

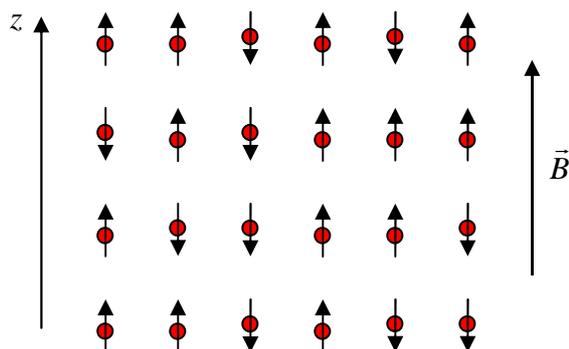
Clase 10: Teoría cinética de Maxwell-Boltzmann – Ejemplos – Teorema de equipartición.

Vamos a ver un par de ejemplos, uno del caso discreto y un segundo, del caso continuo, de cómo aplicar la teoría cinética.

1) *Propiedades magnéticas de una sustancia paramagnética.*

Vamos a estudiar las propiedades magnéticas de una sustancia que contiene n átomos magnéticos por unidad de volumen, $n = \frac{N}{V}$, y que está en presencia de un campo magnético \vec{B} . Supongamos que cada átomo tiene momento magnético $\vec{\mu}$, que puede alinearse solamente en dos orientaciones: paralelo o antiparalelo al campo. Una sustancia con estas características es una sustancia paramagnética, ya que sus propiedades dependen de la orientación de los momentos magnéticos individuales. Supongamos que la sustancia está en equilibrio térmico a la temperatura T . Nuestro objetivo es calcular la magnetización media de la sustancia, $\langle \vec{M} \rangle$ en presencia del campo \vec{B} .

Vamos a hacer una aproximación. Suponemos que cada átomo magnético está suficientemente alejado de los otros de tal manera que se puede despreciar la interacción dipolo-dipolo, frente a la interacción con el campo externo. Esta consideración nos permite tratar a los átomos como independientes, no con el campo externo, pero sí entre ellos.



Llamemos z a la dirección del campo; entonces:

$$\vec{B} = B \hat{z}$$

$$\vec{\mu} = \pm \mu_o \hat{z}$$

Cada átomo puede tener dos energías posibles, correspondientes a los dos estados (es decir, a las dos orientaciones) que puede adoptar en presencia del campo:

$$\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} \Rightarrow \begin{cases} \varepsilon_+ = -\mu_o B \Rightarrow \text{estado } \vec{\mu} \uparrow \uparrow \vec{B} \\ \varepsilon_- = \mu_o B \Rightarrow \text{estado } \vec{\mu} \uparrow \downarrow \vec{B} \end{cases}$$

Habiendo calculado las energías posibles de partícula, podemos aplicar la estadística de Maxwell-Boltzmann para calcular la probabilidad de que un átomo se encuentre en cada estado (paralelo o antiparalelo al campo – solo tenemos dos posibilidades)

$$P_+ = C e^{-\beta \varepsilon_+} = C e^{\beta \mu_o B}$$

$$P_- = C e^{-\beta \varepsilon_-} = C e^{-\beta \mu_o B}$$

La cte C es la constante de normalización:

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta \mu_o B} + e^{-\beta \mu_o B}) = 1 \Rightarrow C = \frac{1}{e^{\beta \mu_o B} + e^{-\beta \mu_o B}}$$

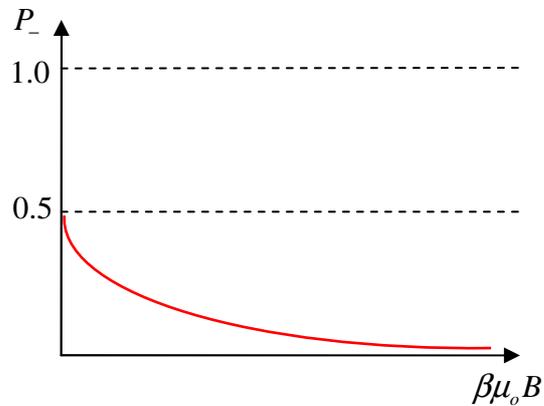
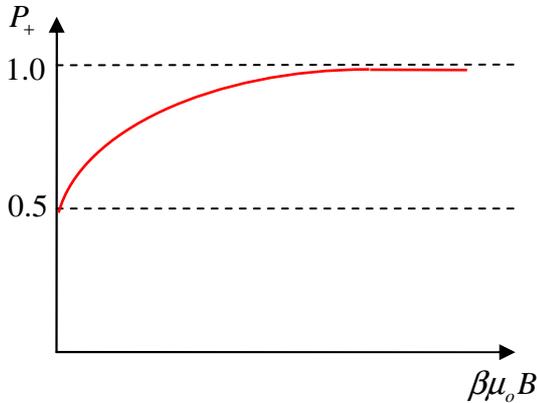
Notemos un detalle importante, que comentamos en la clase anterior. Como las energías por átomo $\varepsilon = \varepsilon(\vec{\mu})$ son función de los momentos magnéticos de estos (hay una relación biunívoca entre ambos,

$\varepsilon \leftrightarrow \vec{\mu}$), entonces la probabilidad que un átomo tenga una determinada energía es equivalente a la probabilidad que un átomo tenga un momento magnético particular.

Con lo que:

$$P_+ = \frac{e^{\beta\mu_o B}}{e^{\beta\mu_o B} + e^{-\beta\mu_o B}}$$

$$P_- = \frac{e^{-\beta\mu_o B}}{e^{\beta\mu_o B} + e^{-\beta\mu_o B}}$$



- El parámetro $\beta\mu_o B = \frac{\mu_o B}{kT}$ compara el efecto del campo, que tiende a orientar los dipolos paralelos a él, con el efecto de la agitación térmica, que tiende a desordenar el sistema. De los gráficos se observa que, para $\beta\mu_o B \rightarrow 0$, es decir, a altas temperaturas o campos bajos, la agitación térmica es el efecto preponderante, y los dipolos tienen prácticamente la misma probabilidad de orientarse paralelos o antiparalelos al campo. De hecho, se ve que para $\vec{B} = \vec{0}$, la orientación es totalmente al azar (ambos estados son igualmente probables). Para el otro límite, $\beta\mu_o B \rightarrow \infty$ (“ ∞ ” es una forma de indicar valores grandes del parámetro $\beta\mu_o B$), es decir, temperaturas bajas o campos intensos, el efecto del campo es el que domina, y los dipolos tienden a ponerse todos paralelos al campo. Notar que este estado (paralelo al campo) es el estado de menor energía.

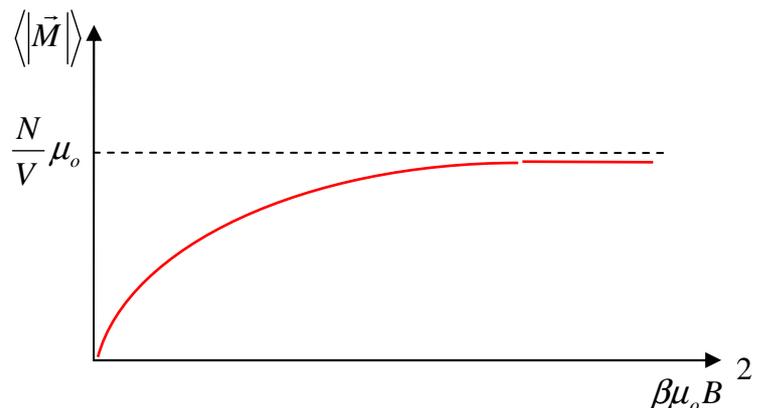
- Calculemos el momento dipolar medio por átomo, $\langle \vec{\mu} \rangle$:

$$\langle \vec{\mu} \rangle = (\mu_o \hat{z})P_+ + (-\mu_o \hat{z})P_- = \mu_o \frac{e^{\beta\mu_o B} - e^{-\beta\mu_o B}}{e^{\beta\mu_o B} + e^{-\beta\mu_o B}} \hat{z}$$

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \mu_o \operatorname{tgh}(\beta\mu_o B) \hat{z} = \mu_o \operatorname{tgh}\left(\frac{\mu_o B}{kT}\right) \hat{z}$$

Por lo tanto, la magnetización media de la muestra, $\langle \vec{M} \rangle$, es:

$$\langle \vec{M} \rangle = n \langle \vec{\mu} \rangle = \frac{N}{V} \mu_o \operatorname{tgh}\left(\frac{\mu_o B}{kT}\right) \hat{z}$$



- Coincide este resultado con lo que sabemos sobre la relación entre la magnetización y el campo magnético? Vemos lo siguiente:

-A temperaturas bajas, o campos intensos, todos los dipolos tienden a ponerse paralelos al campo, y por lo tanto, la magnetización es, en ese límite:

$$\langle \vec{M} \rangle \rightarrow \frac{N}{V} \mu_o \hat{z} \quad (\text{independiente del campo})$$

-Para temperaturas altas o campos débiles, teniendo en cuenta que $tgh(x) \rightarrow x$ para $x \rightarrow 0$:

$$\frac{\mu_o B}{kT} \ll 1 \Rightarrow \langle \vec{M} \rangle \rightarrow \frac{N}{V} \mu_o \left(\frac{\mu_o B}{kT} \right) \hat{z}$$

$$\boxed{\langle \vec{M} \rangle \rightarrow \left(\frac{N \mu_o^2}{V kT} \right) \vec{B} = \chi(T) \vec{B}} \quad (1)$$

donde $\chi(T)$ es la susceptibilidad magnética. Notemos que la relación constitutiva lineal entre la magnetización y el campo es válida para campos débiles (o temperaturas altas). De yapa, encontramos una expresión para la susceptibilidad magnética dependiente de la temperatura que se cumple razonablemente bien, dentro del rango de validez de la expresión (1).

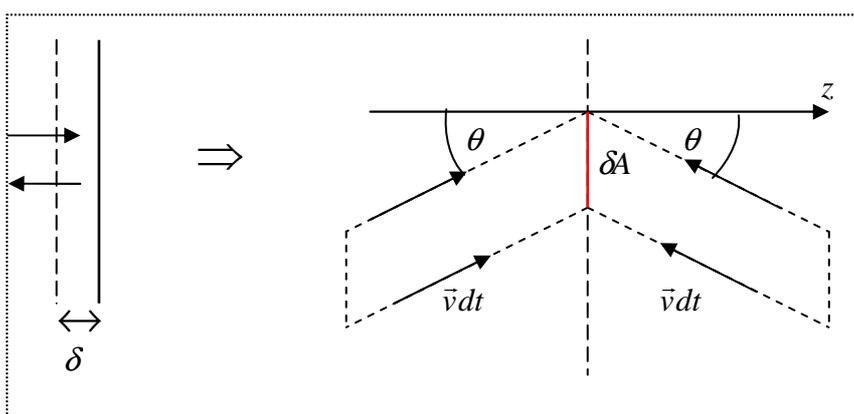
-----⊗-----

2) Presión y transferencia de impulso de un gas ideal

En la primera clase hicimos un cálculo muy malo (aunque, con una “voltereta”, encontramos el resultado correcto) de la presión de un gas ideal. Ahora vamos a hacer el cálculo exacto y vamos a llegar al mismo resultado correcto (pero ya sin “volteretas”!)

Sean N moléculas de un gas ideal contenido en un recipiente de volumen V , en equilibrio a una temperatura T . Supongamos que se desea calcular la fuerza media $\langle \delta \vec{F} \rangle$ ejercida por el gas sobre un elemento de área, δA , de la pared del recipiente que lo contiene. Para ello, vamos a calcular el impulso neto que recibe este elemento, debido a los choques de las moléculas incidentes sobre él, en la unidad de tiempo.

Si enfocamos nuestra atención sobre un elemento δA que está dentro del gas a una distancia infinitesimal δ frente a la pared, entonces el cálculo anterior es equivalente a encontrar el impulso neto medio molecular que se transporta por unidad de tiempo a través de la superficie, cuando las moléculas cruzan en ambos sentidos.



La distancia entre la superficie y la pared debe ser $\delta < \lambda$, donde λ es el camino libre medio de las moléculas, es decir, el camino medio que pueden recorrer entre dos choques sucesivos. Esto debe ser así para garantizar que las moléculas que cruzan la superficie, lleven el mismo impulso con el que llegan a la pared, en ambos sentidos.

- Sea:

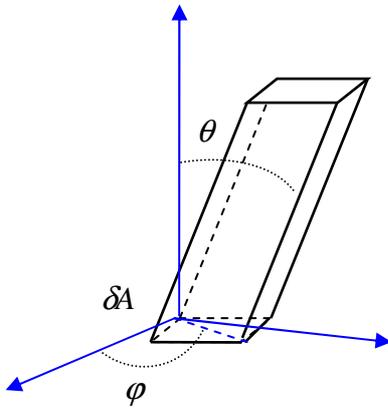
$$\delta\vec{g}_+ \equiv \text{impulso molecular neto que cruza } dA \text{ en la unidad de tiempo hacia } z > 0 \quad (2)$$

$$\delta\vec{g}_- \equiv \text{impulso molecular neto que cruza } dA \text{ en la unidad de tiempo hacia } z < 0 \quad (3)$$

Entonces:

$$\langle \delta\vec{F} \rangle = \delta\vec{g}_+ - \delta\vec{g}_-$$

- Tenemos moléculas con diferentes rangos de velocidades. La idea es concentrarnos en un grupo particular y luego sumar sobre todos los grupos. Así, empecemos considerando aquellas moléculas con velocidades en el rango $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$. Calculemos el número medio de ellas que cruzan dA en un tiempo dt . Estas serán las contenidas en el cilindro de volumen $\delta V_C = |\delta A v dt \cos \theta|$.



Notemos que el rango de velocidades $(\vec{v}, \vec{v} + d\vec{v})$, supone un rango de módulos de velocidad $(v, v + dv)$ y de los ángulos que definen la dirección de la velocidad $(\theta, \theta + d\theta)$ y $(\varphi, \varphi + d\varphi)$. O sea que el cilindro (o prisma) que las contiene tiene inclinación (θ, φ) . Vamos a llamar a estas moléculas con ese rango de velocidades, moléculas (v, θ, φ) . Las moléculas de este tipo sufren desplazamientos $d\vec{r} = \vec{v} dt$ en un dt . Hay, por supuesto, muchos otros tipos de moléculas (con otros rangos de velocidades) en el

cilindro, y muchos otros tipos de choques en la superficie. Las moléculas dentro del cilindro son necesariamente moléculas (θ, φ) pero, a menos que su módulo de velocidad esté en el rango $(v, v + dv)$, no van a producir un choque (v, θ, φ) .

- El número total de moléculas (v, θ, φ) dentro del recipiente total de volumen V es:

$$d^3 N_{v\theta\varphi} = N F(\vec{v}) d^3 v$$

donde $F(\vec{v})$ es la función de distribución de las velocidades moleculares.

El número de ellas contenidas en el cilindro de las que van hacia la pared (+) y en el de las que vuelven (-) es:

$$dN_{\pm} = d^3 N_{v\theta\varphi} \frac{\delta V_C}{V} = \frac{N}{V} F(\vec{v}) d^3 v \left| \delta A dt \underbrace{v \cos \theta}_{v_z} \right| = \frac{N}{V} F(\vec{v}) d^3 v |v_z| \delta A dt$$

Entonces, el número medio de las moléculas (v, θ, φ) que cruzan δA en dt hacia la pared es dN_+ y, de las que vuelven, dN_- . Cada una de ellas lleva un impulso $(m\vec{v})$ hacia la pared y regresa con un impulso $(-m\vec{v})$, ya que los choques son elásticos. Multiplicando $dN_+ m\vec{v}$ obtenemos el impulso que las

moléculas (v, θ, φ) llevan a la pared en un dt . Igualmente, $dN_(-m\vec{v})$, el impulso total con el que regresan en ese dt .

- Dividiendo ahora por dt y sumando sobre todos los tipos de moléculas vamos a obtener el impulso molecular neto que cruza δA en la unidad de tiempo hacia $z > 0$ ($\delta\vec{g}_+$) y hacia $z < 0$ ($\delta\vec{g}_-$):

$$\delta\vec{g}_\pm = \int_{\substack{v_z > 0 \\ v_z < 0}} \frac{N}{V} F(\vec{v}) d^3v |v_z| (\pm m\vec{v}) \delta A$$

Entonces, la fuerza media total sobre el δA :

$$\begin{aligned} \langle \delta\vec{F} \rangle &= \delta\vec{g}_+ - \delta\vec{g}_- = \int_{v_z > 0} \frac{N}{V} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v \delta A - \int_{v_z < 0} \frac{N}{V} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v \delta A = \\ &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{v_z > 0} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v - \int_{v_z < 0} F(\vec{v}) |v_z| (m\vec{v}) d^3v \right] \end{aligned}$$

Para sacar las barras de módulo de la primera integral, ponemos $|v_z| = v_z$ (ya que la integral es para $v_z > 0$), y $|v_z| = -v_z$ en la segunda (pues esta es para $v_z < 0$). Entonces, resulta:

$$\begin{aligned} \langle \delta\vec{F} \rangle &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{v_z > 0} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v - \int_{v_z < 0} F(\vec{v}) (-v_z) (m\vec{v}) d^3v \right] = \\ &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{v_z > 0} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v + \int_{v_z < 0} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v \right] = \\ &= \frac{N}{V} \delta A \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z (m\vec{v}) d^3v \right] \end{aligned}$$

- Notemos que las componentes de la fuerza paralelas a la pared son nulas:

$$\left. \begin{aligned} \langle \delta F_x \rangle &= \frac{N}{V} \delta A m \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z v_x d^3v \right] = 0 \\ \langle \delta F_y \rangle &= \frac{N}{V} \delta A m \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z v_y d^3v \right] = 0 \end{aligned} \right\} \text{pues el integrando es impar. Esto es lógico: no pueden existir}$$

fuerzas tangenciales medias sobre la pared, si el sistema está en equilibrio.

- Por el contrario, la fuerza media normal a la pared es:

$$\langle \delta F_z \rangle = \frac{N}{V} \delta A m \left[\int_{\forall v_z} F(\vec{v}) v_z^2 d^3v \right]$$

Usemos el hecho que las componentes de la velocidad son independientes y no hay direcciones privilegiadas (ver clase 9). Entonces:

$$F(\vec{v}) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$$

$$\langle \delta F_z \rangle = \frac{N}{V} \delta A m \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x) dv_x}_{=1} \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} f(v_y) dv_y}_{=1} \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z =$$

$$= \frac{N}{V} \delta A m \langle v_z^2 \rangle$$

Si ahora usamos la función de distribución vectorial de Maxwell para la componente v_z :

$$\langle v_z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 f(v_z) dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_{-\infty}^{\infty} v_z^2 e^{-\frac{1}{2} \frac{m}{kT} v_z^2} dv_z$$

Usando el resultado que obtuvimos en la clase 9:

$$\langle v_z^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

y la fuerza:

$$\langle \delta F_z \rangle = \frac{N}{V} \delta A m \frac{kT}{m} = \frac{N}{V} \delta A kT$$

y, finalmente, la presión del gas ideal resulta:

$p = \frac{\langle \delta F_z \rangle}{\delta A} = \frac{N}{V} kT$	resultado que ya conocíamos, pero que ahora calculamos en forma estricta.
--	---

-----⊗-----

Teorema de equipartición

En la teoría clásica existe una propiedad matemática general, muy útil, que ahora vamos a probar.

- La energía de un sistema es una función de sus coordenadas y sus momentos. Supongamos que el sistema tiene f grados de libertad y está en equilibrio térmico a una temperatura T :

$$E = E(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, p_f)$$

Vamos a descomponer la energía de esta manera:

$$E = E'(q_1, \dots, q_f; p_1, \dots, \hat{p}_s, \dots, p_f) + \varepsilon_s(p_s)$$

donde ε_s es solo función de p_s y E' no contiene a p_s (el “sombbrero” arriba de p_s significa que no figura en E'). Elegimos un término separable $\varepsilon_s(p_s)$, pero también podría haber sido un término separable que dependiera de alguna coordenada.

- Supongamos que ε_s es cuadrática en p_s :

$$\varepsilon_s(p_s) = b p_s^2$$

Vamos a calcular el valor medio de ε_s . Consideramos que es una variable continua, pero la demostración que sigue también es válida en el caso discreto. (Es fácilmente extrapolable a ese caso. Solo hay que reemplazar las integrales por sumatorias).

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\int \varepsilon_s e^{-\beta(E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \hat{p}_s \dots p_f) + \varepsilon_s(p_s))} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}{\int e^{-\beta(E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \hat{p}_s \dots p_f) + \varepsilon_s(p_s))} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f}$$

Omití los límites de las integrales –notar que son integrales 2f-múltiples-, para salvaguardar la claridad, pero recuerden que las integrales se calculan sobre todo el intervalo de las variables.

La expresión anterior se puede factorizar:

$$\langle \mathcal{E}_S \rangle = \frac{\int \mathcal{E}_S e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S \int e^{-\beta E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \bar{p}_S \dots p_f)} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots d\bar{p}_S \dots dp_f}{\int e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S \int e^{-\beta E'(q_1 \dots q_f; p_1 \dots \bar{p}_S \dots p_f)} dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots d\bar{p}_S \dots dp_f}$$

Lo primero que observamos es que la (2f-1)-integrales del numerador y del denominador que contienen a E' se simplifican. Entonces:

$$\langle \mathcal{E}_S \rangle = \frac{\int \mathcal{E}_S e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S}{\int e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S}$$

Primer resultado importante: si queremos calcular el valor medio de un término separable de la energía (cualquiera sea su pinta, solo tiene que ser separable), no hay necesidad de incluir toda la energía sino solo lo que corresponde a es término.

- Pero sigamos. Consideremos la integral del denominador. Llamémosla I :

$$I = \int e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S$$

La integral del numerador se puede obtener a partir de I derivando I respecto de β (dado que los límites de la integral no contienen a β):

$$\int \mathcal{E}_S e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S = -\frac{\partial I}{\partial \beta} = -\int \frac{\partial(e^{-\beta \mathcal{E}_S})}{\partial \beta} dp_S$$

Entonces:

$$\langle \mathcal{E}_S \rangle = \frac{-\frac{\partial I}{\partial \beta}}{I} = -\frac{\partial}{\partial \beta} (\ln I) = -\frac{\partial}{\partial \beta} [\ln(\int e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S)]$$

Segundo resultado importante: el valor medio de cualquier término de la energía se puede realizar como la derivada logarítmica de la integral I .

- Notar que todavía no usamos que \mathcal{E}_S es una función cuadrática. Es decir, los dos resultados importantes anteriores son totalmente válidos cualquiera sea la pinta de \mathcal{E}_S .
- Ahora es el turno de considerar que \mathcal{E}_S es una función cuadrática en p_S . Hacemos el siguiente cambio de coordenadas:

$$x = \beta^{\frac{1}{2}} p_S \Rightarrow dx = \beta^{\frac{1}{2}} dp_S$$

$$\int e^{-\beta \mathcal{E}_S} dp_S = \int e^{-\beta b p_S^2} dp_S = \beta^{-\frac{1}{2}} \int e^{-bx^2} dx$$

$$\begin{aligned} \langle \varepsilon_s \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \left(\beta^{-\frac{1}{2}} \int e^{-bx^2} dx \right) \right] = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left(-\frac{1}{2} \ln \beta + \ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \right) = \\ &= \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{2} \ln \beta \right) - \underbrace{\frac{\partial}{\partial \beta} \left(\ln \int_{-\infty}^{\infty} e^{-bx^2} dx \right)}_{=0} \end{aligned}$$

La segunda derivada es nula pues la función no contiene a β . Entonces:

$$\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{2} \ln \beta \right) = \frac{1}{2\beta} \Rightarrow \boxed{\langle \varepsilon_s \rangle = \frac{1}{2} kT}$$

Noten que no tuvimos que hacer ninguna integral!

Tercer resultado importante: si un sistema clásico está en equilibrio térmico a una cierta temperatura T , todo término de la energía cuadrático en una coordenada o un impulso, aporta $\frac{1}{2} kT$ al valor medio de la energía.

Este resultado es lo que se conoce como *teorema de equipartición*. Vamos a ver algunos ejemplos.

1) *Molécula monoatómica con 3 grados de libertad de traslación:*

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m}$$

3 términos cuadráticos:

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{3}{2} kT}$$

2) *Molécula diatómica sin grados de libertad de vibración:*

Una molécula como esta puede representarse como una pesa:



Tenemos 3 grados de libertad de traslación y 2 grados de libertad de rotación (no tiene sentido considerar la rotación alrededor de su propio eje):

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + \frac{1}{2} I_1 \dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \dot{\theta}_2^2$$

Son 5 términos cuadráticos: $\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{5}{2} kT}$

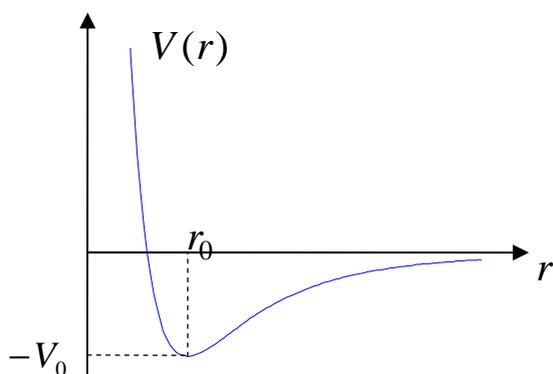
3) *Molécula diatómica con grados de libertad de vibración:*

Podemos representar esta molécula como si los dos átomos estuvieran unidos por un resorte. Recordemos

que el potencial interatómico es:

Los grados de libertad de vibración provienen de que los átomos pueden realizar pequeñas oscilaciones alrededor de su posición de equilibrio. Entonces:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2M} + \frac{p_y^2}{2M} + \frac{p_z^2}{2M} + \frac{1}{2} I_1 \dot{\theta}_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \dot{\theta}_2^2 + \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} K r^2$$



con:

$$M = m_1 + m_2$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \equiv \text{masa reducida}$$

Con 7 términos cuadráticos: $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{7}{2} kT$

4) Sólido cristalino compuesto por N átomos

Los átomos son libres de hacer pequeñas oscilaciones alrededor de sus posiciones de equilibrio por interacción con sus vecinos. Las oscilaciones por lo tanto, están acopladas. Sin embargo, cada átomo tiene 3 direcciones de oscilación, los modos normales, respecto de las cuales, las oscilaciones se desacoplan. Entonces cada átomo se comporta como 3 osciladores independientes. Entonces:

$$\mathcal{E} = \sum_{\alpha=1}^3 \left(\frac{p_{\alpha}^2}{2m} + \frac{1}{2} k_{\alpha} q_{\alpha}^2 \right)$$

Son 6 términos cuadráticos: $\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{6}{2} kT = 3kT$

Para un mol de este sólido:

$$\langle E \rangle = 3N_a kT = 3RT$$

Por lo tanto, la capacidad calorífica a volumen constante de un mol de este sólido es:

$$C_V = \left. \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} \right|_V = 3R \cong 6 \text{ cal/mol}^\circ K$$

Este resultado se confirma experimentalmente a temperaturas altas, totalmente independiente de la temperatura y es lo que se llama la ley de Dulong y Petit. Sin embargo, recordemos (ver clase 8) que las capacidades caloríficas tienden a cero para $T \rightarrow 0$.

La falla de esta teoría para explicar la dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas, a temperaturas bajas, fue el primer indicio de que algo fallaba en la teoría clásica. Jeans, en 1890, hizo notar que, a mediada que la temperatura descendía, ciertos tipos de movimientos parecían “congelarse”. Esta idea, si bien era muy pictórica, no tenía ningún sustento físico. Tuvieron que pasar 30 ó 40 años para que apareciera la siguiente dificultad, también relacionada con termodinámica estadística, pero esta vez, con un gas de fotones. Y eso ya es tema de la segunda parte del curso.