total de modos es $3N$. Por lo tanto se debe cumplir que

$$\int_{\nu=0}^{\nu_D} N(\nu)d\nu = 3N \quad (18.71)$$

El origen físico de la frecuencia de corte es que en una red atómica, donde cada átomo interactúa con sus vecinos por medio de fuerzas elásticas, no se pueden propagar ondas cuya longitud de onda es menor que el doble de la distancia interatómica¹⁷. Usando (18.70) en (18.71) se obtiene

$$3N = \frac{4\pi V}{\bar{c}^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V \nu_D^3}{3\bar{c}^3} \quad (18.72)$$

de donde resulta

$$\nu_D^3 = \frac{9N\bar{c}^3}{4\pi V} \quad (18.73)$$

Luego podemos escribir

$$N(\nu)d\nu = \frac{9N}{\nu_D^3} \nu^2 d\nu \quad (18.74)$$

¹⁷ La existencia de la frecuencia de corte que se tiene porque el número de grados de libertad ($6N$) es grande pero *finito*, hace que no ocurra la catástrofe ultravioleta, a diferencia del caso de la radiación de cuerpo negro.

Puesto que cada modo está cuantificado, su energía media está dada por la (18.57):

$$\bar{\varepsilon}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.75)$$

Usando la (18.75) podemos reemplazar la suma sobre las frecuencias características ν_i de la (18.68) por una integral. La energía del cristal es entonces

$$E = \int_{\nu=0}^{\nu_D} \bar{\varepsilon}(\nu) N(\nu) d\nu = \frac{9Nh}{\nu_D^3} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (18.76)$$

La capacidad calorífica vale

$$\begin{aligned} C_V &= \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{9Nh}{\nu_D^3} \frac{h}{kT^2} \int_{\nu=0}^{\nu_D} \frac{e^{h\nu/kT} \nu^4 d\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} = \frac{9Nk}{x_D^3} \int_{x=0}^{x_D} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \\ &= \frac{3Nk}{x_D^3} g(x_D) \end{aligned} \quad (18.77)$$

En la (18.77) hemos introducido la notación

$$x_D = \frac{h\nu_D}{kT} = \frac{\Theta_D}{T} \quad (18.78)$$

donde $\Theta_D = h\nu_D/k$ se denomina *temperatura de Debye*, y es el parámetro donde se resumen las propiedades del sólido. Resumiendo, el resultado final es:

$$C_V = 3Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 g\left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (18.79)$$

donde la función

$$g(z) = 3 \int_{x=0}^z \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (18.80)$$

no tiene una expresión cerrada, sino que se debe calcular numéricamente o buscar en tablas. La fórmula (18.79) se ha representado en la Fig. 18.4, y a primera vista difiere poco del resultado de Einstein (Fig. 18.3). Sin embargo a diferencia del resultado de Einstein la (18.79) tiene el comportamiento correcto cerca del cero absoluto.

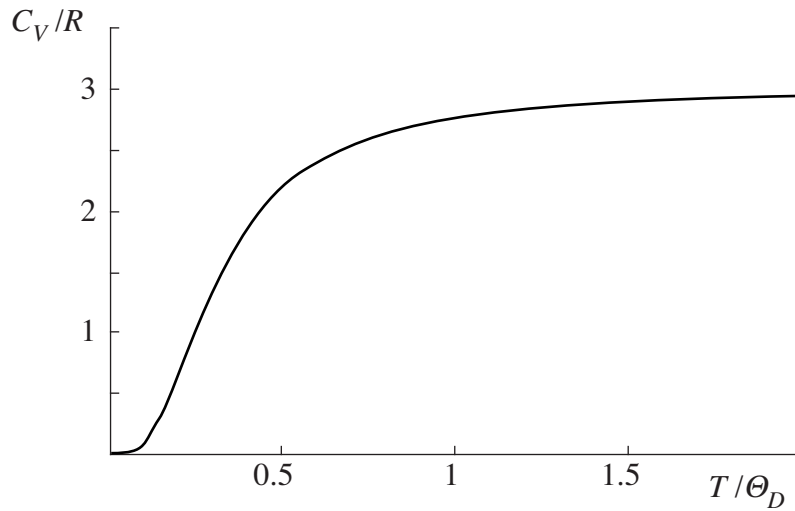


Fig. 18.4. Calor específico de un sólido de acuerdo con la teoría de Debye.

En efecto, cuando $z \ll 1$ es fácil verificar que

$$g(z) \cong z^3 \quad , \quad z \ll 1 \quad (18.81)$$

y por lo tanto a muy bajas temperaturas se tiene

$$C_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5\Theta_D^3} T^3 \propto T^3 \quad , \quad T \ll \Theta_D \quad (18.84)$$

en acuerdo con la Tercera Ley de la termodinámica y con la evidencia experimental (18.25).

Cuando $z \rightarrow \infty$ resulta

$$g(z \rightarrow \infty) = \frac{4}{5}\pi^4 \quad (18.82)$$

de modo que a altas temperaturas obtenemos

$$C_V = 3Nk \quad , \quad T \gg \Theta_D \quad (18.83)$$

y se cumple la ley de Dulong y Petit. Los calores específicos obtenidos con la teoría de Debye ajustan muy bien los resultados experimentales: esto se debe a que la teoría es exacta tanto a bajas temperaturas como a temperaturas altas.

No presentaremos en estas notas el desarrollo de otras aplicaciones de la Mecánica Estadística, ya que el lector las puede encontrar en la bibliografía que citamos en el Prólogo.