

Tema 2. Term. Est. Sistemas Reales

1. Introducción a los Sistemas Reales. Fuerzas Intermoleculares
2. Función de Partición de Sistemas Reales y Propiedades Termodinámicas
3. Gases Reales
4. Capacidad Calorífica de los Sólidos Cristalinos
5. El Estado Líquido
6. Métodos de Simulación

Apéndice matemático: Funciones de distribución  **Tutoría**

Tema 2. Term. Est. Sistemas Reales

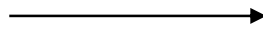
Bibliografía

- I. Tuñón y E. Silla *Química Molecular Estadística*
- J. Bertrán y J. Núñez (coords) *Química Física*
- P. Atkins *Química Física (6ª ed.)*
- M. Díaz-Peña & A. Roig *Termodinámica Estadística*

1. Fuerzas Intermoleculares

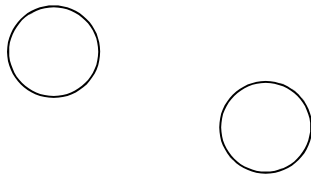
Sistemas Ideales

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$



$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Sólo si
 $V_{\text{int}} \ll RT$



$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i \epsilon_i$$

Sistemas Reales



$$E = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_2^2 + \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V_{\text{int}}(r_{12}) \neq \sum_i \epsilon_i$$

1. Fuerzas Intermoleculares

Potencial Intermolecular

- Si no hay solapamiento electrónico entre las moléculas

⇒ Tratamiento basado en propiedades moleculares (carga, dipolo, polarizabilidad, ...)

- Si las moléculas son aprox. esféricas o estamos interesados en un promedio sobre orientaciones

⇒ El potencial intermolecular V_{int} será función de la distancia entre centros ($V_{\text{int}}(r)$, siendo $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$)

- De acuerdo con las observaciones experimentales hay interacciones atractivas y repulsivas

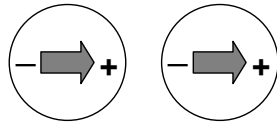
⇒
$$V_{\text{int}}(r) = V_{\text{atr}}(r) + V_{\text{rep}}(r)$$

1. Fuerzas Intermoleculares

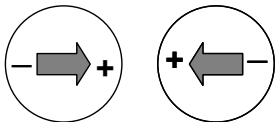
Términos Atractivos

• Dipolo - Dipolo

$$\bar{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad \mu = \int \rho_c \vec{r} d\vec{r} \quad (1 \text{ D} = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m})$$

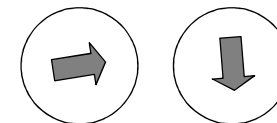
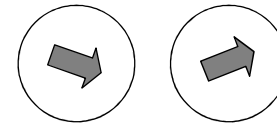
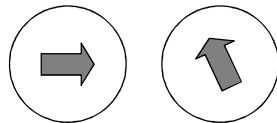


$$V_{dd}(r) = -\frac{2|\mu_1||\mu_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$



$$V_{dd}(r) = \frac{2|\mu_1||\mu_2|}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

En Fluidos



$$\langle V_{d-d} \rangle = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

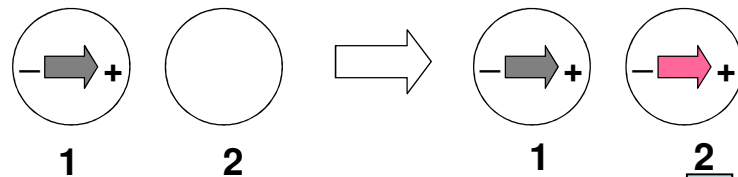
$$\left\{ \begin{array}{l} T \rightarrow \infty \quad \langle V_{dd} \rangle = 0 \\ T \rightarrow 0 \quad \langle V_{dd} \rangle = -\infty \end{array} \right.$$

$\mu_1 = \mu_2 = 1 \text{ D}$ (aprox. HCl) a 300K y $r = 3 \text{ \AA}$, la energía de interacción promedio vale $\langle V_{d-d} \rangle = -2,208 \cdot 10^{-21} \text{ J}$, es decir, aproximadamente 0.5 kT.

1. Fuerzas Intermoleculares

Términos Atractivos

- Dipolo – Dipolo Inducido



El dipolo inducido
'nace' orientado $V_{\text{int}} < 0$

$$\mu_2 = \alpha_2 \vec{E}_1 = \alpha_2 \frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

$$\langle V_{\text{d-di}} \rangle = -\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{\mu_1 \alpha_2 \mu_1}{4\pi\epsilon_0 r^3} = -\frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6}$$

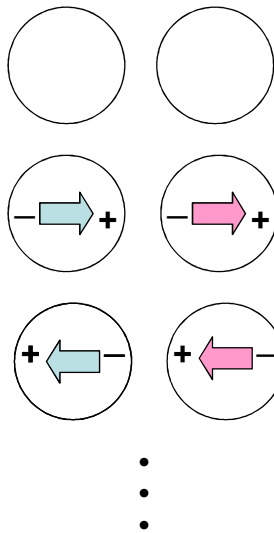
α' es la
Polarizabilidad de volumen
(unidades m^3 en SI)

Ejemplo: Para una molécula polar con $\mu_1=1\text{D}$ (HCl) y una molécula no polar con polarizabilidad de volumen $\alpha_2'=10 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ (C_6H_6) a una distancia $r=3\text{\AA}$, la energía de interacción dipolo-dipolo inducido es $\langle V_{\text{d-di}} \rangle = -0.8 \text{ kJmol}^{-1}$, lo que a 300 K equivale aproximadamente a $0.3kT$.

1. Fuerzas Intermoleculares

Términos Atractivos

- Dipolo Inducido – Dipolo Inducido



$$V_{\text{di-di}} < 0$$

$$V_{\text{di-di}} < 0$$

$$\langle \mu_1 \rangle = \langle \mu_2 \rangle = 0$$

$$\langle V_{\text{di-di}} \rangle < 0$$

Expresión de London para la energía de dispersión o di-di

$$\langle V_{\text{di-di}} \rangle = - \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6}$$

I: energía ionización

Para dos moléculas de CH_4 ($\alpha' = 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ $I \approx 700 \text{ kJ mol}^{-1}$) a $r = 3 \text{ \AA}$, la interacción de dispersión vale $\langle V_{\text{di-di}} \rangle = -2 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que equivale a 300 K a 1.2 kT.

1. Fuerzas Intermoleculares

Términos Atractivos

Tipo de interacción	Dependencia con r	Energía típica (kJmol ⁻¹)	Ejemplo
Ion-ion	1/r	250	(sólido iónico)
Ion-dipolo	1/r ²	15	(iones en H ₂ O)
Puente hidrógeno	'complicada'	20	(H ₂ O-H ₂ O)
Dipolo-dipolo (fijos)	1/r ³	2	(CO sólido)
Dipolo-dipolo(libres)	1/r ⁶	0.6	(CO gaseoso)
Dipolo-dipolo inducido	1/r ⁶	0.4	(HCl-Ar)
Dipolo inducido-dipolo inducido	1/r ⁶	2	(Ar-Ar)

- Moléculas polares en fases fluidas

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{d-d}} + V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}} = -\frac{2}{3kT} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - \frac{\mu_1^2 \alpha_2'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{\mu_2^2 \alpha_1'}{4\pi\epsilon_0 r^6} - \frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

- Moléculas apolares en fases fluidas

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{di-di}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{\alpha_1' \alpha_2'}{r^6} = -\frac{C'}{r^6}$$

1. Fuerzas Intermoleculares

Términos Atractivos

$$V_{\text{atra}} = V_{\text{d-d}} + V_{\text{d-di}} + V_{\text{di-di}} = -\frac{C_1}{r^6} - \frac{C_2}{r^6} - \frac{C_3}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

C_1
 C_2
 C_3

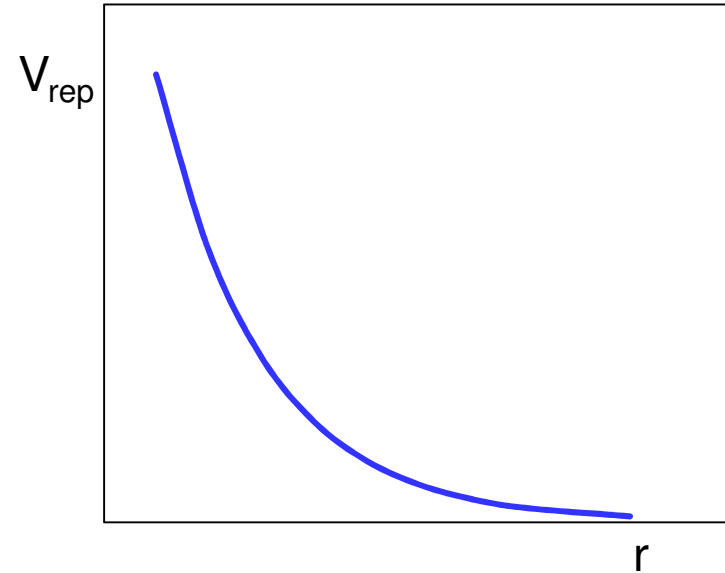
Moléculas	$\mu(\text{D})$	$\alpha'(\text{\AA}^3)$	$I(\text{eV})$	C_1	C_2	C_3
				$r^6 \cdot V_{\text{d-d}} \cdot 10^{50}$ (Jm^6)	$r^6 \cdot V_{\text{d-di}} \cdot 10^{50}$ (Jm^6)	$r^6 \cdot V_{\text{di-di}} \cdot 10^{50}$ (Jm^6)
Ar-Ar	0	1.63	15.8	0	0	5
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-C}_6\text{H}_6$	0	9.89	9.2	0	0	109
HCl-HCl	1.08	2.63	12.7	2.2	0.6	10.6
$\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$	1.85	1.59	12.6	19	1.1	3.8

1. Fuerzas Intermoleculares

Términos Repulsivos

$$V_{\text{rep}} = \frac{B}{r^n}; \quad 9 \leq n \leq 12 \quad B > 0$$

$$V_{\text{rep}} = \exp(-Br)$$



Interacción Total

$$V_{\text{int}}(r) = \frac{B}{r^n} - \frac{C}{r^6}$$

$$V_{\text{int}}(r) = V_{\text{LJ}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

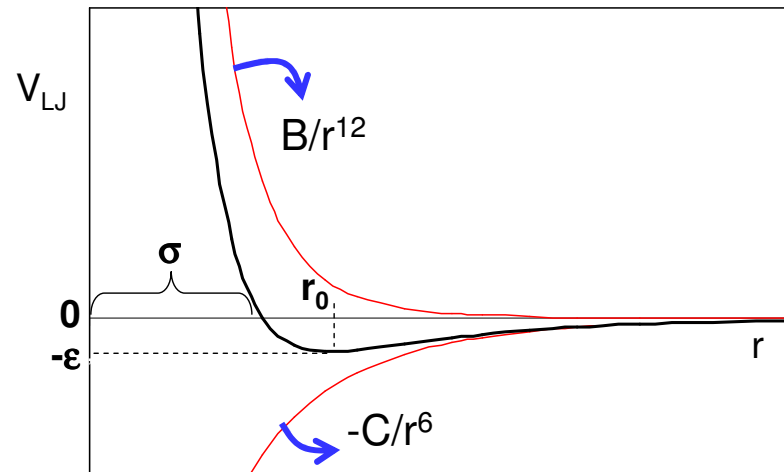
Potencial de Mie para moléculas en fase fluida

Potencial de Lennard-Jones

1. Fuerzas Intermoleculares

Interacción Total

$$V_{\text{int}}(r) = V_{\text{LJ}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} \quad \text{Potencial de Lennard-Jones}$$



$$V_{\text{LJ}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = \epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]$$

$$V_{\text{LJ}}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

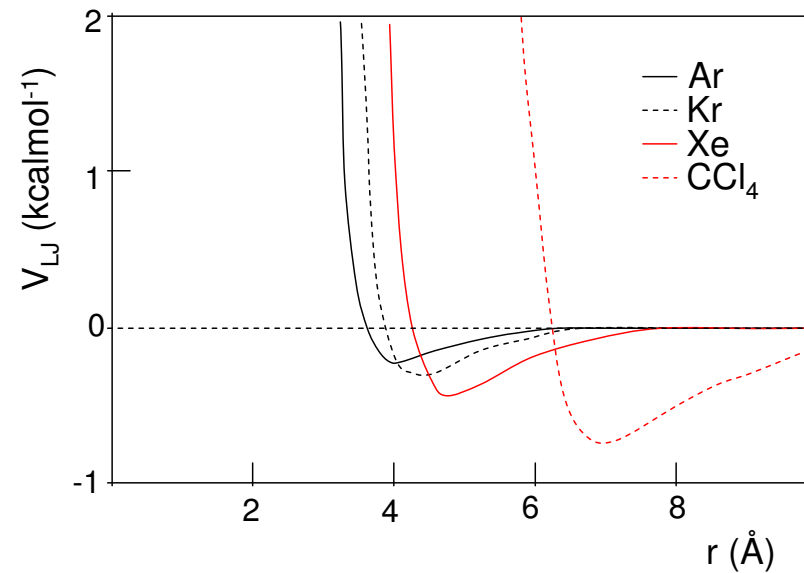
1. Fuerzas Intermoleculares

Interacción Total

Potencial de Lennard-Jones

$$V_{LJ}(r) = \frac{B}{r^{12}} - \frac{C}{r^6} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

Molécula	ϵ (Kcal/mol)	σ (Å)
Ar	0.222	3.62
Kr	0.308	3.90
Xe	0.425	4.26
CCl ₄	0.753	6.24



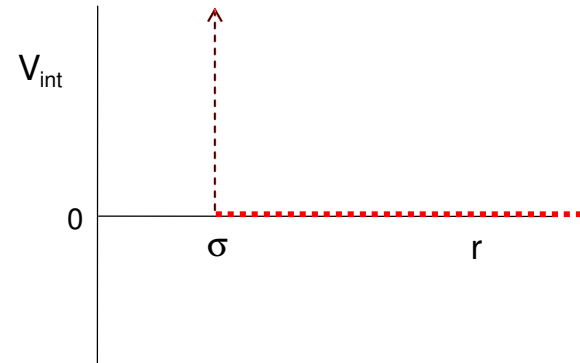
1. Fuerzas Intermoleculares

Interacción Total

Potenciales Simplificados

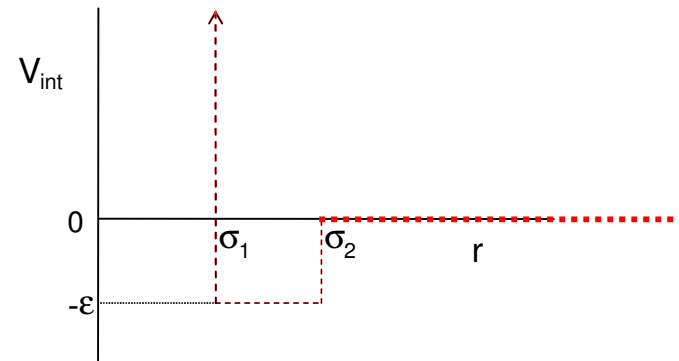
• Potenciales Esferas Rígidas

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases}$$



• Potenciales Pozo Cuadrado

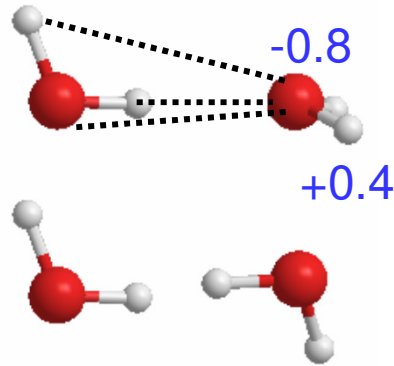
$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_1 \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 \\ 0 & r > \sigma_2 \end{cases}$$



1. Fuerzas Intermoleculares

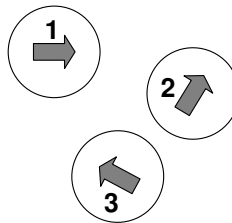
Limitaciones

- *Función de una sola distancia?*



$$V_{\text{int}} = \sum_i^A \sum_j^B \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

- *Un par de moléculas?*



$$V(1,2,3) \neq V(1,2) + V(2,3) + V(1,3)$$

$$V_{\text{int}} = \sum_A^{\text{molec}} \sum_{B \geq A}^{\text{molec}} V_{\text{int}}(A,B)$$

'aproximación de pares'

- *La energía de interacción no está cuantizada?*

$$m_{\text{molécula}} \gg m_{\text{elec}}$$

2. Función Partición Sistemas Reales

$$Q = \sum_i^{\text{estados}} e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_j^{\text{niveles}} g_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$$

Función Partición Cuántica

Función Partición Clásica

• Si

$$E = E_{\text{tras}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{elec}} + V_{\text{int}}$$

y consideramos que las energías de traslación, rotación, vibración y electrónica totales se puede escribir como suma de energías de cada molécula

$$E_{\text{tras}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 = \sum_{i=1}^N \epsilon_{\text{tras},i}$$

$$Q = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N q_{\text{elec}}^N \left(\frac{Z_N}{V^N} \right)$$

Integral de Configuración $Z_N = \int e^{-\frac{V_{\text{int}}(r_1 \dots r_N)}{kT}} dr_1 \dots dr_N$

2. Función Partición Sistemas Reales

$$Q = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N q_{\text{elec}}^N \left(\frac{Z_N}{V^N} \right)$$

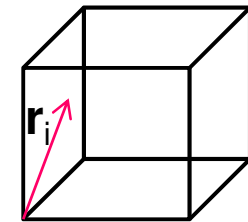
$$Z_N = \int e^{-\frac{V_{\text{int}}(r_1 \dots r_N)}{kT}} dr_1 \dots dr_N$$

• *gas ideal*

$$V_{\text{int}}=0$$

$$Z_N = \int e^{-\frac{0}{kT}} dr_1 \dots dr_N = \int dr_1 \dots dr_N = V^N$$

$$Q_{\text{id}} = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N q_{\text{elec}}^N \frac{V^N}{V^N} = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N q_{\text{elec}}^N = \frac{q^N}{N!}$$



• *sistema real*

$$Q_{\text{real}} = \frac{1}{N!} q_{\text{tras}}^N q_{\text{rot}}^N q_{\text{vib}}^N q_{\text{elec}}^N \left(\frac{Z_N}{V^N} \right) = Q_{\text{id}} \left(\frac{Z_N}{V^N} \right)$$

$$\ln Q_{\text{real}} = \ln Q_{\text{id}} + \ln \left(\frac{Z_N}{V^N} \right)$$

$$X_{\text{real}} = X_{\text{id}} + X_{\text{des.id}}$$

2. Gases Reales

• *gas ideal*

$$\frac{PV_m}{RT} = 1$$

A igual volumen y temperatura

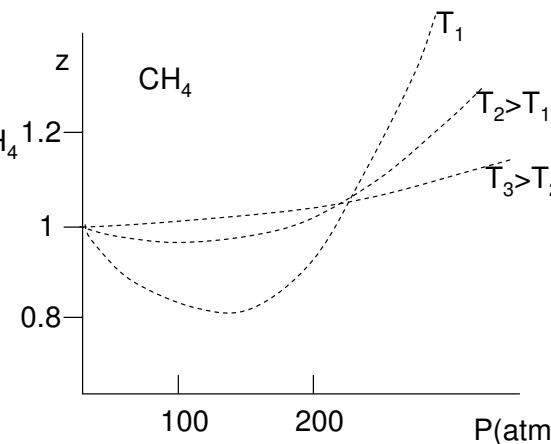
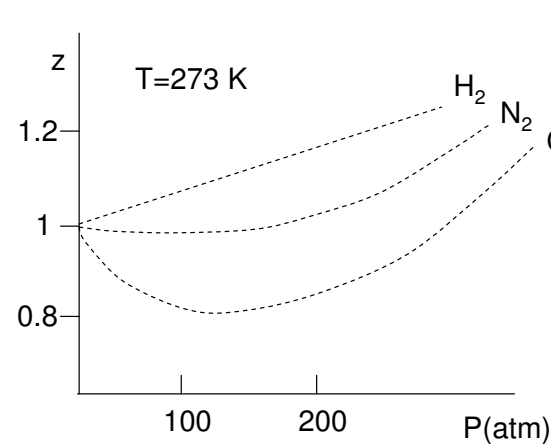
$$z = \frac{P}{P_{id}}$$

• *gas real*

$$\frac{PV_m}{RT} = z(P, T)$$

A igual presión y temperatura

$$z = \frac{V_m}{V_{m,id}}$$



$P \rightarrow 0 \quad z \rightarrow 1$

$P \uparrow \quad z > 1$

• $V_{atr} \uparrow \quad z < 1$

• $V_{atr} \downarrow \quad z > 1$

• $T \downarrow \quad z < 1$

• $T \uparrow \quad z > 1$

V_{atr}
 V_{rep}

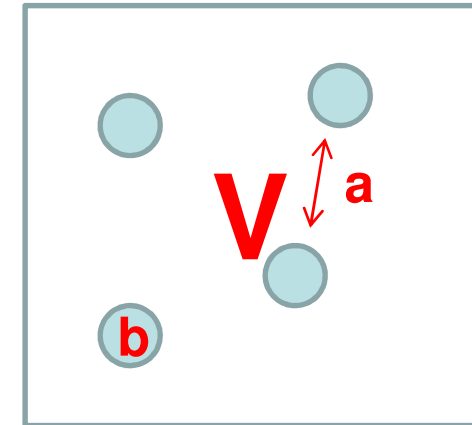
2. Gases Reales

Ecuaciones de Estado

- *van der Waals*

$$\left(P + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \rightarrow \quad P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Gas	$a \cdot 10^{-6}$ ($\text{cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$)	b ($\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)
Ne	0.21	16.7
N ₂	1.35	38.6
H ₂ O	5.46	30.5



2. Gases Reales

Ecuaciones de Estado

- *del virial*

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

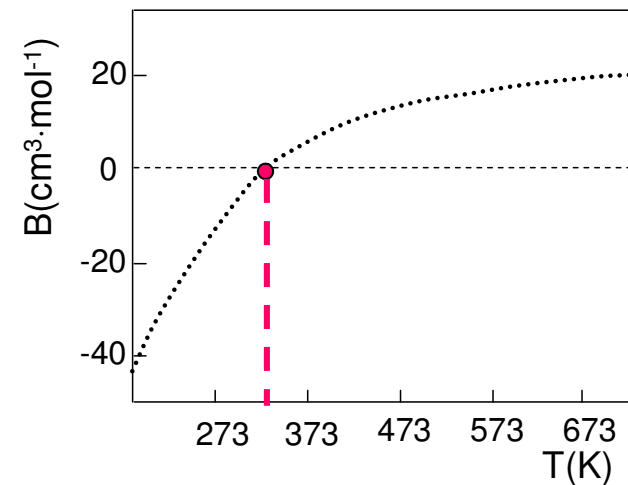
$$\frac{PV_m}{RT} \cong 1 + \frac{B(T)}{V_m}$$

$$\frac{PV_m}{RT} = z$$

(a presiones moderadas)

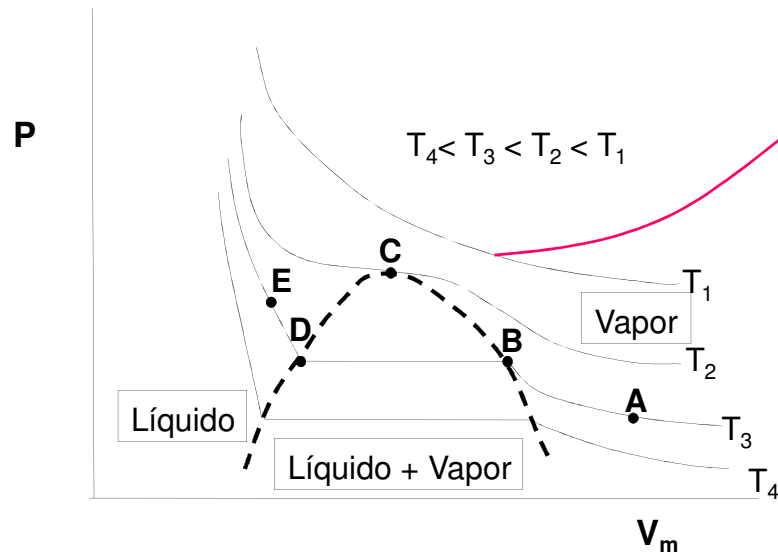
Argon a 25°C

P(atm)	B/V_m	C/V_m^2	Resto
1	-0,00064	0,00000	0,00000
10	-0,00648	0,00020	-0,00007
100	-0,06754	0,02127	-0,00036
1000	-0,38404	0,68788	0,37232



2. Gases Reales

Condensación y Punto Crítico



$$P \approx (RT/V_m)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m} \right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2} \right) = 0$$

Punto Crítico

Gas	T_c (K)
Ne	44.4
Ar	150.9
CO ₂	304.2
H ₂ O	647.1

2. Gases Reales

Aplicación Estadística a Gases Reales

$$P = kT \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N}$$

$$Q = Q_{id} \frac{Z_N}{V^N}$$

- Si V_{int} es función únicamente de la distancia
- Si se puede aplicar la 'aproximación de pares'

$$V_{int}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_a^N \sum_{b>a}^N v_{int}(r_{ab})$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{N_A}{V_m} 2\pi \int_0^\infty \left[1 - e^{-v_{int}(r)/kT} \right] r^2 dr + \left(\frac{N_A}{V_m} \right)^2 \dots$$

$$\frac{PV_m}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

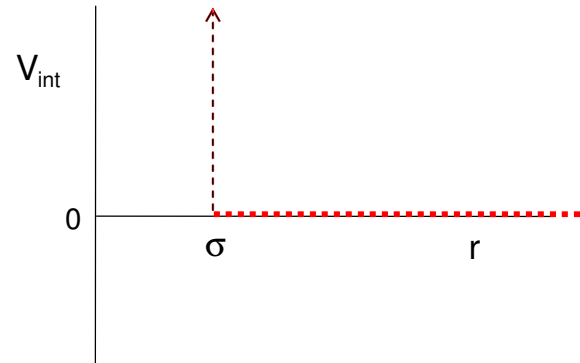
$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^\infty \left[1 - e^{-v_{int}(r)/kT} \right] r^2 dr$$

2. Gases Reales

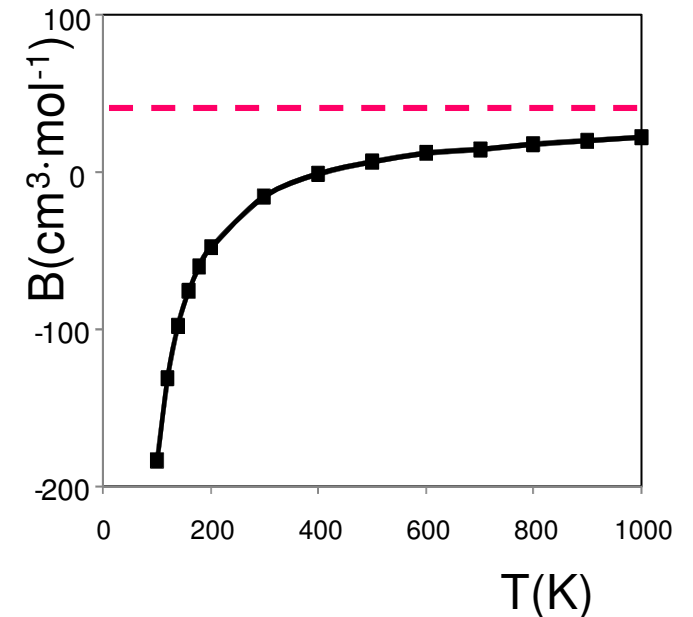
Aplicación Estadística a Gases Reales

• Potenciales Esferas Rígidas

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} 0 & r \geq \sigma \\ \infty & r < \sigma \end{cases}$$



$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi N_A \int_0^{\infty} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \\ &= 2\pi N_A \left[\int_0^{\sigma} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \left[\int_0^{\sigma} r^2 \left[1 - e^{-\infty/kT} \right] dr + \int_{\sigma}^{\infty} r^2 \left[1 - e^{-0/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \int_0^{\sigma} r^2 dr + 2\pi N_A \int_{\sigma}^{\infty} r^2 [1 - 1] dr = 2\pi N_A \left[\frac{r^3}{3} \right]_0^{\sigma} = \frac{2\pi N_A \sigma^3}{3} \end{aligned}$$

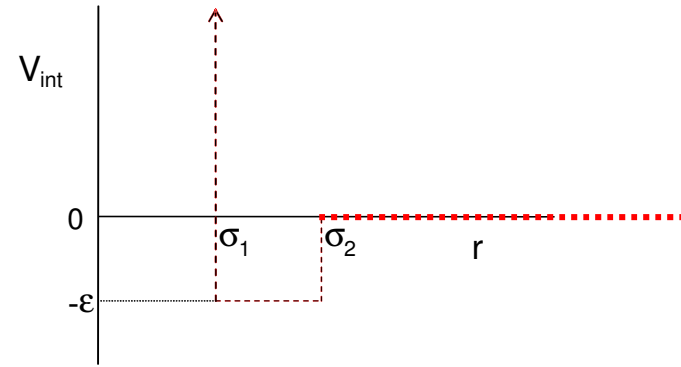


2. Gases Reales

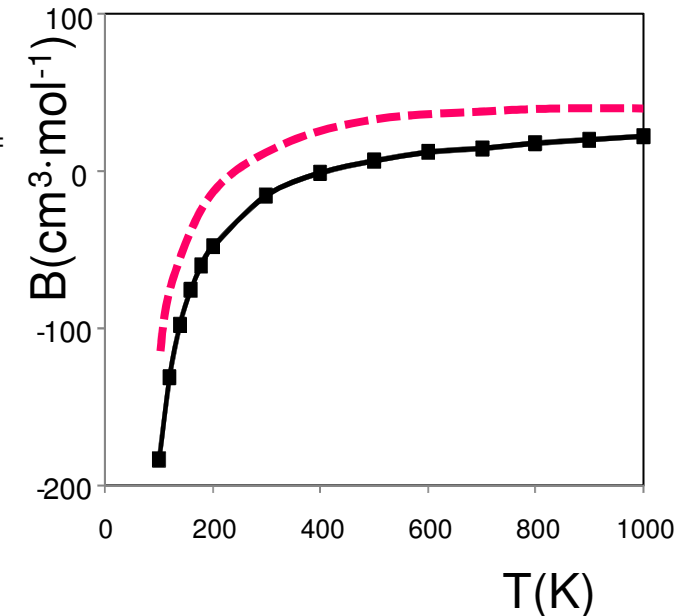
Aplicación Estadística a Gases Reales

• Potenciales Pozo Cuadrado

$$V_{\text{int}}(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_1 \\ -\varepsilon & \sigma_1 \leq r \leq \sigma_2 \\ 0 & r > \sigma_2 \end{cases}$$



$$\begin{aligned} B(T) &= 2\pi N_A \int_0^{\infty} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \\ &= 2\pi N_A \left[\int_0^{\sigma_1} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr + \int_{\sigma_2}^{\infty} r^2 \left[1 - e^{-V_{\text{int}}(r)/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \left[\int_0^{\sigma_1} r^2 \left[1 - e^{-\infty/kT} \right] dr + \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} r^2 \left[1 - e^{\varepsilon/kT} \right] dr + \int_{\sigma_2}^{\infty} r^2 \left[1 - e^{0/kT} \right] dr \right] = \\ &= 2\pi N_A \frac{r^3}{3} \Big|_0^{\sigma_1} + 2\pi N_A \left(1 - e^{\varepsilon/kT} \right) \frac{r^3}{3} \Big|_{\sigma_1}^{\sigma_2} = \\ &= \frac{2\pi N_A \sigma_1^3}{3} + \frac{2\pi N_A \left(1 - e^{\varepsilon/kT} \right) \left(\sigma_2^3 - \sigma_1^3 \right)}{3} \end{aligned}$$

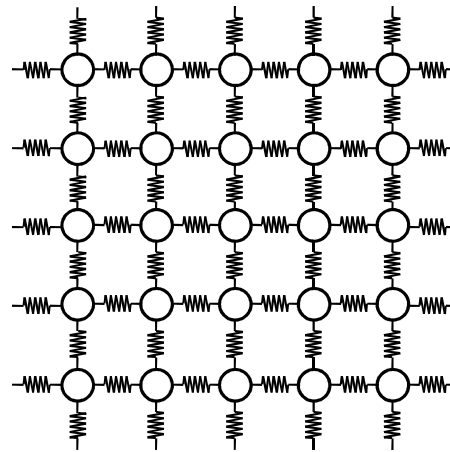


3. Sólidos Cristalinos

Supongamos un sólido cristalino simple (Ar; NaCl; C;) formado por N átomos (siendo N muy grande)

Para calcular sus propiedades podemos tratarlo como si fuera una gran molécula:

- 3 grados de libertad de traslación
- 3 grados de libertad de rotación
- $3N - 6 \approx 3N$ vibraciones



Vibraciones reticulares

3. Sólidos Cristalinos

La capacidad calorífica de nuestro sólido se podrá escribir:

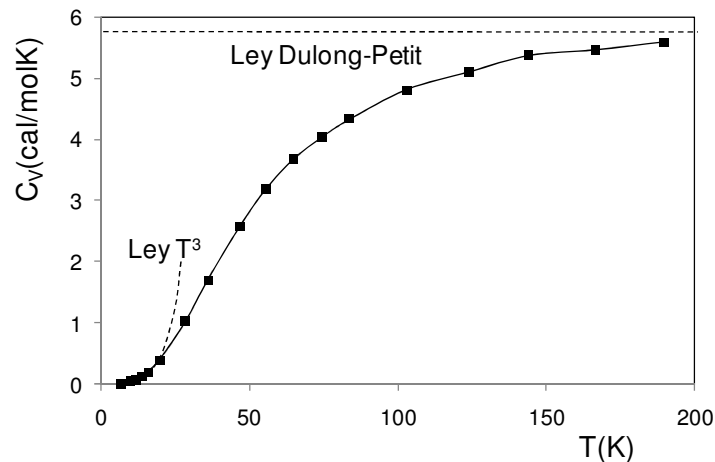
$$C_V = C_{V,\text{tras}} + C_{V,\text{rot}} + C_{V,\text{vib}} + C_{V,\text{ele}}$$

Suponiendo que nuestra muestra de sólido no se traslade ni rote y además sea un sólido con estado excitados electrónicos separados del fundamental:

$$C_V \approx C_{V,\text{vib}}$$

Clásicamente, la capacidad calorífica debería ser $3N \cdot (2/2)k = 3Nk$

- El valor $3Nk$ sólo se alcanza a T altas (Ley Dulong-Petit)
- A T bajas la C_V crece como T^3 (Ley de Debye)



3. Sólidos Cristalinos

$$C_{V,\text{vib}} = \left(\frac{\partial U_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

$$U_{\text{vib}} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q_{\text{vib}}}{\partial T} \right)_{N,V}$$

Para calcular la función de partición vibracional del sistema, recordemos que nuestro sólido es como una gran molécula formada por N átomos, con aprox. $3N$ vibraciones

Si las vibraciones las suponemos independientes y armónicas:

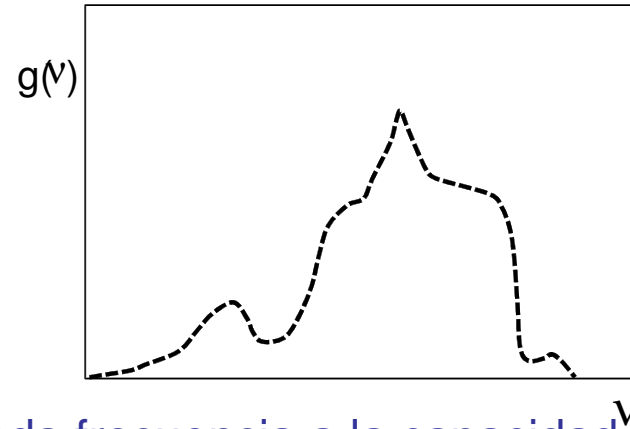
$$Q_{\text{vib}} \approx \prod_{i=1}^{3N} q_{\text{vib},i} = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}$$

Y la energía interna y la capacidad calorífica se podrá escribir como suma de las contribuciones de cada vibración, que ya vimos que, al igual que en las moléculas, se puede escribir como:

$$U_{\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N} u_{\text{vib},i} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)} \quad \longrightarrow \quad C_{V,\text{vib}} = \sum_{i=1}^{3N} c_{V,\text{vib},i} = \sum_{i=1}^{3N} k \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT} \right)^2 e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1 \right)^2}$$

3. Sólidos Cristalinos

El problema surge porque al haber tantas frecuencias lo único que podemos saber es la función de distribución de las mismas:



No podemos calcular la contribución de cada frecuencia a la capacidad calorífica, pero si podemos calcular el valor medio:

$$c_{V,vib,i} = k \frac{\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1\right)^2} \quad \Rightarrow \quad \langle c_{V,vib} \rangle = \int_{\forall \nu} k \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} g(\nu) d\nu$$

Y el valor total será entonces el valor medio x el número de vibraciones:

$$C_{V,vib} = 3N \langle c_{V,vib} \rangle = 3Nk \int_{\forall \nu} \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} g(\nu) d\nu$$

3. Sólidos Cristalinos

Los diferentes modelos surgen por las aproximaciones usadas para $g(\nu)$

$$C_{V,\text{vib}} = 3N \langle c_{V,\text{vib}} \rangle = 3Nk \int \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} g(\nu) d\nu$$

Modelo de Einstein

Todas las vibraciones del sólido tienen lugar con una misma frecuencia (ν_E)

$$g(\nu) = \begin{cases} 0 & \nu \neq \nu_E \\ 1 & \nu = \nu_E \end{cases}$$

Con esta función de distribución, el cálculo de la integral es muy sencillo:

$$C_{V,\text{vib}} = 3Nk \int \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2} g(\nu) d\nu = 3Nk \frac{\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1\right)^2} = 3Nk \frac{\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1\right)^2} \quad \theta_E = \frac{h\nu_E}{k}$$

3. Sólidos Cristalinos

$$C_{V,\text{vib}} = 3Nk \frac{\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu_E}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu_E}{kT}} - 1\right)^2}$$

Si tomamos límites de altas y bajas T:

- Si $T \rightarrow \infty$

$$e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \approx 1 + \frac{h\nu_E}{kT}$$
$$C_{V,\text{vib}} \approx 3Nk \frac{\left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 \left(1 + \frac{h\nu_E}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{h\nu_E}{kT} - 1\right)^2} = 3Nk \left(1 + \frac{h\nu_E}{kT}\right) \approx 3Nk$$

- Si $T \rightarrow 0$

$$e^{\frac{h\nu_E}{kT}} \gg 1$$

$$C_{V,\text{vib}} \approx 3Nk \left(\frac{h\nu_E}{kT}\right)^2 \frac{1}{e^{\frac{h\nu_E}{kT}}} \propto T^{-2} e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}$$

La expresión de Einstein explica de forma muy sencilla la variación de la capacidad calorífica con la temperatura. Pero aunque da cuenta de la ley de Dulong-Petit, no es capaz de reproducir la ley de Debye

3. Sólidos Cristalinos

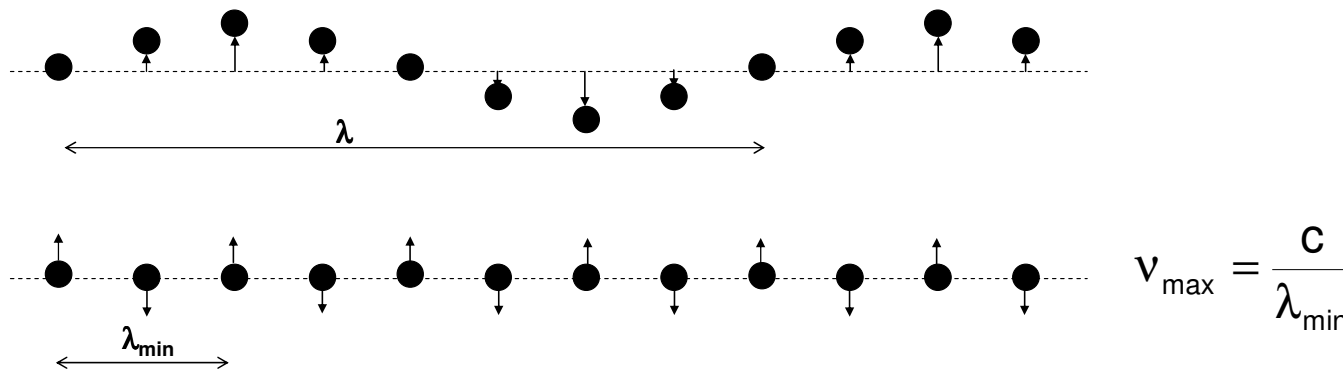
Los diferentes modelos surgen por las aproximaciones usadas para $g(\nu)$

Modelo de Debye

Las vibraciones del sólido se distribuyen como los movimientos armónicos en medios continuos (ej: vibraciones sonoras en el aire)

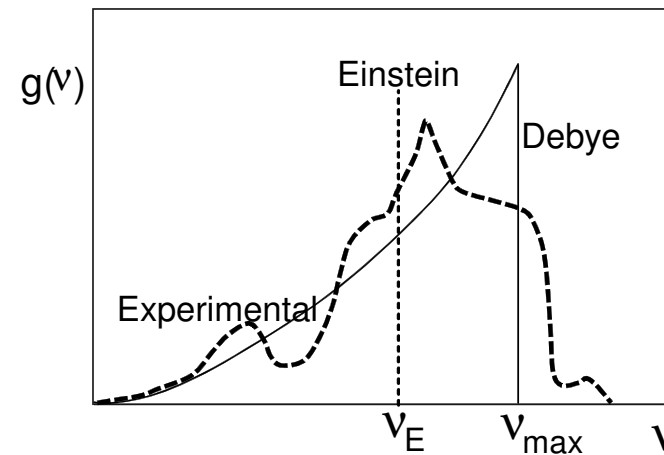
$$g(\nu) = \begin{cases} A\nu^2 & \nu \leq \nu_{\max} \\ 0 & \nu > \nu_{\max} \end{cases}$$

La existencia de una frecuencia máxima viene determinada por la naturaleza discreta del sólido



3. Sólidos Cristalinos

Comparación entre las funciones de distribución de Einstein, Debye y experimental:



Utilizando la distribución de Debye, la capacidad calorífica queda

$$C_{V,vib} = 3Nk \int_0^{v_{max}} \frac{\left(\frac{hv}{kT}\right)^2 e^{\frac{hv}{kT}}}{\left(e^{\frac{hv}{kT}} - 1\right)^2} Av^2 dv$$

Expresión que hay que resolver numéricamente

3. Sólidos Cristalinos

$$C_{V,vib} = 3Nk \int_0^{v_{max}} \frac{\left(\frac{hv}{kT}\right)^2 e^{\frac{hv}{kT}}}{\left(e^{\frac{hv}{kT}} - 1\right)^2} Av^2 dv$$

Si tomamos límites de altas y bajas T:

- Si $T \rightarrow \infty$ $e^{\frac{hv_E}{kT}} \approx 1 + \frac{hv_E}{kT}$

$$C_{V,vib} \approx 3Nk \int_0^{v_{max}} \frac{\left(\frac{hv}{kT}\right)^2 \left(1 + \frac{hv}{kT}\right)}{\left(1 + \frac{hv}{kT} - 1\right)^2} Av^2 dv \approx 3Nk \int_0^{v_{max}} \left(1 + \frac{hv}{kT}\right) Av^2 dv \approx 3Nk \int_0^{v_{max}} Av^2 dv = 3Nk$$

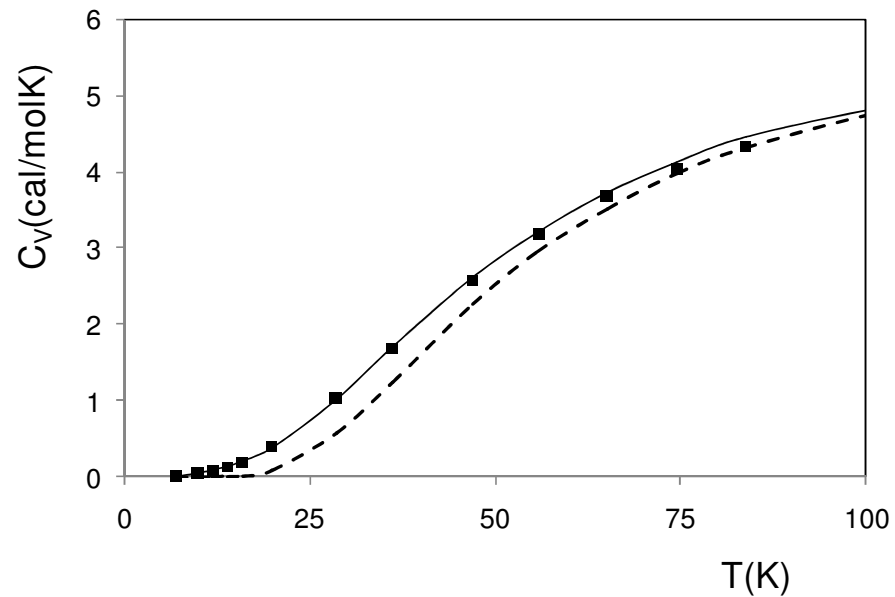
- Si $T \rightarrow 0$ $x = \frac{hv}{kT}$ $x_{max} = \frac{hv_{max}}{kT} \rightarrow \infty$

$$C_{V,vib} = 3Nk \int_0^{x_{max}} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} A \left(\frac{kT}{h} x\right)^2 \left(\frac{kT}{h}\right) dx \approx 3Nk A \left(\frac{k}{h}\right)^3 T^3 \int_0^{\infty} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = C'T^3$$

El modelo de Debye explica la variación de la capacidad calorífica de los sólidos con la temperatura; tanto a altas T (ley de Dulong-Petit) como a bajas T (ley de Debye).

3. Sólidos Cristalinos

Variación de la capacidad calorífica molar de la plata metálica con la temperatura en los modelos de Einstein (línea discontinua) y Debye (línea continua). Los datos experimentales aparecen como cuadrados.



4. Estado Líquido

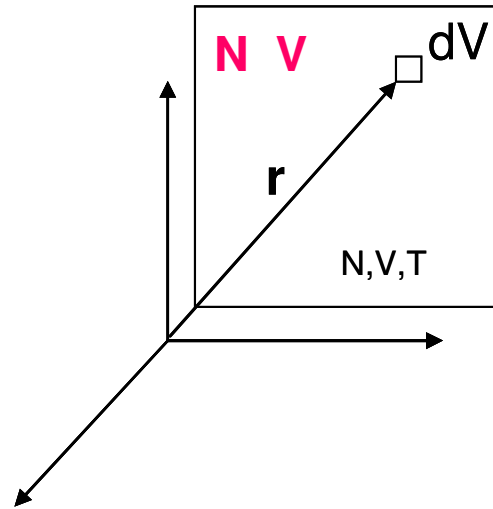
El estado líquido no está ni tan ordenado como los sólidos ni tan desordenado como los gases

El estado líquido no presenta interacciones tan fuertes como los sólidos ni tan débiles como los gases

*Aunque existen diversas teorías sobre líquidos nosotros vamos a abordar el estudio desde la **función de distribución radial**, una magnitud que nos informa de la estructura y propiedades de los líquidos*

4. Estado Líquido

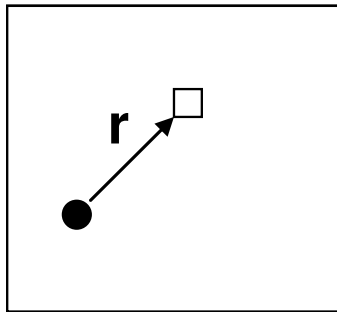
Función de distribución radial



$$\rho(\mathbf{r}) = \langle dN/dV \rangle$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \langle dN/dV \rangle = N/V$$

(fluidos isotrópicos)



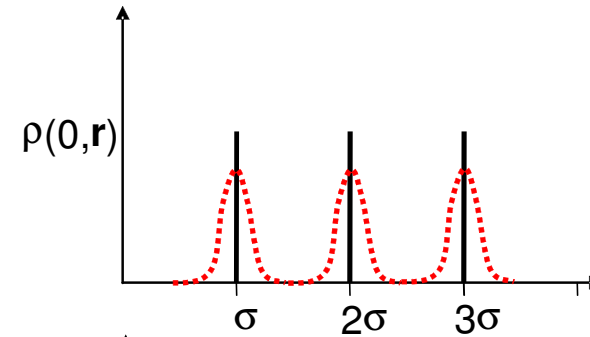
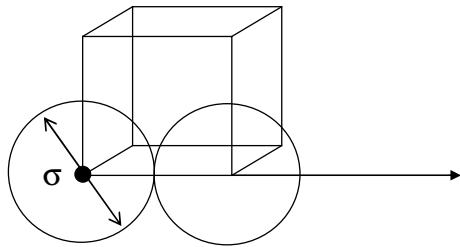
$$\rho(0, \mathbf{r})$$

Densidad Local

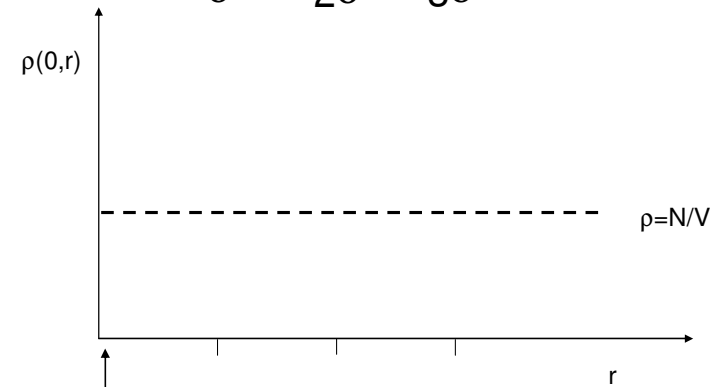
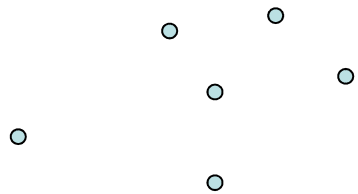
4. Estado Líquido

Función de distribución radial

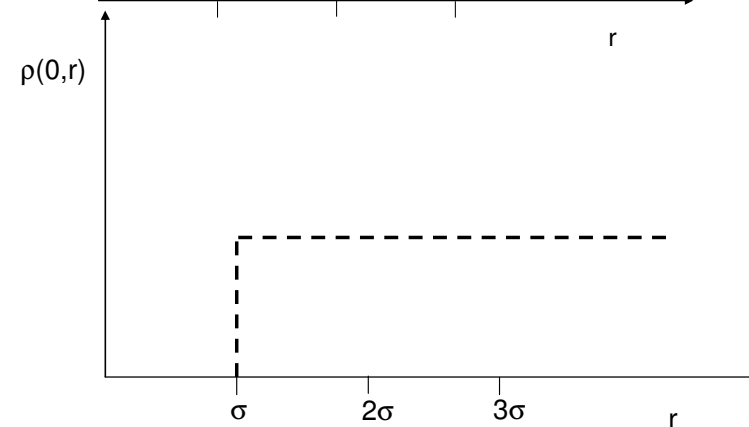
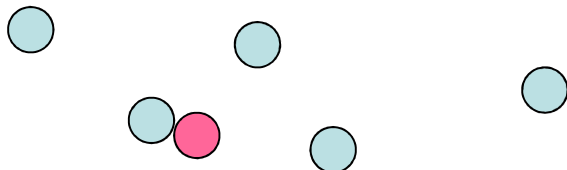
•Sólido



•Gas Ideal (moléculas puntuales)



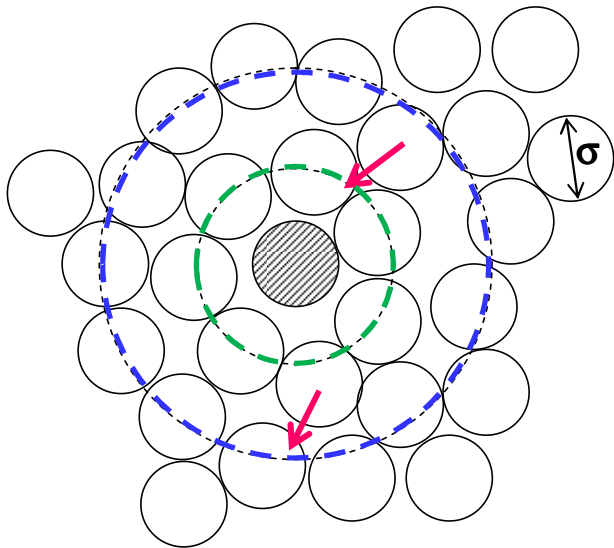
•Gas Esferas Rígidas (diluido)



4. Estado Líquido

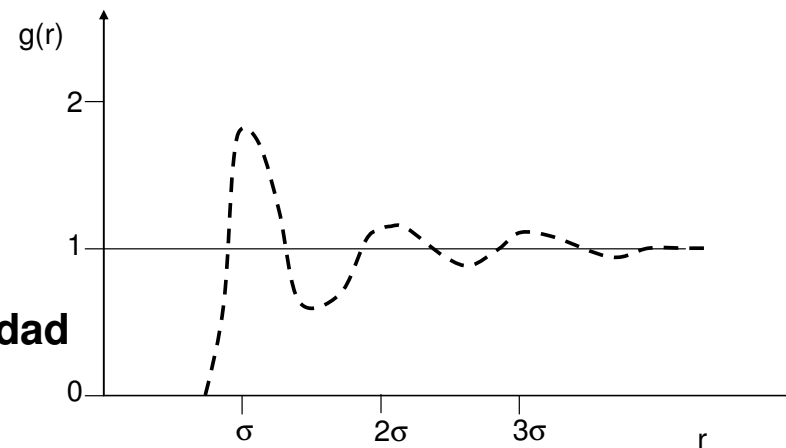
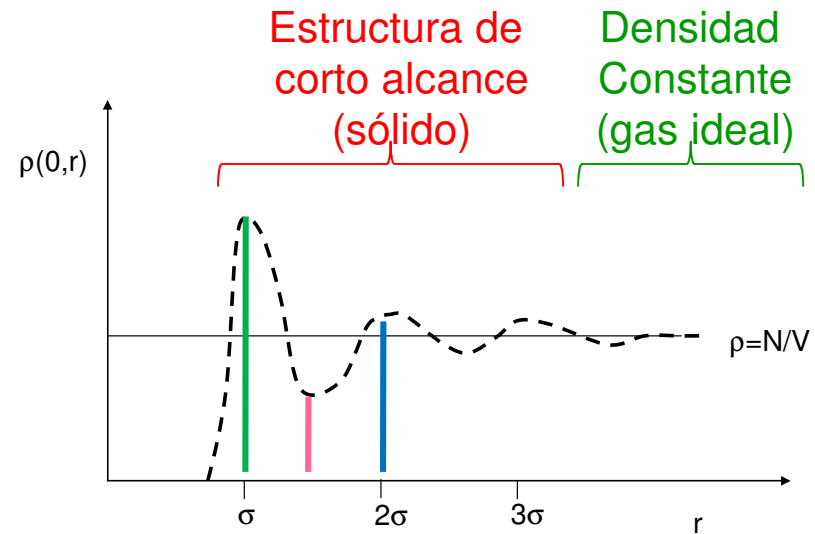
Función de distribución radial

• *Líquido Simple*



$$g(r) = \frac{\rho(0,r)}{\rho}$$

Mide las desviaciones respecto de la idealidad



4. Estado Líquido

Función de distribución radial

• ¿Qué información podemos obtener de la función $g(r)$?

- La probabilidad de encontrar una molécula entre r y $r+dr$ de otra dada será

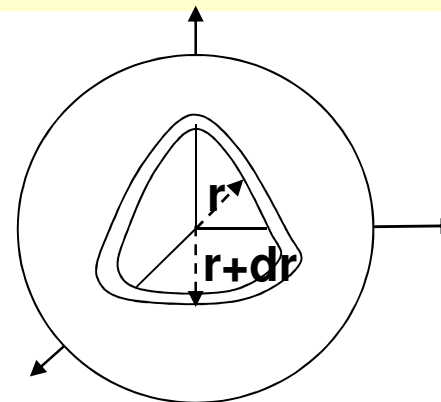
$$dp_r = \frac{dN_r}{N}$$

- El número de moléculas entre r y $r+dr$ de otra dada será = densidad x volumen

$$dp_r = \frac{\rho(0,r)}{N} dV = \frac{\rho g(r)}{N} 4\pi r^2 dr$$

$$dp_r = f(r) dr$$

$$f(r) = \frac{4\pi\rho}{N} r^2 g(r)$$



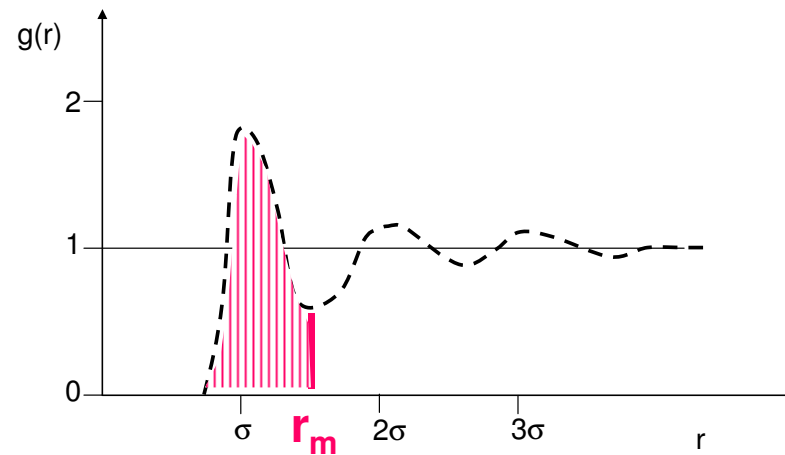
$g(r)$ nos informa de cómo se distribuyen las moléculas unas respecto a otras en función de la distancia

4. Estado Líquido

Función de distribución radial

• *Información estructural: Número coordinación*

$$N_C = \int_0^{r_m} dN_r$$



$$N_C = \int_0^{r_m} dN_r = \int_0^{r_m} \rho(0,r)dV$$

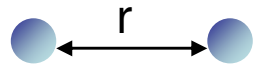
$$N_C = \int_0^{r_m} \rho g(r) 4\pi r^2 dr = 4\pi\rho \int_0^{r_m} g(r)r^2 dr$$

4. Estado Líquido

Función de distribución radial

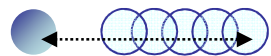
• *Información termodinámica: Contribución de la interacción a energía interna*

- Energía de interacción de UNA molécula con OTRA situada a r



$$V_{\text{int}}(r)$$

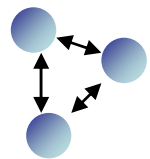
- Energía de interacción promedio de UNA molécula con OTRA (entre 0 y ∞)



$$\langle u_{\text{int}} \rangle = \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) dp_r$$

$$\langle u_{\text{int}} \rangle = \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{dN_r}{N} = \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{\rho(0,r)dV}{N} \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{\rho g(r)4\pi r^2 dr}{N}$$

- Energía de interacción promedio en el líquido



¿Cuántos pares de moléculas hay?

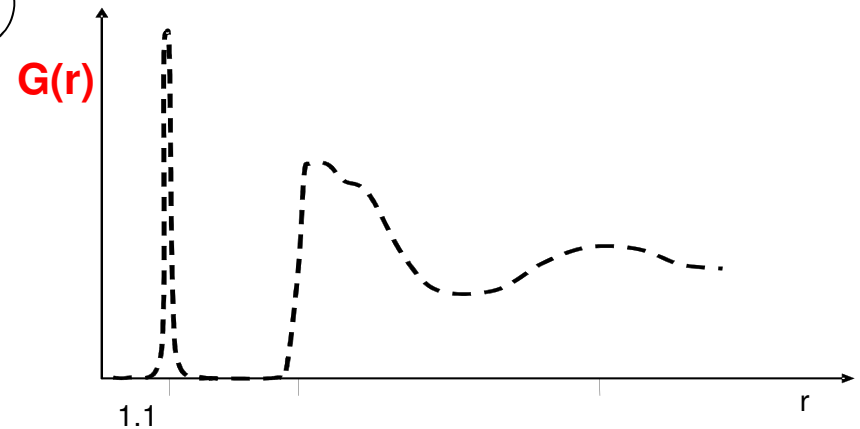
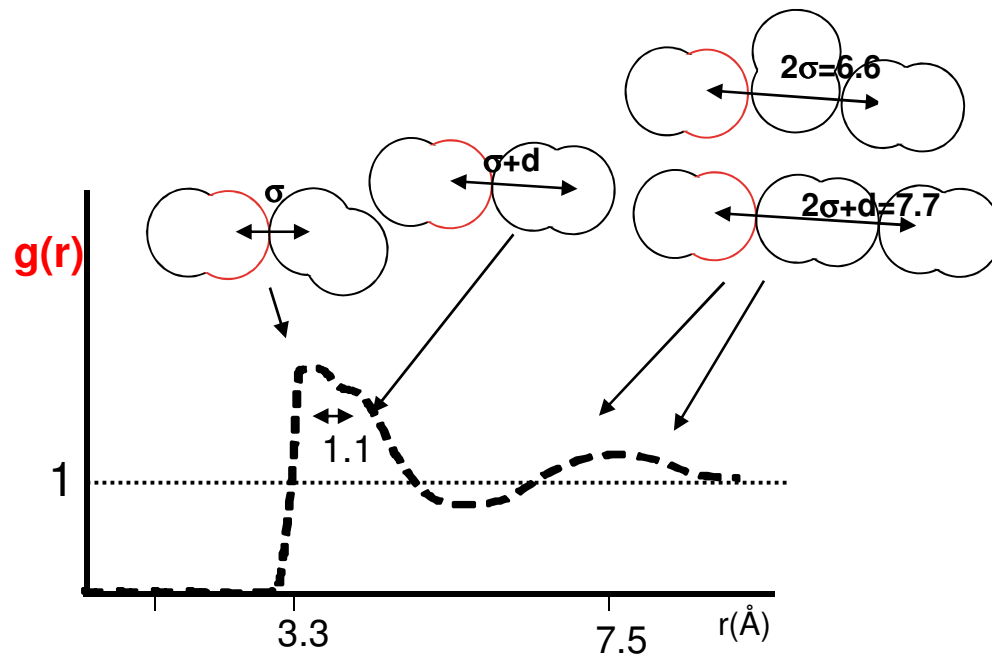
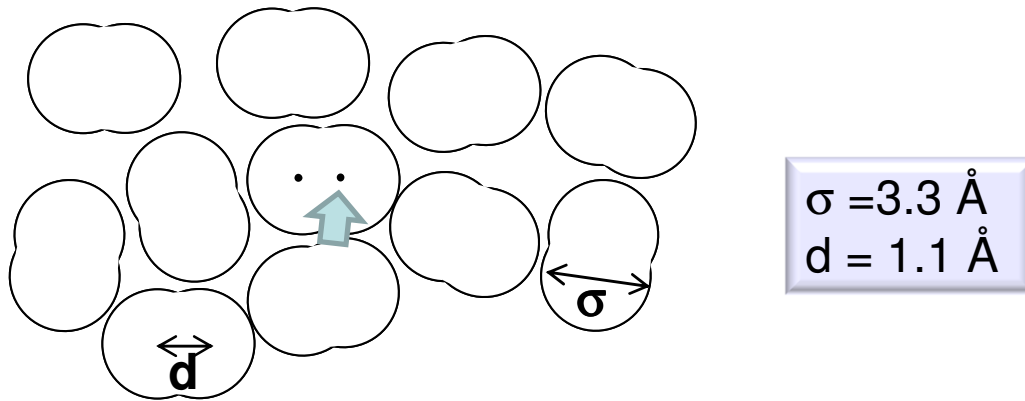
$$N(N-1)/2 \sim N^2/2$$

$$U_{\text{int}} = \frac{N^2}{2} \langle u_{\text{int}} \rangle = \frac{N^2}{2} \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) \frac{\rho g(r)4\pi r^2 dr}{N} = 2\pi\rho N \int_0^{\infty} V_{\text{int}}(r) g(r) r^2 dr$$

4. Estado Líquido

Función de distribución radial

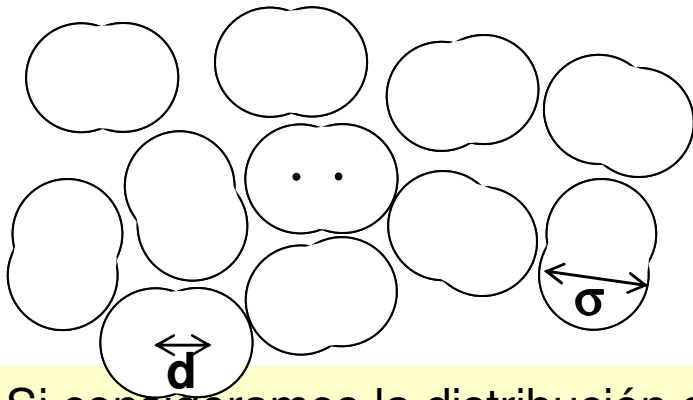
• Líquidos Poliatómicos: $N_2(l)$



4. Estado Líquido

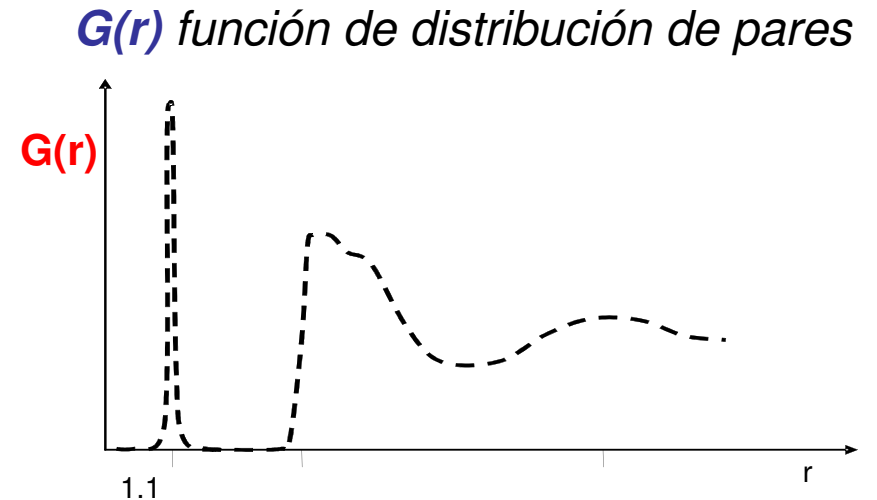
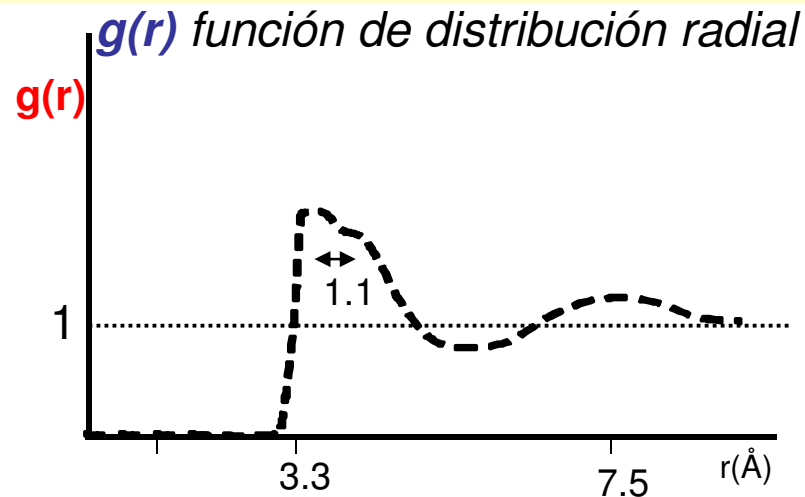
Función de distribución radial

• *Líquidos Poliatómicos: $N_2(l)$*



- Si consideramos la distribución de los átomos de OTRAS moléculas respecto a uno

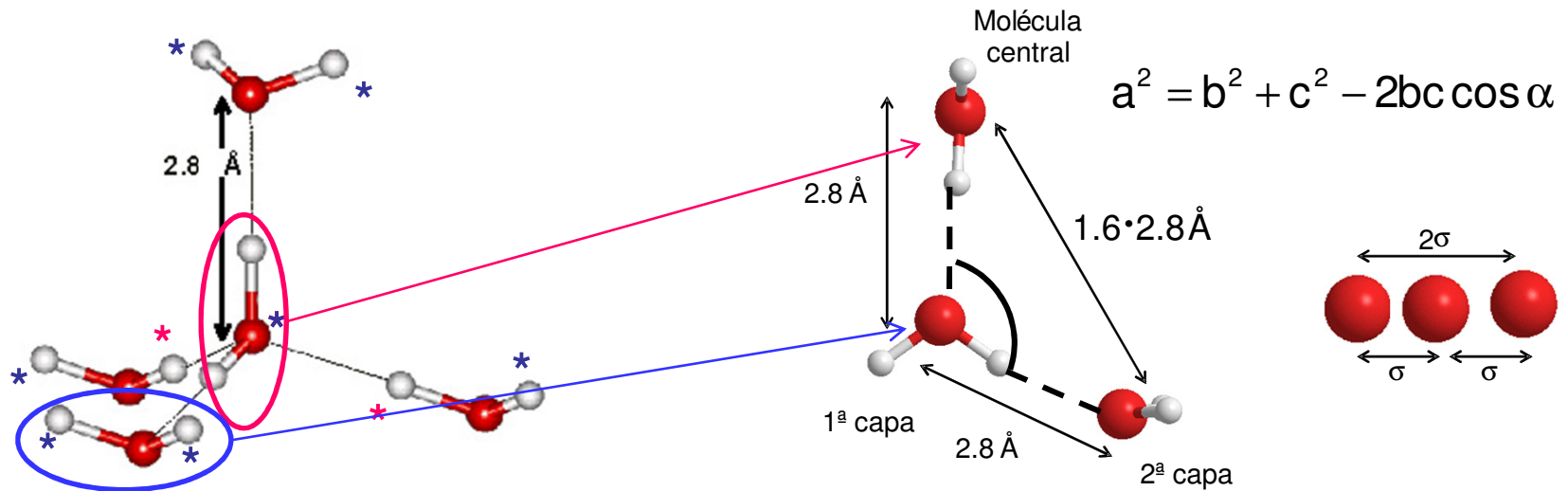
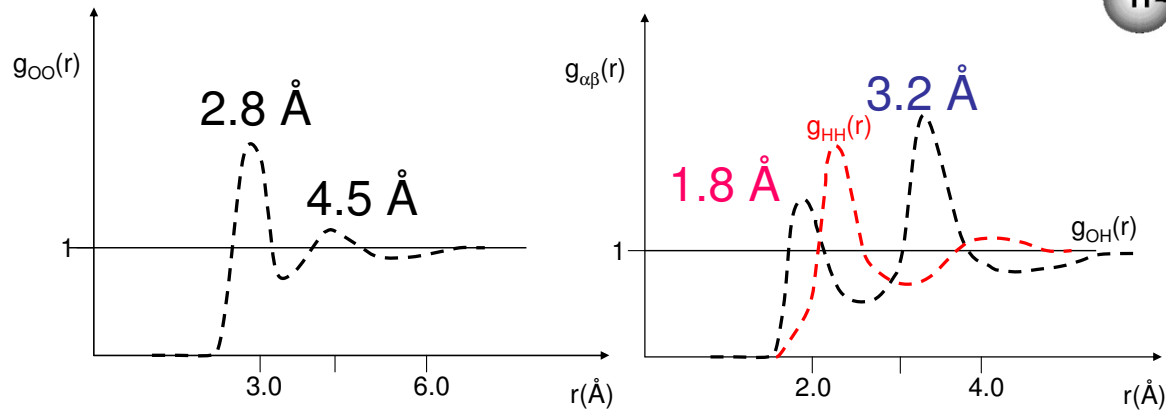
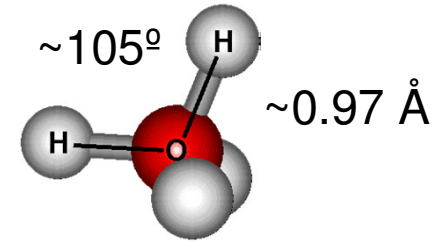
- Si consideramos la distribución de TODOS los átomos respecto a uno



4. Estado Líquido

Función de distribución radial

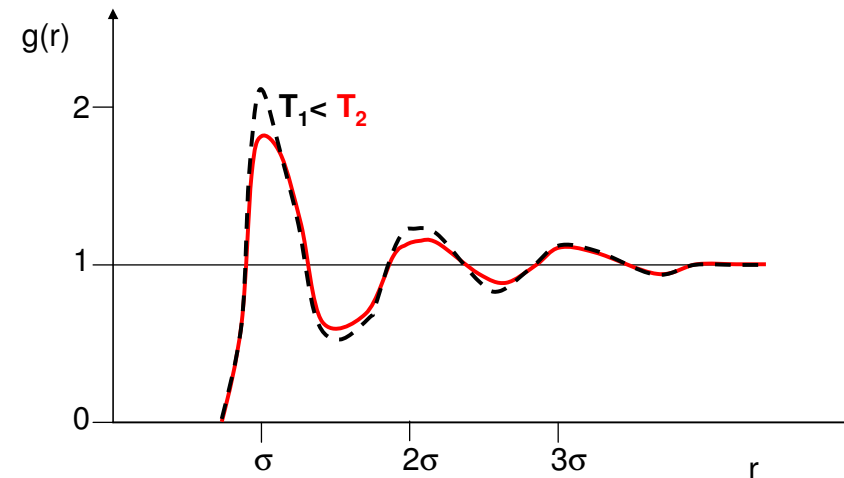
• Líquidos Poliatómicos: $H_2O(l)$



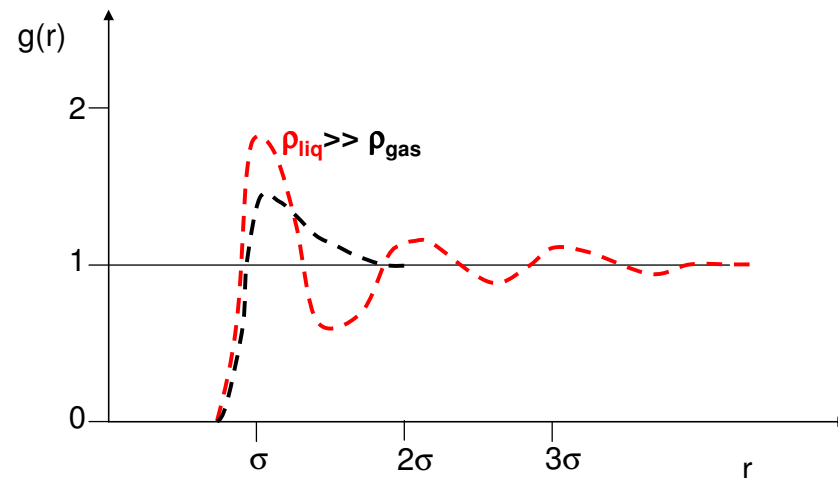
4. Estado Líquido

Estructura de los líquidos (líquidos simples)

•Efecto Temperatura (densidad cte)



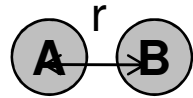
•Efecto densidad (temperatura cte)



4. Estado Líquido

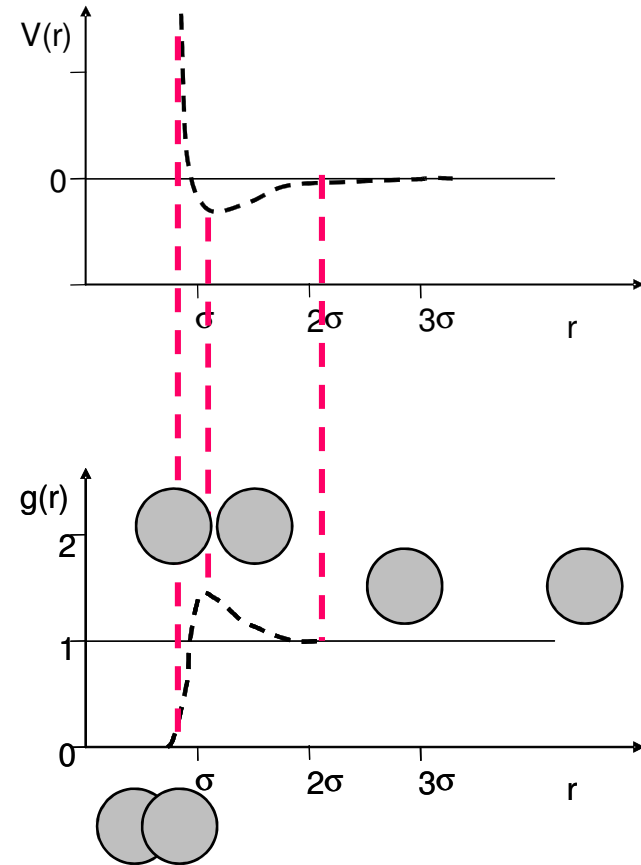
Estructura de los líquidos

• Gas real (de moléculas esféricas)



Factor Boltzmann $p \propto e^{-V_{\text{int}}(r)/kT}$

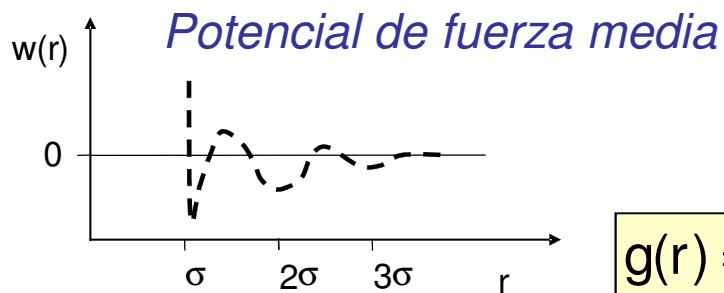
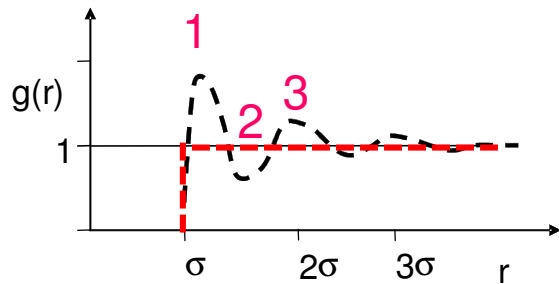
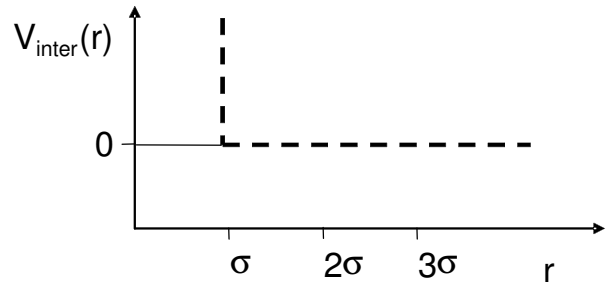
$$g(r) = e^{-V_{\text{int}}(r)/kT}$$



4. Estado Líquido

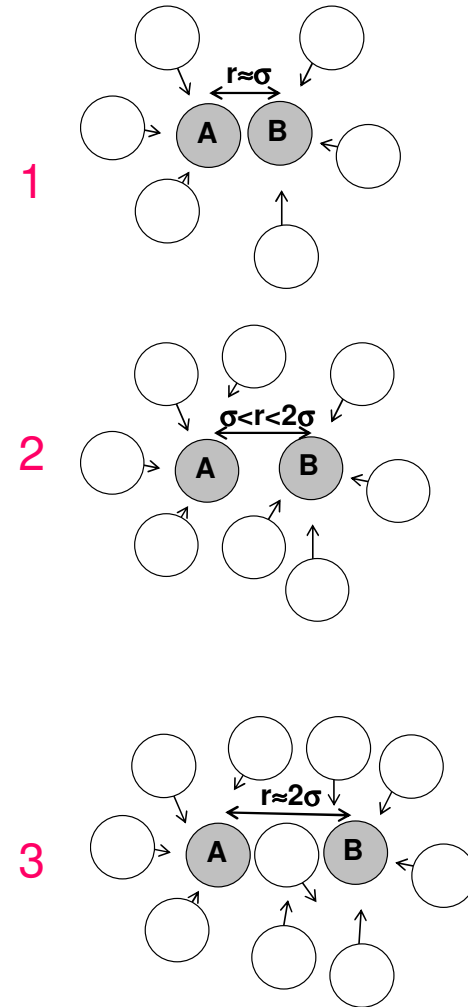
Estructura de los líquidos

• Líquido de esferas rígidas



Potencial de fuerza media

$$g(r) = e^{-w(r)/kT}$$



4. Métodos de Simulación

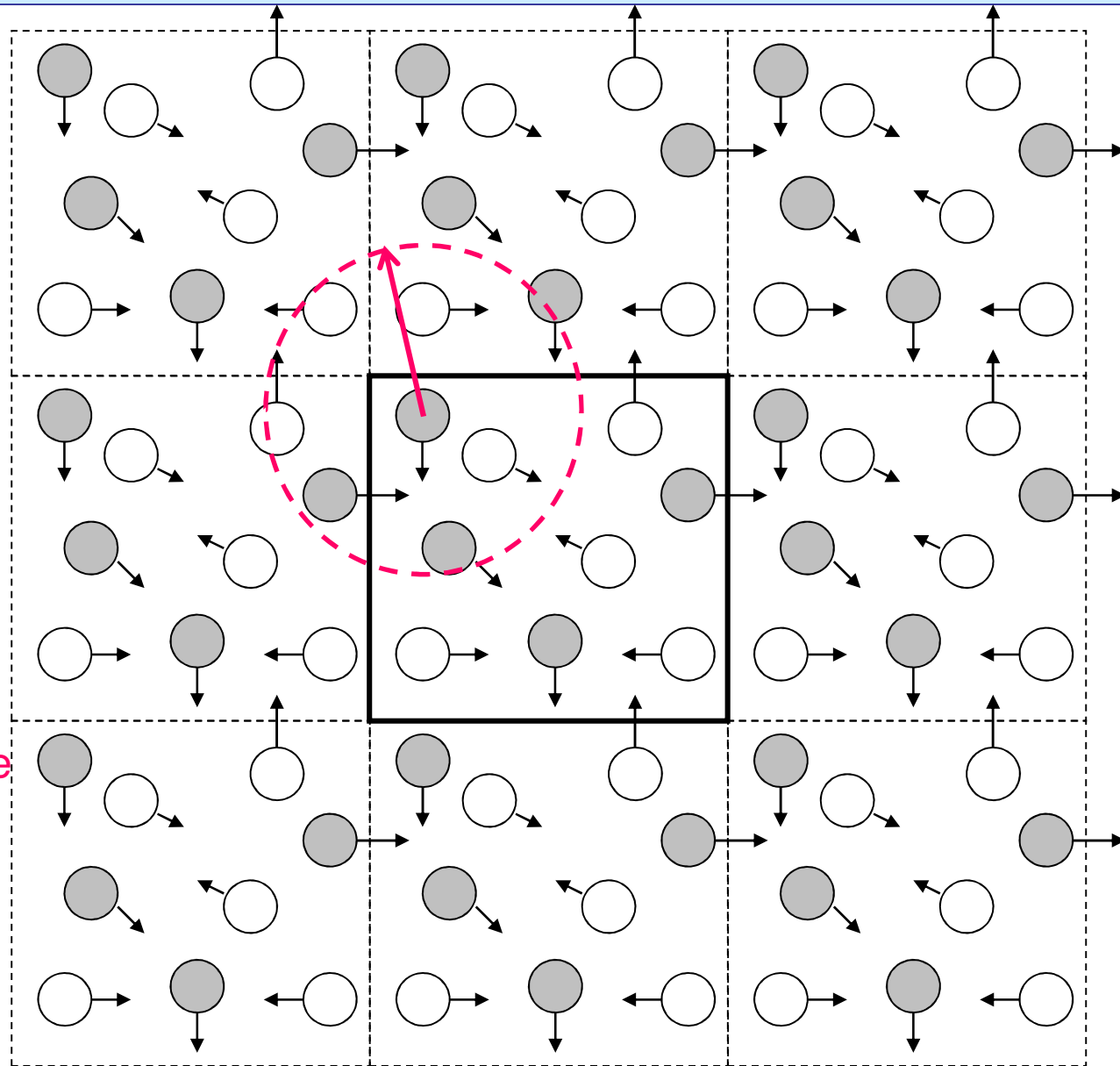
- *Estudio mediante ordenador de sistemas formados por N moléculas interactuando con potenciales 'realistas'*
- *Es necesario general muchos microestados del sistema para obtener propiedades macroscópicas: energías, $g(r)$, velocidades, ...*

Problemas

- *El número de moléculas que pueden describirse es limitado: 10^4 - 10^5 .
Una gota de agua de 10^4 moléculas tiene un radio de ~ 40 Å!!!*
- *El número de microestados que pueden generarse es limitado, llegando a cubrir entre los nanosegundos y los microsegundos de la evolución del sistema.*

4. Métodos de Simulación

Nº Moléculas



Para calcular las interacciones se trunca a una determinada distancia r_{cut}

4. Métodos de Simulación

Microestados

- Generación al azar: Métodos Monte Carlo
- Generación por ecuaciones Newton: Métodos Dinámica Molecular

$$m_j \frac{d^2 \vec{r}_j}{dt^2} = \vec{F}_j = -\vec{\nabla}_j V(\vec{r}_j)$$

$$\vec{r}_j(t + \Delta t) = \vec{r}_j(t) + \vec{v}_j(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}_j(t)\Delta t^2 + \dots$$

$$\vec{v}_j(t + \Delta t) = \vec{v}_j(t) + \vec{a}_j(t)\Delta t + \dots$$

Desarrollo en series de Taylor

*Tomamos Δt tal que podamos considerar las fuerzas constantes
(del orden de 1 fs)*

$$U(r) = 4 \epsilon [(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$$

Distance: $r^* = r/\sigma$

Energy: $U^*(r^*) = U(r)/\epsilon$

Temperature: $T^* = T/(\epsilon/k_B)$

Volume: $V^* = V/\sigma^3$

Time step: $t^* = t/\tau_0$

Number Density: $\rho^* = \rho\sigma^3 = N\sigma^3/V$

The unit of time τ_0 is given by $\tau_0 = [m\sigma^2/48\epsilon]^{1/2}$, where m is the molecular mass.

