

Procesos radiativos

3. Termodinámica y mecánica estadística

Alberto Carramiñana
INAOE

Tonantzintla, 17 de octubre de 2024

3. Termodinámica y mecánica estadística

3.1. Termodinámica: las leyes de la termodinámica.

3.2. Mecánica estadística

3.2.1. Descripción estadística de un sistema: estado del sistema, ensemble estadístico, espacio fase.

3.2.2. Definición estadística de la entropía;

3.2.3. La función de partición;

3.2.4. Gas ideal clásico; distribución de Maxwell-Boltzmann.

3.3. Gases cuánticos

3.3.1. Función de partición del ensemble gran canónico;

3.3.2. Aplicación a un gas de fotones;

3.3.3. Gas ideal de fermiones en degeneración: gas degenerado no relativista; gas degenerado relativista; estrellas degeneradas.

3.4. Reacciones en equilibrio

3.4.1. Ley de acción de masas; 3.4.2. Ley de Boltzmann; 3.4.3. Ecuación de Saha.

3. Termodinámica y mecánica estadística - algunas referencias

- ▶ “The physics of astrophysics: I. Radiation”, F. Shu, ed. University Science
- ▶ “Radiation processes in astrophysics”, Rybicki, Lightmann, ed. Wiley.
- ▶ “Fundamentals of statistical and thermal physics”, Reif, ed. McGraw Hill.
- ▶ “Termodinámica”, Callen, editorial AC.
- ▶ “Introducción a la termodinámica clásica”, García-Colín.
- ▶ “Gravitation and cosmology: principles and applications of the general theory of relativity”, Stephen Weinberg (§3.3.3).

3.1. Termodinámica

- ▶ Estudia la interacción de **sistemas macroscópicos** con su entorno.
- ▶ Los sistemas termodinámicos se acotan por una frontera que define su tamaño y actúa como interfaz con los alrededores.
- ▶ El tamaño del sistema puede cuantificarse con parámetros dimensionales, como volumen, o número de partículas que lo componen.
- ▶ Las leyes de la termodinámica establecen un marco formal para el estudio de sistemas macroscópicos bajo el concepto de **equilibrio termodinámico**:

Un sistema está en equilibrio termodinámico cuando las variables que lo describen no varían con el tiempo.

- Dos sistemas están en equilibrio termodinámico mutuo si al establecer contacto en ellos las variables termodinámicas que describen a cada uno no varían.
- ▶ La termodinámica se aplica a sistemas en equilibrio y se basa en 3+1 leyes.

3.1. Termodinámica - ley cero; definición de temperatura

- ▶ La ley cero define el equilibrio termodinámico entre sistemas a través de conjuntos, o *clases de equivalencia*:

Dados tres sistemas termodinámicos A , B y C , si los sistemas A y B están cada uno en equilibrio termodinámico con C , entonces A y B se encuentran en equilibrio entre ellos.

- ▶ El equilibrio de A y B , descritos por las variables $\{X_A, Y_A, \dots\}$ y $\{X_B, Y_B, \dots\}$, constantes en el tiempo, define la temperatura, $T = f(X, Y, \dots)$, siendo la función f particular a cada sistema.
- El equilibrio entre los dos sistemas se da cuando los valores numéricos de T coinciden,

$$T_A = f_A(X_A, Y_A, \dots) = T_B = f_B(X_B, Y_B, \dots). \quad (1)$$

- ▶ Una clase de sistemas en equilibrio define una temperatura.

3.1. Termodinámica - variables de estado; ecuación de estado

- ▶ Un punto en el espacio $\{X, Y, \dots\}$, define un estado del sistema. Las variables $\{X, Y, \dots\}$ se denominan **variables de estado**.
 - La función f define la **ecuación de estado** del sistema.
- ▶ En un gas ideal clásico, las variables de estado son la presión, p , y el volumen, V .
 - La ecuación de estado del gas ideal clásico es,

$$pV = NkT, \quad (2)$$

con N número de partículas que constituyen el gas, k constante de Boltzmann.

- Referida a la densidad de masa ρ ,

$$p = \frac{\rho kT}{\mu m_H}, \quad (3)$$

con μ la masa molecular del gas y m_H la unidad de masa atómica¹

¹ $k = 1.380\,650\,5(24) \times 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$; $m_H = 1.660538 \times 10^{-24} \text{ g}$.

3.1. Termodinámica - primera ley; conservación de la energía

- ▶ A un estado termodinámico de un sistema le corresponde una *energía interna*, E , constante para un sistema aislado.
- ▶ Un sistema que interacciona con sus alrededores tiene un cambio de energía interna dado por,

$$dE = \delta Q + \delta W , \quad (4)$$

con Q el calor absorbido por el sistema, W el trabajo realizado sobre el mismo.

- ▶ El símbolo δ indica que las diferenciales no son necesariamente exactas.
 - Una diferencial exacta se anula al integrarla sobre trayectorias cerradas.
- ▶ Las diferenciales de las variables de estado son exactas.

3.1. Termodinámica - primera ley; trabajo

- ▶ El trabajo termodinámico W describe interacciones del sistema con sus alrededores, alterando su estado.
 - Su forma es $dW = \vec{F} \cdot d\vec{\lambda}$, siendo F fuerza generalizada, λ desplazamiento generalizado \rightarrow variables termodinámicas conjugadas.
- ▶ Una de las variables conjugadas es *intensiva*, independiente de las dimensiones, y la otra *extensiva*, dependiente de las dimensiones. Ejemplos comunes:
 - **trabajo mecánico:** $dW = -p dV$, compresión de volumen V por una presión p ;
 - **trabajo magnético:** $dW = \vec{H} \cdot d\vec{M}$, al modificar la magnetización, \vec{M} , de un sistema en un campo magnético, \vec{H} ;
 - la polarización \vec{P} de un material puede ser modificada por un campo eléctrico \vec{E} realizando **trabajo eléctrico** $dW = \vec{E} \cdot d\vec{P}$;
 - **trabajo químico:** $dW = \mu_j dN_j$, en una reacción que altera N_j , el número de partículas de tipo j , con μ_j el **potencial químico**, definido como la energía necesaria para generar una partícula.

3.1. Termodinámica - calor

- ▶ El calor es, por defecto, una diferencial inexacta \neq variable de estado.
- ▶ El intercambio de calor se describe con los **valores específicos**, definidos para procesos que mantienen alguna variable de estado fija,

$$C_v \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad C_p \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P. \quad (5)$$

- Para un gas ideal, de la primera ley de la termodinámica (ecs. 2,4),

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \frac{dE}{dT}, \quad C_p = \frac{dE}{dT} + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P = C_v + Nk. \quad (6)$$

- Definiendo el **índice adiabático**, $\gamma \equiv C_p/C_v$, obtenemos la energía interna de un gas ideal,

$$\gamma = 1 + \frac{Nk}{C_v} = 1 + \frac{Nk}{dE/dT} \Rightarrow E = \frac{NkT}{\gamma - 1}. \quad (7)$$

- La energía interna de un gas ideal es independiente del volumen.

3.1. Termodinámica - Segunda ley - entropía

- ▶ Del concepto de calor se deriva el de la entropía, S , variable de estado dada por,

$$dQ = TdS. \quad (8)$$

- ▶ La segunda ley de la termodinámica establece que:

en un sistema cerrado la entropía nunca decrece,

$$dS \geq 0. \quad (9)$$

- ▶ De manera muy genérica, esta aserción incluye al Universo en su totalidad, sistema cerrado cuya entropía debe ser creciente con el tiempo.
- ▶ En un sistema cerrado, procesos con $dS = 0$ son **reversibles**; procesos que implican $dS > 0$ son **irreversibles**.
- ▶ Un equilibrio estable implica **mínima energía** y **máxima entropía** \Rightarrow el equilibrio termodinámico requiere no sólo equilibrio térmico, $T_A = T_B$, sino también mecánico, $P_A = P_B$.
- Si se incluyen interacciones químicas, también $\mu_A = \mu_B$.

3.1. Termodinámica - tercera ley; estado de mínima energía

- ▶ La tercera ley establece que la entropía de un sistema se anula en el estado definido por

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = 0. \quad (10)$$

- ▶ Este estado corresponde al de **mínima** energía interna y permite definir una escala de temperaturas en la que el cero absoluto corresponde con **entropía nula**.
- ▶ Nernst enunció en 1906 la tercera ley con el postulado alternativo:

la isoterma de un sistema a temperatura cero corresponde con una de sus adiabáticas.

3.1. Termodinámica - entropía del gas ideal clásico

- ▶ De (8) se tiene la expresión para la entropía de un gas ideal,

$$S = Nk \ln T/(\gamma - 1) + Nk \ln V + S_0, \quad (11)$$

con S_0 constante de integración.

- ▶ Existe un conflicto entre la entropía de un gas ideal clásico (11) y la existencia de una escala absoluta de temperatura, determinada por $S \rightarrow 0$ para $T \rightarrow 0$.
- ▶ La ecuación de estado del gas ideal clásico pierde validez a temperaturas bajas, donde se requiere una descripción cuántica (§3.3).

3.2. Mecánica estadística

- ▶ La mecánica estadística interpreta procesos macroscópicos en términos de las propiedades individuales de las partículas que constituyen los sistemas.
- ▶ Requiere una descripción estadística de los micro-estados de un sistema, ligada al formalismo termodinámico.

3.2 Mecánica estadística

3.2.1 Descripción estadística de un sistema:

estado del sistema, espacio fase, ensemble estadístico.

3.2.2 Definición estadística de la entropía;

3.2.3 La función de partición;

3.2.4 Gas ideal clásico; distribución de Maxwell-Boltzmann.

3.3 Gases cuánticos

3.4 Reacciones en equilibrio

3.2. Mecánica estadística - 1. Descripción estadística de un sistema clásico

- ▶ La descripción de un sistema puede hacerse conforme a las leyes de la mecánica clásica o de la mecánica cuántica.
- ▶ En **mecánica clásica** el estado de una partícula está dado por su posición y momento en un tiempo determinado, $\{\vec{x}(t), \vec{p}(t)\}$.
 - La evolución del sistema se describe con la ecuación de movimiento y las fuerzas que actúan sobre ella.
- ▶ Para especificar el estado de un sistema de N partículas requerimos coordenadas en un tiempo dado, $\{\vec{x}_j(t), \vec{p}_j(t); j = 1, \dots, N\}$, y las interacciones entre partículas.
 - Este tipo de descripción no es práctica: además de ser N un número inmanejable, no es posible conocer con **precisión absoluta** posiciones y momentos.

3.2. Mecánica estadística - 1. Descripción estadística de sistemas cuánticos

- ▶ La descripción cuántica de un sistema de N partículas se hace mediante la función de onda, $\psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_N)$, que depende de $3N$ coordenadas y el Hamiltoniano, que describe las interacciones.
- La función de onda puede especificarse frecuentemente con números cuánticos.
- Así, un sistema de cuatro osciladores armónicos 1D puede describirse con cuatro números cuánticos $\{n_1, n_2, n_3, n_4\}$, siendo cada n_i un número natural.
- Distintos estados pueden tener misma energía,

$$E = (n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + 2)\hbar\omega.$$

- El conjunto de funciones de onda $\psi_{\{n_1, \dots, n_4\}}$ es enumerable, facilitando la descripción estadística del sistema.

3.2. Mecánica estadística - 1. Descripción estadística: ensemble estadístico

- ▶ No todo micro-estado es consistente con un estado termodinámico dado.
 - Por ejemplo, la energía interna del sistema limita los micro-estados accesibles.
- ▶ Los estados que cumplen con las restricciones macroscópicas específicas se denominan **estados accesibles** y definen el **ensemble estadístico**.
- ▶ En el caso de cuatro osciladores armónicos unidimensionales, al asignar a la energía interna un valor dado, por ejemplo $E = 5 \hbar\omega$, el ensemble estadístico se limita a micro-estados que satisfacen

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = 3.$$

3.2. Mecánica estadística - 1. Descripción estadística: espacio fase


- ▶ Es ventajoso en general el localizar los estados de un sistema en el **espacio-fase**, formado por las posiciones y momentos que puede tener cada partícula.
- ▶ El enfoque estadístico de partículas individuales puede migrar a uno de celdas discretas de espacio-fase con dimensiones determinadas (fig. 1),

$$\Delta x \Delta p = h_0 .$$

- Esta descripción es congruente con el principio de incertidumbre, que limita el conocimiento perfecto de la posición y el momento de una partícula²,

$$\Delta x \Delta p \geq \hbar/2. \quad (12)$$

- Este enfoque sigue el principio de exclusión de Pauli, que prohíbe a partículas de espín semi-entero ocupar la misma celda de espacio fase.
- ▶ La descripción cuántica emplea celdas $\propto h$, con sus respectivas ocupaciones.
- ▶ El límite clásico, $h_0 \rightarrow 0$, corresponde con un espacio-fase continuo.

² $\hbar = h/2\pi$ con $h = 6.626\,069\,3(11) \times 10^{-27}$ erg s la constante de Planck. 

3.2. Mecánica estadística - 1. Descripción estadística: espacio fase

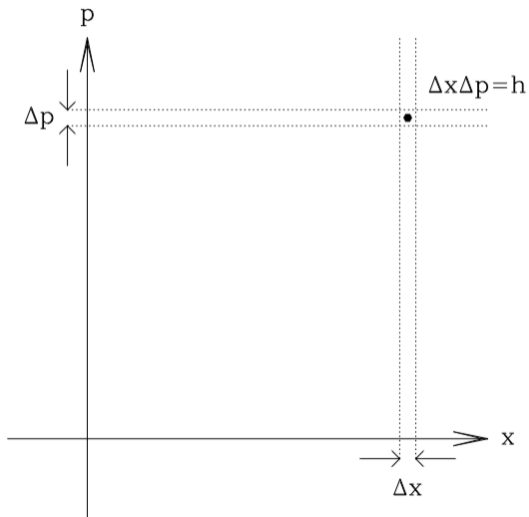


Figura 1: Partición del espacio en celdas de tamaño finito, $\Delta x \Delta p = h_0$; la descripción cuántica se hace con $h_0 = h$; el límite clásico corresponde con $h_0 \rightarrow 0$.

3.2. Mecánica estadística - 1. Descripción estadística: ensemble estadístico

- ▶ Consideramos dos ensembles:
 - el ensemble canónico, donde se restringe de la energía interna a un valor E ;
 - el ensemble gran canónico, donde se restringe simultáneamente la energía y el número de partículas, $\{E, N\}$.

3.2. Mecánica estadística - 2. Definición estadística de la entropía

- ▶ Consideramos un sistema con energía interna E .
- El número de estados accesibles, $\Omega = \Omega(E)$, permite definir la entropía de forma estadística,

$$S(E) \equiv k \ln \Omega(E), \quad (13)$$

con k la constante de Boltzmann.

- ▶ La definición es congruente con la termodinámica:
 - Ω es, de manera natural, una función creciente de E ;
 - sólo hay un estado de mínima energía: $\Omega(E_{\min}) = 1 \Rightarrow S(E_{\min}) = 0$.
- ▶ La dependencia con E y las variables extensivas, $\Omega = \Omega(E; V, N, \dots)$, permite relacionar la descripción estadística con la termodinámica.

3.2. Mecánica estadística - 2. Definición estadística de la entropía

- ▶ De la primera ley,

$$T = \frac{\partial E}{\partial S} \quad \Rightarrow \quad \beta(E) \equiv \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \quad (14)$$

- De forma similar,

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}, \quad \mu = \frac{\partial E}{\partial N} = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial N}, \quad \dots$$

- ▶ En un sistema con $\Omega(E)$ estados accesibles, podemos definir $\Omega(E, y_j)$ como el número de estados que cumplen la restricción adicional, $y = y_j$.
- ▶ La probabilidad de medir $y = y_j$ está dada por $P(y_j) = \Omega(E; y_j)/\Omega(E)$. Se desprende que el valor medio de y es:

$$\bar{y} = \frac{1}{\Omega(E)} \sum_j y_j \Omega(E, y_j).$$

3.2. Mecánica estadística - 2. Definición estadística de la entropía

- ▶ Considere el equilibrio entre dos sistemas cerrados en contacto térmico, A y A' , de energías E y E' .
 - El sistema $A^{(0)} = A + A'$ es cerrado, con energía total $E^{(0)} = E + E'$.
- ▶ Estados accesibles $\Omega(E)$, $\Omega'(E')$
 $\Rightarrow A^{(0)}$ tiene $\Omega^0(E + E') = \Omega(E)\Omega'(E')$ estados accesibles.
- ▶ La probabilidad de que A tenga energía E es

$$P(E) = C \Omega(E) \Omega'(E^0 - E),$$

con C constante de normalización, dada por la suma sobre todos los estados (energías).

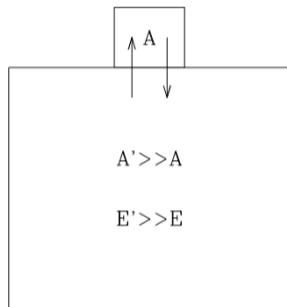


Figura 2: Intercambio de energía entre un sistema termodinámico (taza de café) y el reservorio térmico del entorno (cubículo), en busca del equilibrio termodinámico.

3.2. Mecánica estadística - 2. Definición estadística de la entropía

- ▶ Si probabilidad es máxima, su logaritmo también lo es,

$$\frac{d \ln P(E)}{dE} = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d \ln \Omega(E)}{dE} + \frac{d \ln \Omega'(E')}{dE} = 0.$$

- ▶ Al considerar $E' = E^0 - E$, implica

$$\frac{d \ln \Omega(E)}{dE} - \frac{d \ln \Omega'(E')}{dE'} = \beta(E) - \beta'(E') = 0 \quad \Rightarrow \quad T = T'. \quad (15)$$

- ▶ La relación (15) equivale al principio de máxima entropía, indicando el equilibrio termodinámico.

3.2. Mecánica estadística - 3. Función de partición

- ▶ Si suponemos que A' es un *reservorio de energía*, de dimensiones mucho mayores que A (fig. 2; $E' \gg E$), la probabilidad de que A esté en un estado r es,

$$P_r = C \Omega'(E^{(0)} - E_r), \quad (16)$$

con C constante de normalización tal que $\sum_r P_r = 1$.

- ▶ La expansión de $\ln \Omega'(E')$ alrededor de $E^{(0)}$ da

$$\ln \Omega'(E^{(0)} - E_r) \simeq \ln \Omega'(E^{(0)}) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \right]_0 E_r. \quad (17)$$

- ▶ El equilibrio termodinámico entre A y A' se establece cuando

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'} \Rightarrow \beta = \beta', \quad (18)$$

indicando que T es igual a la temperatura del reservorio.

3.2. Mecánica estadística - 3. Función de partición

- ▶ Se tiene $P_r \propto e^{-\beta E_r}$, que nos permite escribir la probabilidad del estado r como

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_{r'} e^{-\beta E_{r'}}} . \quad (19)$$

- ▶ Se define la función de partición del ensemble canónico:

$$Z \equiv \sum_r \exp \{-\beta E_r\} . \quad (20)$$

- ▶ Esta función permite el cálculo de variables termodinámicas:
 - por ejemplo, la energía media del sistema es,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \sum_r E_r \exp \{-\beta E_r\} . \quad (21)$$

- ▶ La función de partición tiene relación directa con la energía libre de Helmholtz,

$$F = E - TS = -\ln Z .$$

3.2. Mecánica estadística - 3. Función de partición

- ▶ La derivada de la función de partición sobre una variable extensiva,

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial x} = \frac{1}{Z} \sum_r \left(-\beta \frac{\partial E_r}{\partial x} \right) e^{-\beta E_r} = -\beta X,$$

de dónde

$$p = +\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial V}, \quad \mu = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N}. \quad (22)$$

- ▶ Una relación útil entre función de partición y entropía se obtiene diferenciando³,

$$d \ln Z = \frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z}{\partial x} dx = -E d\beta - \beta X dx \quad \Rightarrow \quad S = k(\ln Z + \beta E).$$

- ▶ La función de partición de un sistema compuesto, $A^{(0)} = A' + A$, está dada por el **producto** de las funciones de partición individuales, $Z^{(0)} = Z'Z$.

³donde $X dx$ se refiere a $\sum X dx = -p dV + \mu dN + \dots$

3.2. Mecánica estadística - 4. Gas ideal clásico

► Función de partición del gas ideal clásico

El gas ideal clásico consiste de partículas libres. Su energía es suma de las energías cinéticas individuales. Para N partículas,

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{|\vec{p}_j|^2}{2m}. \quad (23)$$

► La sumatoria sobre estados tiende a una integral,

$$Z = \sum_r e^{-\beta E_r} \longrightarrow \int \exp \left\{ -\frac{\beta}{2m} \sum_{j=0}^N p_j^2 \right\} \frac{d^{3N} r_j d^{3N} p_j}{h_0^{3N}}, \quad (24)$$

producto de N integrales idénticas, resultando en la función de partición del gas ideal clásico,

$$Z = V^N \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3N/2} = \zeta^N, \quad \zeta = \frac{V}{h_0^3} (2\pi mkT)^{3/2}. \quad (25)$$

3.2. Mecánica estadística - 4. Gas ideal clásico

Función de partición del gas ideal clásico; relaciones termodinámicas

- ▶ De la relación (22) y la función de partición, se obtiene la ecuación de estado,

$$P = NkT/V.$$

- ▶ Al derivar (25) con respecto a β obtenemos la energía interna de un gas ideal clásico de N partículas,

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2}NkT,$$

que es independiente del volumen.

- Para la entropía obtenemos

$$S = Nk \left[\ln V + \frac{3}{2} \ln T + \sigma \right] \quad \text{con} \quad \sigma = 3/2 \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} e \right), \quad (26)$$

expresión equivalente a la termodinámica (ec. 11), para $\gamma = 5/3$, $S_0 = Nk\sigma$.

3.2. Mecánica estadística - 4. Gas ideal clásico

Función de partición del gas ideal clásico; relaciones termodinámicas

- ▶ La expresión (26) presenta dos inconvenientes:
- 1. No se comporta como variable extensiva - **paradoja de Gibbs**.
 - Supongamos A y B, donde B duplica al sistema A: $V_B = 2V_A$, $N_B = 2N_A$.
 - Siendo la entropía variable extensiva, debe cumplir $S_B = 2S_A$.
 - La expresión (26) no es consistente con el comportamiento esperado.
- 2. El segundo problema, irresoluble en un contexto clásico, es la incongruencia con la tercera ley de la termodinámica, ya que $S \rightarrow -\infty$ para $T \rightarrow 0$.
 - El límite de bajas temperaturas requiere un tratamiento cuántico.

3.2. Mecánica estadística - 4. Gas ideal clásico

Función de partición del gas ideal clásico; relaciones termodinámicas

- ▶ Gibbs resolvió la paradoja (pb. 1) al considerar que el intercambio de partículas idénticas no modifica el estado del sistema.
- ▶ La función de partición se divide por $N!$, número de permutaciones entre N partículas,

$$Z = \frac{V^N}{N!} \left(\frac{2\pi mkT}{h_0^2} \right)^{3N/2}. \quad (27)$$

- ▶ Usando la aproximación de Stirling, $\ln N! \simeq N \ln N - N$,

$$S = Nk \left[\ln \left(\frac{V}{N} \right) + \frac{3}{2} \ln T + \sigma_s \right], \quad (28)$$

dónde $\sigma_s = \sigma + 1$. Esta expresión satisface $S_B = 2S_A$, resolviendo la paradoja.

3.2. Mecánica estadística - 4. Gas ideal clásico: Maxwell-Boltzmann

- ▶ La función de distribución de Maxwell-Boltzmann describe la probabilidad de que una partícula tenga posición en $(\vec{r}, \vec{r} + d\vec{r})$ y momento en $(\vec{p}, \vec{p} + d\vec{p})$.
- ▶ Esta probabilidad se relaciona con la probabilidad de un estado r , $P_r \propto e^{-\beta E_r}$.
- ▶ La función de Maxwell-Boltzmann para un gas ideal clásico, con densidad de partículas, n ,

$$f(\vec{r}, \vec{p}) d^3 r d^3 p = \frac{n}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{p^2}{2mkT}\right\} d^3 r d^3 p. \quad (29)$$

- ▶ La distribución depende solamente de la magnitud del momento, $p^2 = p_x^2 + p_y^2 + p_z^2$.
- Se normaliza al número de partículas,

$$\int f(p) d^3 r d^3 p = N.$$

3.2. Mecánica estadística - 4. Gas ideal clásico: Maxwell-Boltzmann

- ▶ Es común escribir la distribución en términos de la velocidad v de las partículas,

$$f(\vec{v}) d^3v = f(v) 4\pi v^2 dv \Rightarrow f(v) dv = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv. \quad (30)$$

dato que f solo depende de la magnitud de la velocidad.

- f es la superposición de funciones de Gauss con $\langle v_i \rangle = 0$, $\sigma(v_i) = \sqrt{kT/m}$.
- ▶ La distribución de Maxwell-Boltzmann permite calcular:
 - la estadística de las componentes de velocidad;
 - la velocidad media de las partículas;
 - la presión del gas, considerando la fuerza que las partículas ejercen sobre un elemento de superficie normal al eje z ,

$$P = \int m v_z^2 f(v) d^3v = \frac{1}{3} n m \langle v^2 \rangle.$$

3.2. Mecánica estadística - 4. El límite cuántico

- ▶ Un gas ideal puede describirse clásicamente si la ocupación del espacio-fase es **baja**,

$$N \ll (\Delta x \Delta p / h)^3, \quad (31)$$

con $\Delta x, \Delta p$ rangos de posiciones y momentos de las partículas.

- $(\Delta x)^3 = V$, mientras que $(\Delta p)^3 \simeq (mkT)^{3/2}$.

- ▶ Para una densidad numérica $n = N/V$, la condición (31) equivale a,

$$T \gg n^{2/3} h^2 / mk, \quad (32)$$

- ▶ En condiciones ambientales típicas, el aire tiene $n \simeq 2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ partículas de masa $m = \mu m_H \simeq 5 \times 10^{-23} \text{ g}$. De donde,
 - La ocupación del espacio fase es baja para $T \gg 0.047 \text{ K}$.
 - A temperatura ambiente, $T = 300 \text{ K}$, descripción clásica para $n \ll 10^{25} \text{ cm}^{-3}$.
- ▶ Estadística cuántica \Leftrightarrow temperaturas muy bajas / densidades muy altas.

3.3. Gases cuánticos

- 3.3.1. Función de partición del ensemble gran canónico;
- 3.3.2. Aplicación a un gas de fotones;
- 3.3.3. Gas ideal de fermiones en degeneración: gas degenerado no relativista; gas degenerado relativista; estrellas degeneradas.

3.3. Gases cuánticos - 1. Ensemble gran canónico

- ▶ El ensemble gran canónico considera el intercambio de energía y de partículas entre el sistema A y el reservorio A' .
 - Un estado r se caracteriza tanto por su energía, E_r , y el número de partículas, N_r .
- ▶ Considerando la interacción del sistema A con el reservorio A' , tal que $N' \gg N$, el sistema compuesto $A^{(0)} = A + A'$ cumple dos restricciones:

$$E^{(0)} = E + E', \quad N^{(0)} = N + N'. \quad (33)$$

- ▶ De manera análoga al procedimiento para el ensemble canónico, se obtiene la función de probabilidad del ensemble gran-canónico,

$$P_r \propto \exp\{-\beta(E_r - \mu N_r)\}, \quad (34)$$

con μ potencial químico = energía requerida para producir una nueva partícula.

- ▶ La función de partición gran canónico está dada por

$$Z = \sum_r \exp\{-\beta(E_r - \mu N_r)\}. \quad (35)$$

3.3. Gases cuánticos - 1. Ensemble gran canónico

- ▶ La energía y número de partículas de cada estado r se relacionan con la ocupación correspondiente, n_j , del espacio-fase,

$$E_r = \sum_j n_j \varepsilon_j, \quad N_r = \sum_j n_j, \quad (36)$$

donde ε_j es la energía correspondiente a la celda j . De donde,

$$P_r \propto \exp \left\{ - \sum_j \beta (n_j \varepsilon_j - \mu n_j) \right\} = \prod_j [\exp(-\beta(\varepsilon_j - \mu))]^{n_j}. \quad (37)$$

- ▶ La sumatoria de la exponencial sobre estados r nos da la función de partición:

$$Z = \sum_r \left(\prod_j w_j^{n_j} \right) = \prod_j \left(\sum_{n_j} w_j^{n_j} \right), \quad (38)$$

abreviando $w_j = \exp \{-\beta(\varepsilon_j - \mu)\}$.

3.3. Gases cuánticos - 1. Ensemble gran canónico

$$Z = \sum_r \left(\prod_j w_j^{n_j} \right) = \prod_j \left(\sum_{n_j} w_j^{n_j} \right).$$

- ▶ La primera igualdad indica que la función de partición es la sumatoria, sobre todos los estados r , del producto de $w_j^{n_j}$ sobre celdas de espacio fase, j .
- ▶ El término de la derecha indica el producto sobre todo el espacio fase (j) de la sumatoria sobre todas las ocupaciones (n_j) posibles.
- ▶ Las energías ε_j dependen de la ubicación de la celda j de espacio-fase, y no de su ocupación, lo cual permite permutar el producto y la suma sobre estados.
- ▶ Para comprobar esta expresión, se puede considerar el ejemplo un sistema con tres micro-estados, representados por las celdas $j = \{a, b, c\}$, que pueden ser ocupadas por cero o una partícula, $n_j \in \{0, 1\} \Rightarrow$ ocho estados r .

3.3. Gases cuánticos - 1. Ensemble gran canónico

- ▶ Sea un sistema con tres micro-estados, con celdas $j = \{a, b, c\}$, que pueden ser ocupadas por cero o una partícula, $n_j \in \{0, 1\} \Rightarrow$ ocho estados r .
- ▶ En este sistema los dos términos de (38) se escriben como:

$$\sum_{r=000}^{111} \left(\prod_{j=0}^1 w_j^{n_j} \right) = 1 + w_a + w_b + w_c + w_a w_b + w_a w_c + w_b w_c + w_a w_b w_c,$$

$$\prod_{j=a,b,c} \left(\sum_{n_j=0}^1 w_j^{n_j} \right) = (1 + w_a)(1 + w_b)(1 + w_c). \quad (39)$$

- Se verifica que la igualdad (38) se cumple en este caso particular.
- Se puede inferir que (38) se cumplirá si aumentamos el número de celdas o las posibilidades del número de ocupación.

3.3. Gases cuánticos - 1. Ensemble gran canónico

$$Z = \prod_j \left(\sum_{n_j} \exp \{ -\beta(\varepsilon_j - \mu) \}^{n_j} \right).$$

1. Bose-Einstein:

Partículas de espín entero no tienen restricciones en la ocupación del espacio fase, $n_j \in \{0, 1, 2, \dots\}$. Un gas de fotones sigue esta estadística.

2. Fermi-Dirac:

Partículas de espín semi-entero siguen el principio de exclusión de Pauli, que restringe la ocupación del espacio fase a $n_j \in \{0, 1\}$, con la debida consideración de las dos orientaciones posibles del espín. La aplicación a gases de fermiones se muestra más adelante.

3. Maxwell-Boltzmann:

El caso clásico corresponde a números de ocupación pequeños y temperatura altas $\Rightarrow w_j \ll 1 \Rightarrow \ln Z \approx N \ln \left(\sum_r e^{-\beta \varepsilon_r} \right)$.

3.3. Gases cuánticos - 2. Gas de fotones

- ▶ Un gas de bosones no tiene restricción en el número de ocupación de un estado.
- ▶ La función de partición se obtiene de la sumatoria del lado derecho de la expresión (38), sumando $n_j = 0 \rightarrow \infty$,

$$\sum_{n_j=0}^{\infty} w_j^{n_j} = \frac{1}{1 - w_j} \quad \Rightarrow \quad Z = \prod_j \left\{ \frac{1}{1 - e^{-\beta(\epsilon_j - \mu)}} \right\}. \quad (40)$$

- ▶ Con la función de partición se obtiene la ocupación del espacio fase,

$$N = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \sum_j \frac{1}{e^{(\epsilon_j - \mu)/kT} - 1} = \sum_j n_j. \quad (41)$$

- ▶ Para un gas de fotones $\mu = 0$. El micro-estado de cada fotón viene dado por su frecuencia, $\epsilon_\nu = h\nu$, por lo que la ocupación media es,

$$\bar{n}_\nu = \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (42)$$

3.3. Gases cuánticos - 2. Gas de fotones

- ▶ Por otro lado, el número \mathcal{N} de estados accesibles corresponde al número de celdas de espacio-fase, de dimensiones $\Delta^3x\Delta^3p = h^3$ cada una, con un factor de dos por los valores posibles de la **helicidad** del fotón,

$$d\mathcal{N} = 2 \frac{d^3x d^3p}{h^3} \Rightarrow \frac{d\mathcal{N}}{dV} = 2 \left(\frac{\nu^2}{c^3} \right) d\nu d\Omega, \quad (43)$$

empleando $d^3p = p^2 d\Omega dp$, con $p = h\nu/c$.

- ▶ La densidad de energía de radiación en equilibrio termodinámico, $u_\nu(T)$, viene dada por la energía de cada estado ($h\nu$), la densidad de estados (43), la isotropía ($d\Omega \rightarrow 4\pi$) y la ocupación de estados (42),

$$u_\nu(T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \quad (44)$$

que es la distribución de Planck. Al integrar sobre frecuencias: $u(T) = aT^4$.

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones en degeneración

- ▶ En un gas de fermiones, partículas de espín semi-entero, un estado dado puede ser ocupado a lo más por una partícula, con lo que la sumatoria sobre ocupaciones es,

$$Z = \prod_j \left\{ 1 + e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)} \right\}. \quad (45)$$

- ▶ El número de fermiones en un estado de energía ε_j , bajo un potencial químico μ ,

$$N = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \sum_j \frac{1}{e^{(\varepsilon_j - \mu)/kT} + 1} = \sum_j n_j \quad \Rightarrow \quad \bar{n}_j = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1}. \quad (46)$$

- Esta función se muestra en la figura 4.

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones en degeneración

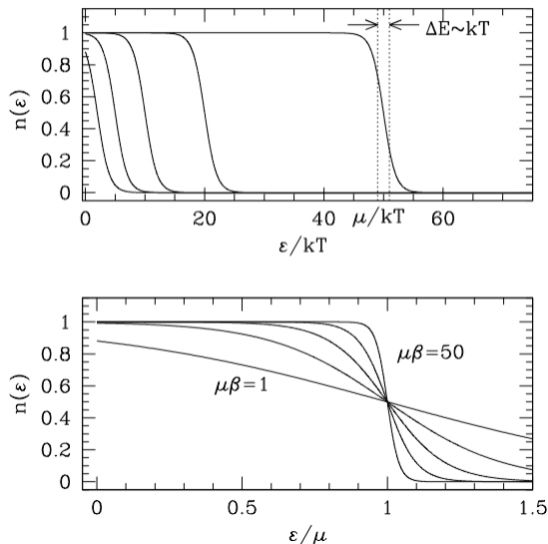


Figura 4: Ocupación media en un gas de fermiones, para $\mu/kT = 1, 5, 10, 20, 50$.

- ▶ La ocupación \bar{n}_j cumple $0 \leq \bar{n}_j \leq 1$, de acuerdo al principio de Pauli.
- ▶ La ocupación pasa de 1 a 0 en un intervalo $\Delta E \sim kT$.
- ▶ A medida que μ/kT aumenta, la función tiende a un escalón en $\epsilon/\mu = 1$, de ancho $\Delta E \sim kT$, como se ilustra en la figura.
- ▶ $T \rightarrow 0$: **límite de degeneración.**

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones en degeneración

- ▶ En un gas ideal degenerado podemos identificar el potencial químico con la **energía de Fermi**, $\mu = \varepsilon_f(p_f)$, siendo p_f el **momento de Fermi**.
- ▶ En el límite $\varepsilon_f/kT \rightarrow \infty$, todos los estados con energía $\varepsilon < \varepsilon_f$ están ocupados por una partícula mientras que aquellos con $\varepsilon > \varepsilon_f$ están todos vacíos.
→ la distribución tiende a la función escalón para $T \rightarrow 0$.
- ▶ La energía cinética, para partículas de masa m , se relaciona con el momento de acuerdo a la expresión general

$$\varepsilon_f = \sqrt{p_f^2 c^2 + m^2 c^4} - mc^2. \quad (47)$$

- Límite no relativista: $\varepsilon_f \approx p_f^2/2m$.
- Límite relativista: $\varepsilon_f \approx p_f c$.

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones en degeneración

- ▶ Una estrella enana blanca se describe con un gas de electrones en degeneración.
- ▶ La densidad de masa está dada por n , la densidad numérica de las partículas nucleares, contribuyentes principales de la masa estelar.
- ▶ Para una masa atómica μ podemos escribir,

$$\rho \simeq \mu m_H n = \Gamma m_H n_e,$$

con n_e densidad de electrones, Γ cociente de nucleones a electrones.

- $\Gamma = 1$ para H; $\Gamma \rightarrow 2$ para He y material procesado; $\Gamma = 56/26$ para Fe.
- ▶ El número de electrones es igual al de estados dentro de la esfera de Fermi,

$$N_e = 2\mathcal{N} = 2 \int d^3x \int_0^{p_f} \frac{d^3p}{h^3} = \frac{2V}{h^3} \left(\frac{4\pi}{3} p_f^3 \right) \Rightarrow n_e = \frac{8\pi}{3} \left(\frac{p_f}{h} \right)^3. \quad (48)$$

- ▶ Se obtiene el momento de Fermi en función de la densidad de masa,

$$p_f = \left(\frac{3}{8\pi} \frac{h^3 \rho}{\Gamma m_H} \right)^{1/3}. \quad (49)$$

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones en degeneración

- ▶ Se puede definir la *temperatura de Fermi*, por debajo de la cual el gas está en estado de degeneración. Para un gas ideal no relativista,

$$kT_f \simeq \frac{p_f^2}{2m} \Rightarrow T_f \simeq 2.4 \times 10^9 \text{ K} \left(\frac{\rho}{10^6 \text{ g cm}^{-3}} \right)^{2/3} \left(\frac{\Gamma}{1.4} \right)^{-2/3}. \quad (50)$$

- ▶ La temperatura de Fermi es muy superior a la del interior de una enana blanca, el cual está, por tanto, en estado de degeneración electrónica.
- Condiciones de degeneración electrónica ocurren también en núcleos de estrellas masivas y en estados evolutivos avanzados, más allá de la secuencia principal.

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones en degeneración

- ▶ Densidad de energía y presión de un gas degenerado están dadas por,

$$u = 2 \int_0^{p_f} \varepsilon \frac{d^3 p}{h^3}, \quad P = 2 \int_0^{p_f} \frac{1}{3} \vec{p} \cdot \vec{v} \frac{d^3 p}{h^3}. \quad (51)$$

- ▶ De la expresión para la energía cinética de una partícula relativista y la igualdad

$$\vec{v} = \vec{p}c^2/\varepsilon,$$

se obtienen las expresiones para la densidad de energía y presión, $\{u, P\}$, del gas degenerado de electrones, en el límite $T \rightarrow 0$,

$$\begin{aligned} u &= \frac{2}{h^3} \int_0^{p_f} \left[\sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4} - m_e c^2 \right] 4\pi p^2 dp, \\ P &= \frac{2}{h^3} \int_0^{p_f} \frac{1}{3} \left[\frac{p^2 c^2}{\sqrt{p^2 c^2 + m_e^2 c^4}} \right] 4\pi p^2 dp. \end{aligned} \quad (52)$$

- ▶ Examinamos los casos no relativista y altamente relativista.

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones no relativistas en degeneración

- ▶ **Caso no relativista:** $p \ll mc$:

$$u \simeq \frac{2}{h^3} \int_0^{p_f} \left(\frac{p^2}{2m_e} \right) 4\pi p^2 dp, \quad P \simeq \frac{2}{h^3} \int_0^{p_f} \frac{1}{3} \left(\frac{p^2}{m_e} \right) 4\pi p^2 dp. \quad (53)$$

- ▶ Se obtiene el límite $u = 3P/2$, como en un gas ideal clásico, y,

$$P = \left(\frac{3}{\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{20m_e} \left(\frac{\rho}{\Gamma m_H} \right)^{5/3} \longrightarrow P \propto \rho^{5/3}. \quad (54)$$

- ▶ Esta es la ecuación de estado de un gas degenerado de fermiones no relativistas, en el límite $T \rightarrow 0$.

3.3. Gases cuánticos - 3. Gas de fermiones relativistas en degeneración

- ▶ La transición al caso relativista se da cuando $p_f \sim m_e c$. La igualdad implica

$$\rho = \rho_c \equiv \frac{8\pi \Gamma m_H m_e^3 c^3}{3h^3} = 0.97 \times 10^6 \Gamma \text{ g cm}^{-3}. \quad (55)$$

Esta es la densidad típica de una estrella enana blanca.

- ▶ **Caso relativista:** $\rho \gg \rho_c \Rightarrow p \gg mc$:

- La densidad de energía, u , y presión, P , se aproximan como

$$u = \frac{2}{h^3} \int_0^{p_f} (pc) 4\pi p^2 dp, \quad P = \frac{2}{h^3} \int_0^{p_f} \frac{1}{3} (pc) 4\pi p^2 dp. \quad (56)$$

- Se obtiene $u = 3P$, análogo al gas de fotones, junto con la ecuación de estado de un gas degenerado de partículas relativistas, en el límite $T \rightarrow 0$,

$$P = \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \frac{hc}{8} \left(\frac{\rho}{\Gamma m_H}\right)^{4/3} \Rightarrow P \propto \rho^{4/3}. \quad (57)$$

3.3. Gases cuánticos - 3. Estrellas degeneradas - gas de electrones

- ▶ La estructura de una estrella degenerada puede investigarse de manera cualitativa y semi-cuantitativa con las expresiones derivadas anteriormente.
- ▶ La energía total de una estrella está dada por las energías interna (térmica) y gravitacional,

$$E_{tot} = \int_0^R u(r) 4\pi r^2 dr - \int_0^R \rho(r) \frac{GM(r)}{r} 4\pi r^2 dr, \quad (58)$$

con $u = K\rho^\gamma/(\gamma - 1)$ la densidad de energía, R el radio de la estrella, $M(r)$ la masa contenida dentro de un radio r .

- ▶ Un caso simple es una estrella con *densidad constante*, para la cual obtenemos,

$$E(R) = \frac{KM^\gamma}{(\gamma - 1)} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{\gamma-1} R^{-3(\gamma-1)} - \frac{3}{5} \frac{GM^2}{R}. \quad (59)$$

- ▶ La configuración de equilibrio es la de mínima energía, $dE/dR = 0$.

3.3. Gases cuánticos - 3. Estrellas degeneradas - gas de electrones

► **Caso no relativista:** $\rho \ll \rho_c \Rightarrow \gamma = 5/3$.

- La configuración de mínima energía,

$$\frac{dE}{dR} = 0 \quad \Rightarrow \quad R = \frac{5K}{G} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} M^{-1/3}. \quad (60)$$

- Se obtiene la relación $R \propto M^{-1/3}$ para estrellas degeneradas \Rightarrow una estrella de mayor masa tiene menor radio.
- Reemplazando K (ec. 53) obtenemos,

$$R = \frac{(3/2\pi)^{4/3} h^2}{4Gm_e(\Gamma m_h)^{5/3}} M^{-1/3} \simeq 7153 \text{ km} \left(\frac{M}{M_\odot} \right)^{-1/3}. \quad (61)$$

3.3. Gases cuánticos - 3. Estrellas degeneradas - gas de electrones

- ▶ **Caso relativista:** $\rho \gg \rho_c \Rightarrow \gamma = 4/3$.

- La energía interna de la estrella queda como,

$$E(R) = \frac{3GM^2}{5R} \left[\left(\frac{M_\star}{M} \right)^{2/3} - 1 \right] \quad \text{con} \quad M_\star = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/2} \left(\frac{5K}{G} \right)^{3/2}. \quad (62)$$

- No existe un radio de equilibrio consistente con la expresión (62):
 - Si $M < M_\star \Rightarrow E(R) > 0$:
la estrella se expande hacia la mínima energía, $E \rightarrow 0$ en $R \rightarrow \infty$.
 - Si $M > M_\star \Rightarrow E(R) < 0$:
la estrella se colapsa hacia la mínima energía, $E \rightarrow -\infty$ en $R \rightarrow 0$.
- El valor M_\star representa la masa límite para una estrella degenerada, dada por la transición de la ecuación de estado del régimen no relativista al relativista.

3.3. Gases cuánticos - 3. Estrellas degeneradas - límite de masa

- ▶ Substituyendo K para $\gamma = 4/3$ se obtiene la masa límite para una estrella sostenida por electrones degenerados,

$$M_{\star} = M_{ch} = \frac{3(5hc/8G)^{3/2}}{2\pi(\Gamma m_h)^2} \simeq 3.42 \times 10^{33} \text{ g} \simeq 1.72 M_{\odot}. \quad (63)$$

Esta es la **masa de Chandrasekhar**⁴.

⁴para una estrella con densidad constante. . .

3.3. Gases cuánticos - 3. Estrellas de neutrones en degeneración

- ▶ Para una estrella de neutrones: $m_e \rightarrow m_N \simeq m_H$, $\Gamma = 1$.
- ▶ La densidad crítica es,

$$\rho_c = \frac{m_H^4 c^3}{3\pi^2 \hbar^3} \simeq 6.1 \times 10^{15} \text{ g cm}^{-3}. \quad (64)$$

- ▶ Del caso no relativista

$$R = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{4/3} \frac{h^2 M^{-1/3}}{4Gm_N^{8/3}} \simeq 4.9 \text{ km} \left(\frac{M}{M_\odot} \right)^{-1/3}. \quad (65)$$

- El radio está subestimado con respecto a un análisis riguroso, que debe incluir las interacciones entre partículas \Rightarrow ecuación de estado.
- ▶ Valores aceptados para estrellas de neutrones son $M_* \simeq 1.44 M_\odot$ y $R_* \simeq 10 \text{ km}$.
- ▶ La masa límite

$$M_{ns} = \frac{3(5hc/8G)^{3/2}}{2\pi m_h^2} \simeq 6.9 M_\odot. \quad (66)$$

\rightarrow tema relevante a las observaciones de ondas gravitacionales... 

3.4. Reacciones en equilibrio

- ▶ La mecánica estadística permite describir la co-existencia de partículas distintas, o especies químicas distintas, en equilibrio.
 - Ejemplos son el equilibrio entre especies neutras, iones y electrones; la creación y destrucción de partículas en reacciones químicas, o reacciones nucleares.
- ▶ Procesos de destrucción y creación pueden alcanzar un estado de equilibrio con la reacción inversa, por ejemplo:
 - La ionización y recombinación del hidrógeno: $\text{H} \longleftrightarrow \text{H}^+ + \text{e}^-$.
 - La fusión de dos núcleos de helio en un núcleo de berilio y decaimiento del berilio-8: ${}^4\text{He} + {}^4\text{He} \longleftrightarrow {}^8\text{Be}$.
 - La producción y aniquilación de pares: $\gamma + \gamma \longleftrightarrow \text{e}^+ + \text{e}^-$.
- ▶ El equilibrio de una reacción con su inversa implica una relación entre las funciones de partición involucradas y, de ahí, entre las densidades de las distintas especies.
 - Se presenta la ley de acción de masas y dos aplicaciones.

3.4. Reacciones en equilibrio - 1. Ley de acción de masas

- ▶ Para varias (m) especies de partículas en co-existencia,

$$dE = TdS - PdV + \sum_{\ell=1}^m \mu_{\ell} dN_{\ell}.$$

- ▶ En equilibrio, se minimiza la energía y se maximiza la entropía, de donde,

$$\sum_{\ell} \mu_{\ell} dN_{\ell} = 0. \quad (67)$$

- ▶ La ley de acción de masas surge al considerar la función de partición, producto de las funciones de partición de las distintas especies. Las funciones de partición son producto de las funciones de las N_{ℓ} partículas individuales, ζ_{ℓ} , agrupadas por especie,

$$Z = \prod_{\ell=1}^m Z_{\ell} = \prod_{\ell=1}^m \frac{\zeta_{\ell}^{N_{\ell}}}{N_{\ell}!}, \quad (68)$$

con $N_{\ell}!$ indicando la indistinguibilidad de las partículas de la especie ℓ .

3.4. Reacciones en equilibrio - 1. Ley de acción de masas

- ▶ Se calcula el potencial químico de cada especie con su función de partición,

$$\mu_\ell = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z}{\partial N_\ell} \approx -kT \ln \left(\frac{\zeta_\ell}{N_\ell} \right). \quad (69)$$

- ▶ La condición de equilibrio (67) y la aproximación de Stirling dan la expresión de la ley de acción de masas,

$$\sum_\ell \ln \left(\frac{\zeta_\ell}{N_\ell} \right) dN_\ell = 0 \Rightarrow \prod_\ell \left(\frac{\zeta_\ell}{n_\ell V} \right)^{\nu_\ell} = \prod_{\ell'} \left(\frac{\zeta_{\ell'}}{n_{\ell'} V} \right)^{\nu_{\ell'}}, \quad (70)$$

con ℓ para especies del lado izquierdo de la reacción, ℓ' para el lado derecho, ν_ℓ la proporción de la especie ℓ , $dN_\ell \propto \nu_\ell$, vía la densidad de partículas, $N_\ell = n_\ell V$.

3.4. Reacciones en equilibrio - 1. La ley de acción de masas

$$\prod_{\ell} \left(\frac{\zeta_{\ell}}{n_{\ell} V} \right)^{\nu_{\ell}} = \prod_{\ell'} \left(\frac{\zeta_{\ell'}}{n_{\ell'} V} \right)^{\nu_{\ell}'},$$

- ▶ Para partículas libres se puede emplear la partición del gas ideal clásico,

$$\zeta = \frac{V}{h^3} (2\pi mkT)^{3/2} = \frac{V}{\lambda^3},$$

con $\lambda = h/p$ longitud de onda de de Broglie para un momento $p = (2\pi mkT)^{1/2}$.

- ▶ Para grados de libertad adicionales a los traslacionales, como en un sistema ligado con potencial de ionización χ , pueden separarse partes traslacional e interna,

$$\zeta = \zeta_t \zeta_{int},$$

con ζ_t la partición de partícula libre y $\zeta_{int} = g e^{-E/kT}$, con g peso estadístico.

- ▶ La **ley de Boltzmann** y la **ecuación de Saha** son dos aplicaciones importantes de la ley de acción de masas en astrofísica.

3.4. Reacciones en equilibrio - 2. La ley de Boltzmann

La ley de Boltzmann describe el equilibrio entre dos estados cuánticos, $(1) \rightleftharpoons (2)$.

- ▶ Para $(1) \rightleftharpoons (2)$, la ley de acción de masas (70) implica,

$$\zeta_1/n_1 = \zeta_2/n_2 \quad \Rightarrow \quad n_2/n_1 = \zeta_2/\zeta_1. \quad (72)$$

- En un sistema cuántico de energía E_j y degeneración g_j : $\zeta_j = g_j e^{-E_j/kT}$.
- ▶ De donde obtenemos **la ley de Boltzmann**,

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{(E_1-E_2)/kT}. \quad (73)$$

- ▶ Para un sistema con un número arbitrario de niveles tenemos:

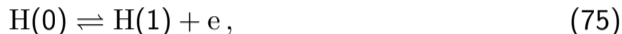
$$\frac{n_j}{n_{tot}} = \frac{g_j e^{-E_j/kT}}{\sum_{\ell} g_{\ell} e^{-E_{\ell}/kT}}. \quad (74)$$

- ▶ El aumento de la degeneración g_{ℓ} con el número de estados es compensado por la exponencial, permitiendo realizar el cálculo con un número finito de estados.

3.4. Reacciones en equilibrio - 3. La ecuación de Saha

La ley de Saha permite describir procesos de ionización y recombinación.

- ▶ Por ejemplo, ionización y recombinación del hidrógeno,



- ▶ La ley de acción de masas queda como,

$$\frac{\zeta_0}{n_0 V} = \left(\frac{\zeta_1}{n_1 V} \right) \left(\frac{\zeta_e}{n_e V} \right). \quad (76)$$

- ▶ Tanto el electrón como el protón son partículas libres. Para $\text{H} \longleftrightarrow \text{p}^+ + \text{e}^-$,

$$\frac{\zeta_H}{V} = \frac{1}{\lambda_H^3} g e^{\chi/kT}, \quad \frac{\zeta_p}{V} = \frac{2}{\lambda_p^3}, \quad \frac{\zeta_e}{V} = \frac{2}{\lambda_e^3}, \quad (77)$$

con g degeneración, $\chi (> 0)$ potencial de ionización, $\lambda \equiv h/p$ longitud de onda de de Broglie para partículas térmicas de masa m y momento $p = \sqrt{2\pi mkT}$, y factores de dos para los estados de espín del electrón y el protón libres.

3.4. Reacciones en equilibrio - 3. La ecuación de Saha

- ▶ De (77) y $\lambda_H \simeq \lambda_p$, obtenemos la expresión para la ecuación de Saha,

$$\frac{n_p}{n_H} = \frac{2}{n_e \lambda_e^3} \left(\frac{2}{g} \right) e^{-\chi/kT}. \quad (78)$$

- Considere la ecuación (78) bajo condiciones de una atmósfera estelar. Las longitudes de onda de de Broglie para electrones y protones a 10^4K ,

$$\lambda_e = 0.75 \times 10^{-7} \text{cm} \left(\frac{T}{10^4 \text{K}} \right)^{-1/2}, \quad \lambda_p = 1.74 \times 10^{-9} \text{cm} \left(\frac{T}{10^4 \text{K}} \right)^{-1/2}.$$

- Para electrones con una densidad $n_e \sim 10^{10} \text{cm}^{-3}$, tenemos $n_e \lambda_e^3 \sim 10^{-10}$, reflejando el bajo nivel de ocupación del espacio fase en condiciones típicas.
- Al ser la ocupación de espacio fase muy baja, se puede expresar de forma exponencial,

$$n_e \lambda_e^3 / 2 = e^{-\xi}, \quad \text{con } \xi \sim 10 - 30.$$

3.4. Reacciones en equilibrio - 3. La ecuación de Saha

- ▶ La ec. (78) puede generalizarse a estados de ionización $i \neq 0$ y reescribirse,

$$\frac{n_{i+1}}{n_i} = \frac{g_{i+1}}{g_i} \exp \{ \xi - \chi_i/kT \} , \quad (79)$$

con g_{i+1} la degeneración de estados de la especie ionizada y g_i para la no-ionizada.

- ▶ La ionización se vuelve apreciable cuando la exponencial es cercana a uno,

$$kT \sim \chi_i/\xi, \quad (80)$$

a temperaturas más de un orden de magnitud por debajo de χ_i/k .

- ▶ Aunque el potencial de ionización del H es $\chi = 13.6 \text{ eV}/k \approx 158,000 \text{ K}$, es en las estrellas tipo A, $T_e \approx 10,000 \text{ K}$, $\xi \approx 15$, donde la serie de Balmer es dominante.
- ▶ La dificultad en ionizar es compensada con creces por la amplitud del espacio fase disponible para el electrón libre.
- ▶ La ecuación de Saha es fundamental para obtener la relación entre los tipos espectrales y la temperatura (fig 6).

3.4. Reacciones en equilibrio - 3. La ecuación de Saha

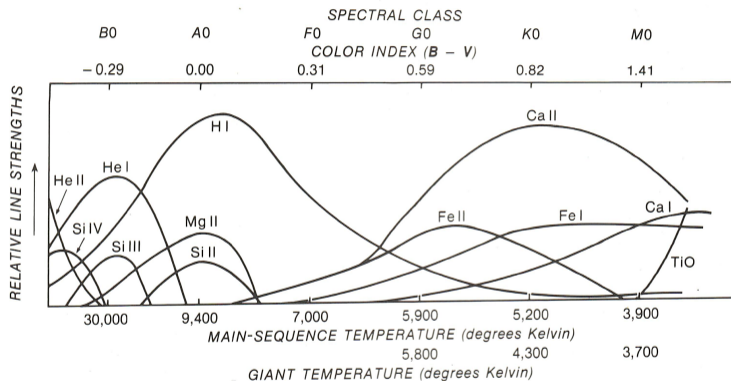


Figura 6: Intensidades de líneas espectrales por tipo espectral y temperatura. “Star and their spectra”, Kaler (1989).

Figure 3.9. The relative variation of line strengths with spectral class. Hydrogen is strongest at type A, neutral calcium and TiO at late M. Values of color index ($B-V$, Section 1.14) for main sequence stars and temperatures for both these and giants are also given. Figure 3.10 provides a finer conversion among the different variables. From an article by T. Schmidt-Kaler in the *Landolt-Börnstein Tables*, Group VI, Vol. I, Springer, New York.