FÍSICA TEÓRICA

FÍSICA ESTADÍSTICA

LANDAU y LIFSHITZ

VOLÚMEN 5

www.FreeLibros.me

www.FreeLibros.me

L. D. LANDAU E. M. LIFSHITZ
Academia de Ciencias, U. R. S. S.

FÍSICA ESTADÍSTICA

Volumen 5

del

CURSO DE FÍSICA TEÓRICA

EDITORIAL REVERTÉ, S. A.
Barcelona-Bogotá-Buenos Aires-Caracas-México

www.FreeLibros.me

www.FreeLibros.me

CURSO DE FÍSICA TEÓRICA

Volumen 5

FÍSICA ESTADÍSTICA

www.FreeLibros.me

www.FreeLibros.me

DEL PRÓLOGO A LA PRIMERA EDICIÓN

Como en los demás tomos de este curso, aspiramos a ofrecer, de una parte, una exposición clara en lo posible de los principios generales y, por otra parte, una exposición lo más completa que se pueda de sus numerosas aplicaciones. Sin embargo, en el presente libro no se han incluido aquellas aplicaciones de la estadística ligadas con las propiedades magnéticas y eléctricas macroscópicas de la materia; estas cuestiones, como también las relativas a la cinética, nos proponemos estudiarlas en otro volumen.

Al exponer los fundamentos de la estadística clásica se estudia ya desde el principio la distribución estadística para porciones pequeñas de los sistemas (subsistemas), y no para sistemas cerrados considerados como un todo. Este método corresponde precisamente a los problemas y a los fines fundamentales de la física estadística y permite soslayar por completo la cuestión que plantea la hipótesis ergódica u otras análogas, en realidad no esenciales para dichos fines.

Muchas cuestiones importantes de la estadística no han sido aclaradas por completo todavía y el resolverlas choca con serias dificultades. Entre ellas figuran tanto ciertos problemas generales (por ejemplo, la fundamentación física de la ley de crecimiento de la entropía), como también diferentes cuestiones concretas —en la teoría de los cambios de fase de segunda especie, en la del punto crítico, en la teoría de los espectros energéticos de los cuerpos macroscópicos, etc.—. En tales casos nos hemos esforzado en formular tan claramente como ha sido posible en qué consisten precisamente los puntos oscuros, si bien a menudo tampoco es claro ni tan sólo el propio planteo del problema.

1950. L. LANDAU, E. LIFSHITZ

www.FreeLibros.me

www.FreeLibros.me

PRÓLOGO A LA SEGUNDA EDICIÓN

Para la presente edición, el libro ha sido considerablemente ampliado y se ha modificado la exposición de toda una serie de puntos. En particular, se han completado los capítulos dedicados a los cuerpos condensados y a los gases reales, a los cambios de fase de segunda especie y a las fluctuaciones (a este último capítulo, en particular, se ha incorporado la teoría de las fluctuaciones no-termodinámicas, que ha aparecido después de 1950 y que antes se exponía en otro volumen, en la «Electrodinámica de los medios continuos»).

Como es sabido, estos últimos años se han caracterizado en la Física estadística por grandes progresos vinculados con el éxito que ha acompañado a la aplicación al problema de varios cuerpos de métodos tomados de la teoría cuántica de los campos. En particular, ha sido posible resolver muchas cuestiones que planteaban los espectros energéticos de los cuerpos macroscópicos y que no resultaban claras hace diez años.

Sin embargo, no ha sido posible exponer dichos métodos en esta edición del libro y, en este sentido, las modificaciones llevadas a cabo deben considerarse insuficientes. El hecho es de que siempre nos hemos esforzado en construir el curso de física teórica como una disciplina única, enlazando unas con otras las exposiciones de sus diferentes ramas en los varios tomos. Pero, al mismo tiempo, y de acuerdo con el plan general del presente curso, este volumen debería seguir al dedicado a la teoría cuántica de los campos, y la exposición de los correspondientes métodos en este libro debería haberse basado en su desarrollo en el volumen precedente. Dado que la redacción de este último no ha terminado todavía, ha resultado imposible incluir tales métodos en la presente edición. Ahora bien, la edición anterior hace ya tiempo que se agotó y, según parece, entre los lectores se siente la necesidad de contar con este libro. En consecuencia, se decidió editar de nuevo el libro sin esperar más en su forma actual, dejando para el futuro, después de publicado el volumen IV, el seguir rehaciéndolo.

A pesar de la escrupulosa selección del material, el volumen de cada tomo del curso ha ido creciendo de manera natural debido al desarrollo continuo de la ciencia. Por ello, será posiblemente útil indicar qué parte del mismo podría omitirse, en opinión de los autores, al estudiar este libro limitando su volumen al «mínimo teórico». Se podría así prescindir de los párrafos 22, 30, 50, 73, 76, 77, 84, 85, 97, 101, 102, 124, 127, 136, 139-141, 143-151.

Una parte considerable de lo añadido fue escrita hace ya algunos años por ambos autores. Desgraciadamente, la enfermedad que siguió al trágico accidente

www.FreeLibros.me

de automóvil no ha dado la posibilidad a L. D Landau de participar en la preparación final de esta edición.

Quisiera expresar aquí mi reconocimiento a mis amigos A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kii, I. E. Dzialoshinskii, I. M. Jalatnikov, y en particular a I. M. Lifshitz y L. P. Pitaevskii por la discusión de diferentes cuestiones. Agradezco también a N. V. Vdovichenko la ayuda que prestó en la redacción del § 141.

Junio de 1964. E. M. LIFSHITZ

www.FreeLibros.me

NOTA

El 22 de enero de 1968, Lev Davydovich Landau cumplía 60 años. Unos pocos meses después, el mes de abril, fallecía en Moscú. Su actividad en el campo de la física teórica le llevó a tratar los más variados temas en las áreas más diversas de la misma, aparte la labor que desarrolló junto con E. M. Lifshitz en el campo de la literatura científica y que cristalizó en el mundialmente conocido « Curso de Física teórica ». Un cierto número de los temas que trató se abordan precisamente en este volumen V, el dedicado a la Física estadística, si bien otros muchos se estudian en algunos de los restantes volúmenes del mismo curso, por ejemplo, el diamagnetismo de los metales (el llamado *diamagnetismo de Landau*), la teoría de Landau-Lifshitz del ferromagnetismo, los estados intermedios de los superconductores, etc.

Entre los temas que figuran, más o menos desarrollados, en el presente volumen hay que mencionar en lugar primero su teoría macroscópica de los líquidos formados por bosones — por ejemplo, el He^4 a muy baja temperatura, con sus dos fases líquidas (§§ 66, 67) — y de los constituidos por fermiones — por ejemplo, el He^3 a temperaturas muy bajas, sin transición λ ninguna (§ 68) — que condujo al establecimiento de la nueva hidrodinámica cuántica. Su memoria sobre teorías del comportamiento de la materia condensada, en particular del helio líquido, le valió el premio Nobel de Física, en 1962. Aunque la primera teoría de Landau acerca de los cambios de fase de segunda especie (Cap. XIV) ha resultado insuficiente para explicar todos los pormenores de este complicado fenómeno, los conceptos fundamentales de la misma siguen en la base de los trabajos actuales en este campo. Por otra parte, señalaremos también que, hoy, se cuenta con indicios de la posible existencia de *estrellas de Landau*, constituidas por neutrones (Cap. XI) y cuya posibilidad puso él de manifiesto hace ya treinta años.

También es notable su contribución a los estudios del equilibrio estadístico entre un gas de nucleones y un núcleo atómico, a la dispersión nucleón-nucleón, a la formación de múltiples partículas en las colisiones de nucleones de alta energía y a la electrodinámica cuántica (teoría de Landau-Pomeranchuk). La actividad científica de Landau quedó cortada por el accidente automovilístico que se menciona en el prólogo de E. M. Lifshitz a la segunda edición rusa de esta obra, accidente que sufrió el 7 de enero de 1962 yendo de Moscú al Instituto Conjunto de Investigaciones Nucleares en Dubna. Ello fue, sin duda, una pérdida grande para la física teórica contemporánea.

R. ORTIZ FORNAGUERA

www.FreeLibros.me

NOTACIÓN

$\wedge$ sobre una letra denota un operador

Espacio de las fases

p, q = impulsos y coordenadas generalizados

$dpdq = dp_1 dp_2 \ldots dp_s dq_1 dq_2 \ldots dq_s$ es un elemento de volumen del espacio de las fases (s = número de grados de libertad)

$d\Gamma = dpdq\,(2\pi\hbar)^s$

$\int' \ldots d\Gamma$ = integral extendida a todos los estados físicamente distintos

Magnitudes termodinámicas

Temperatura T

Volumen V

Presión P

Energía E

Entropía S

Entalpía $W = E + PV$

Energía libre $F = E - TS$

Potencial termodinámico $\Phi = E - TS + PV$

Potencial termodinámico $\Omega = -PV$

Capacidades caloríficas C_p, C_v (capacidades caloríficas moleculares c_p, c_v)

Número de partículas N

Potencial químico μ

Coeficiente de tensión superficial α

Área de una superficie de separación s

En todas las fórmulas la temperatura se expresa en unidades energéticas (para el paso a grados, véanse las páginas 39, 142).

www.FreeLibros.me

ÍNDICE DE MATERIAS

CAPÍTULO 1. PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA 1

1 Distribución estadística 1
2 Independencia estadística 6
3 Teorema de Liouville 10
4 El papel de la energía 12
5 La matriz estadística 16
6 Distribución estadística en la estadística cuántica 22
7 Entropía 25
8 La ley de crecimiento de la entropía 32

CAPÍTULO 2. MAGNITUDES TERMODINÁMICAS 37

9 Temperatura 37
10 Movimiento macroscópico 40
11 El proceso adiabático 42
12 La presión 46
13 Trabajo y cantidad de calor 49
14 La entalpía 52
15 Energía libre y potencial termodinámico 53
16 Relaciones entre las derivadas de las magnitudes termodinámicas 56
17 Escala termodinámica de temperaturas 61
18 Proceso Joule-Thomson 63
19 Trabajo máximo 65
20 Trabajo máximo realizado por un cuerpo que se encuentra en un medio exterior 67
21 Desigualdades termodinámicas 71
22 Principio de Le Chatelier 74
23 Teorema de Nernst 78
24 Dependencia de las magnitudes termodinámicas con relación al número de partículas 80
25 Equilibrio de un cuerpo en un campo exterior 84
26 Cuerpo en rotación 85
27 Relaciones termodinámicas en el dominio relativista 88

CAPÍTULO 3. LA DISTRIBUCIÓN DE GIBBS 91

28 La distribución de Gibbs 91
29 Distribución de Maxwell 94

www.FreeLibros.me

30 Distribución de probabilidades para un oscilador 100
31 La energía libre en la distribución de Gibbs 104
32 Teoría termodinámica de perturbaciones 108
33 Desarrollo en potencias de $\hbar$ 112
34 La distribución de Gibbs para cuerpos en rotación 118
35 La distribución de Gibbs cuando varía el número de partículas 120
36 Deducción de las relaciones termodinámicas a partir de la distribucón de Gibbs 123

CAPÍTULO 4. EL GAS PERFECTO 126

37 La distribución de Boltzmann 126
38 La distribución del Boltzmann en la estadística clásica 128
39 Colisiones de las moléculas 131
40 El gas perfecto no en equilibrio 133
41 Energía libre de un gas perfecto de Boltzmann 137
42 La ecuación de estado de un gas perfecto 138
43 Gas perfecto con capacidad calorífica constante 142
44 Ley de equipartición 148
45 Gas perfecto monoatómico 151
46 Gas monoatómico. Influencia del momento cinético electrónico 154
47 Gases diatómicos con moléculas de átomos distintos. Rotación de las moléculas 157
48 Gas diatómico con moléculas de átomos idénticos. Rotación de las moléculas 161
49 Gas diatómico. Vibraciones de los átomos 164
50 Gas diatómico. Influencia del momento cinético electrónico 168
51 Gas poliatómico 170

CAPÍTULO 5. LAS DISTRIBUCIONES DE FERMI Y DE BOSE 174

52 La distribución de Fermi 174
53 La distribución de Bose 175
54 Gases de Fermi y de Bose no en equilibrio 177
55 Gases de Fermi y de Bose de partículas elementales 179
56 El gas electrónico degenerado 183
57 Capacidad calorífica de un gas electrónico degenerado 186
58 Gas electrónico degenerado relativista 190
59 Gas de Bose degenerado 193
60 La radiación negra 197

CAPÍTULO 6. CUERPOS CONDENSADOS 206

61 Los sólidos. Bajas temperaturas 206
62 Los sólidos. Altas temperaturas 211

www.FreeLibros.me

63 Fórmula de interpolación de Debye 214
64 Dilatación térmica de los sólidos 218
65 Fonones 221
66 El líquido cuántico. Espectro de tipo Bose 227
67 Superfluidez 232
68 El líquido cuántico. Espectro de tipo Fermi 238
69 El espectro electrónico de los metales 245
70 Espectro electrónico de los dieléctricos sólidos 253
71 Temperaturas negativas 255

CAPÍTULO 7. GASES REALES 259

72 Desviaciones de los gases respecto del carácter perfecto 259
73 Desarrollo en potencias de la densidad 265
74 Fórmula de Van der Waals 267
75 Gas totalmente ionizado 272
76 Método de las funciones de correlación 275
77 El cálculo del coeficiente del virial en mecánica cuántica 278
78 Gas de Bose «casi perfecto» degenerado 282
79 Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con repulsión entre las partículas.. 291
80 Gas de Fermi «casi perfecto» degenerado con atracción entre partículas.. 298

CAPÍTULO 8. FASES EN EQUILIBRIO 311

81 Condiciones de equilibrio de las fases 311
82 Fórmula de Clapeyron-Clausius 316
83 El punto crítico 318
84 Propiedades de la materia cerca del punto crítico 321
85 Ley de los estados correspondientes 326

CAPÍTULO 9. DISOLUCIONES 329

86 Sistemas con diferentes partículas 329
87 Regla de las fases 330
88 Disoluciones diluidas 332
89 Presión osmótica 334
90 Contacto de fases del disolvente 335
91 Equilibrio respecto de la substancia disuelta 339
92 Desprendimiento de calor y variación de volumen en la disolución 341
93 Influencia mutua de los solutos 344
94 Disoluciones de electrólitos fuertes 346
95 Mezcla de gases perfectos 349
96 Mezcla de isótopos 351
97 Tensión de vapor sobre una disolución concentrada 354
98 Desigualdades termodinámicas en las disoluciones 357

www.FreeLibros.me

99 Curvas de equilibrio 361
100 Ejemplos de diagramas de estado 368
101 Intersección de las curvas especiales de una superficie de equilibrio 373
102 Gas y líquido 374

CAPÍTULO 10. REACCIONES QUÍMICAS 378

103 Condición de equilibrio químico 378
104 Ley de acción de las masas 380
105 Calor de reacción 383
106 Equilibrio de ionización 387
107 Equilibrio respecto de la formación de pares 389

CAPÍTULO 11. PROPIEDADES DE LA MATERIA A MUY GRANDES DENSIDADES 392

108 Ecuación de estado de la materia a grandes densidades 392
109 Equilibrio de los cuerpos de gran masa 396
110 Energía de un cuerpo gravitante 404
111 Equilibrio de una esfera «neutrónica» 407

CAPÍTULO 12. FLUCTUACIONES 412
112 Distribución de Gauss 412
113 Distribución de Gauss para varias magnitudes 415
114 Fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales 420
115 Fluctuaciones en un gas perfecto 428
116 Fórmula de Poisson 431
117 Fluctuaciones en las disoluciones 434
118 Correlación de las fluctuaciones 436
119 Fluctuaciones en el punto crítico 439
120 Correlación de las fluctuaciones en un gas perfecto 443
121 Correlación de las fluctuaciones en el tiempo 450
122 Simetría de los coeficientes cinéticos 456
123 La función disipativa 462
124 Correlación temporal de las fluctuaciones de varias magnitudes 466
125 Susceptibilidad generalizada 471
126 Fluctuaciones no termodinámicas de una magnitud 480
127 Fluctuaciones no termodinámicas de varias magnitudes 486

CAPÍTULO 13. LA SIMETRÍA DE LOS CRISTALES 494
128 Simetría de la configuración de las partículas en un cuerpo 494
129 Simetría en la orientación de las moléculas 498
130 Elementos de simetría de una red cristalina 499
131 Red de Bravais 500
132 Sistemas cristalinos 502
133 Clases cristalográficas 506

www.FreeLibros.me

134 Grupos espaciales 509
135 Red recíproca 510
136 Representaciones irreducibles de los grupos espaciales 514

CAPÍTULO 14. CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDA ESPECIE 520
137 Cambios de fase de segunda especie 520
138 Discontinuidad de la capacidad calorífica 525
139 Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie 531
140 Puntos aislados y críticos de transición continua 544
141 Cambio de fase de segunda especie en una red bidimensional 546

CAPÍTULO 15. SUPERFICIES 556
142 Tensión superficial 556
143 Tensión superficial de los cristales 561
144 Presión superficial 564
145 Tensión superficial de las disoluciones 566
146 Tensión superficial de las disoluciones de electrólitos fuertes 568
147 Adsorción 570
148 Humectación 573
149 Ángulo de contacto 576
150 Formación de núcleos en los cambios de fase 578
151 Fluctuaciones de la curvatura de las moléculas largas 583
152 Imposibilidad de la existencia de fases en sistemas unidimensionales 588

ÍNDICE 591

www.FreeLibros.me

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 1

PRINCIPIOS FUNDAMENTALES DE LA FÍSICA ESTADÍSTICA

§ 1. Distribución estadística

El objeto de la física estadística o, como se suele decir para abreviar, simplemente de la estadística es el estudio de un tipo particular de leyes al que se ajusta el comportamiento y las propiedades de los cuerpos macroscópicos, es decir, de los cuerpos constituidos por una enorme cantidad de partículas individuales — de átomos y de moléculas. El carácter general de estas leyes es en buena medida independiente de cual sea la mecánica mediante la que se describe el movimiento de las partículas individuales del cuerpo, trátese de la mecánica cuántica o de la clásica. Sin embargo, su fundamentación exige razonamientos distintos en uno y otro caso; para comodidad de exposición, todas nuestras consideraciones se referirán, al principio, al caso en que se supone válida la mecánica clásica.

Escribiendo las ecuaciones del movimiento de un sistema mecánico en número igual al número de grados de libertad e integrándolas, podemos obtener, en principio, informaciones completas acerca del movimiento del sistema. Sin embargo, si se trata de un sistema que, aun obedeciendo a las leyes de la mecánica clásica, posee un número enorme de grados de libertad, en la aplicación práctica de los métodos de la mecánica nos enfrentamos con la necesidad de establecer y resolver un número igual de ecuaciones diferenciales, lo que es, en general, prácticamente irrealizable. Hay que subrayar que incluso si fuese posible integrar en forma general estas ecuaciones, sería absolutamente imposible substituir en la solución general las condiciones iniciales para las velocidades y las coordenadas de las partículas, aunque sólo fuera por el tiempo y la cantidad de papel que para ello serían necesarios.

A primera vista se podría concluir de aquí que al aumentar el número de partículas deben crecer de manera inimaginable la complejidad y el embrollamiento de las propiedades de un sistema mecánico, y que en el comportamiento de un cuerpo macroscópico no podemos descubrir ni tan sólo trazas de regularidad. Sin embargo, esto no es así y veremos en lo que sigue que al aumentar el número de partículas se manifiestan nuevas leyes de un carácter peculiar.

www.FreeLibros.me

Estas leyes — las llamadas *leyes estadísticas* —, que vienen precisamente determinadas por el hecho de que el número de partículas que componen el cuerpo es grande, en modo alguno se pueden reducir a leyes puramente mecánicas. Su carácter específico se manifiesta en que pierden todo contenido al pasar a sistemas mecánicos con un número pequeño de grados de libertad. De esta manera, aunque el movimiento de los sistemas con un gran número de grados de libertad obedece a las mismas leyes mecánicas que el movimiento de un sistema constituido por un pequeño número de partículas, el hecho de que el número de grados de libertad sea grande conduce a leyes cualitativamente nuevas.

El valor de la física estadística entre las otras partes de la física teórica procede de que en la naturaleza nos encontramos constantemente con cuerpos macroscópicos, cuyo comportamiento, por las razones expuestas, no se puede describir de manera completa por métodos puramente mecánicos y que obedecen a las leyes estadísticas.

Pasando a la formulación del problema fundamental de la estadística clásica, ante todo hay que introducir el concepto de *espacio de las fases*, del que deberemos valernos constantemente en lo que sigue.

Sea s el número de grados de libertad del sistema mecánico macroscópico considerado. Con otras palabras, la posición de los puntos de este sistema en el espacio se caracteriza por s coordenadas que designaremos por las letras q_i, donde el índice i toma los valores 1, 2, ..., s. El estado de este sistema en un momento dado vendrá entonces determinado por los valores, en este instante, de las s coordenadas q_i y de las s velocidades correspondientes $\dot{q}_i$. En estadística se suele utilizar como característica del sistema sus coordenadas y los impulsos p_i, y no las velocidades, ya que el hacerlo tiene un gran número de ventajas muy importantes. Los diferentes estados del sistema se pueden representar matemáticamente por puntos en el llamado espacio de las fases (que es, claro está, un concepto puramente matemático); sobre los ejes de coordenadas de este espacio se toman los valores de las coordenadas y de los impulsos del sistema dado. Cada sistema posee, en estas condiciones, su propio espacio de las fases, espacio cuyo número de dimensiones es igual al doble del número de grados de libertad. Todo punto del espacio de las fases, en tanto corresponde a determinados valores de las coordenadas del sistema q_i y de sus impulsos p_i, representa un determinado estado de este sistema. En el transcurso del tiempo el estado del sistema cambia y, por consiguiente, el punto del espacio de las fases que representa dicho estado (en lo que sigue hablaremos simplemente de *punto fase del sistema*) describirá en él una cierta línea llamada *trayectoria fase*.

Consideremos ahora un cuerpo macroscópico cualquiera o un sistema de cuerpos. Supongamos que el sistema está aislado, es decir, que no se encuentra en interacción con ningún otro cuerpo. Separemos mentalmente de este sistema una parte que es muy pequeña comparada con todo el sistema, pero que a la vez se puede considerar macroscópica; es claro que para un número suficientemente grande de partículas en todo el sistema, el número de partículas en una parte pequeña del mismo puede todavía ser muy grande. Estas partes, relativamente pequeñas, pero, con todo, ma-

www.FreeLibros.me

croscópicas, las llamaremos *subsistemas*. Un subsistema es a su vez un sistema mecánico, pero no ya aislado, sino que, por el contrario, experimenta toda clase de influencias por parte de las restantes componentes del sistema. Gracias al enorme número de grados de libertad de estas otras partes, dichas interacciones tendrán un carácter muy complejo y confuso. Por ello, también el estado del subsistema considerado variará con el tiempo de manera complicada e intrincada.

La solución exacta del problema que plantea el comportamiento del subsistema es sólo posible mediante la resolución del problema mecánico relativo a todo el sistema aislado, es decir, mediante el establecimiento y resolución de todas las ecuaciones diferenciales del movimiento para condiciones iniciales dadas, lo que, conforme se hizo ya notar, constituye una tarea irrealizable. Pero, por fortuna, precisamente esta marcha extraordinariamente complicada de la variación del estado del subsistema, que hace inaplicables los métodos de la mecánica, ofrece la posibilidad de abordar la solución del problema por otro lado.

Fundamental para este método es el hecho de que, en virtud de la extrema complejidad y confusión de las acciones exteriores debidas a las restantes componentes del sistema, al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente grande el subsistema que hemos separado pasa un número de veces suficientemente grande por todos sus estados posibles. Esta circunstancia se formula de una manera más exacta como sigue. Representemos por $\Delta p \Delta q$ una pequeña porción de « volumen » del espacio de las fases del subsistema correspondiente a valores de sus coordenadas q_i e impulsos p_i que se encuentran en pequeños intervalos Δq_i y Δp_i. Es posible afirmar que durante un intervalo suficientemente grande de tiempo, T, la extraordinariamente enrevesada trayectoria en fase pasa muchas veces por cualquiera de dichas porciones del espacio de las fases. Sea Δt la parte del intervalo total de tiempo T durante la que el subsistema « se encontraba » en una porción dada del espacio de las fases $\Delta p \Delta q$ *. Cuando el intervalo total de tiempo T tiende a infinito, la razón $\Delta t/T$ tenderá a un cierto límite

$$w = \lim_{T \to \infty} \frac{\Delta t}{T}. \tag{1.1}$$

Esta magnitud se puede considerar, evidentemente, como la probabilidad de que al observar el subsistema en un instante arbitrario lo encontremos en la porción dada $\Delta p \Delta q$ del espacio de las fases.

Pasando a un elemento infinitesimal de dicho espacio **

$$\mathrm{d}q\mathrm{d}p = \mathrm{d}q_1\mathrm{d}q_2 \ldots \mathrm{d}q_s\mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2 \ldots \mathrm{d}p_s, \tag{1.2}$$

podemos introducir la probabilidad $\mathrm{d}w$ de los estados que se representan por puntos

* Para abreviar, diremos de ordinario, como se suele hacer, que el sistema « se encuentra en la porción $\Delta p \Delta q$ del espacio de las fases », entendiendo por ello que el sistema se encuentra en estados que se representan por puntos del espacio de las fases pertenecientes a dicha porción.

** En lo que sigue convendremos en designar mediante $\mathrm{d}p$ y $\mathrm{d}q$ el producto de las diferenciales de los impulsos y de las coordenadas del sistema, respectivamente.

www.FreeLibros.me

en este elemento, es decir, la probabilidad de que las coordenadas q_i y los impulsos p_i tomen valores que pertenecen a los intervalos infinitesimales dados entre q_i, p_i y $q_i+\mathrm{d}q_i$, $p_i+\mathrm{d}p_i$. Esta probabilidad $\mathrm{d}w$ se puede escribir en la forma

$$\mathrm{d}w = \varrho(p_1, \ldots p_n, q_1, \ldots q_n)\, \mathrm{d}p\mathrm{d}q, \tag{1.3}$$

donde $\varrho(p_1, \ldots, p_n, q_1, \ldots, q_n)$ es una función de todas las coordenadas e impulsos (de ordinario, escribiremos abreviadamente $\varrho(p, q)$ o incluso simplemente ϱ). La función ϱ, que representa el papel de « densidad » de distribución de la probabilidad en el espacio de las fases, se llama *función de distribución estadística* (o, simplemente, función distribución) del cuerpo dado. La función distribución debe, evidentemente, satisfacer la llamada *condición de normalización*

$$\int \varrho\, \mathrm{d}p\mathrm{d}q = 1 \tag{1.4}$$

(la integral se extiende a todo el espacio de las fases), que expresa simplemente el hecho de que la suma de las probabilidades de todos los estados posibles debe ser igual a la unidad.

Una circunstancia extraordinariamente importante para la física estadística es la siguiente. La distribución estadística del subsistema dado no depende del estado inicial de cualquier otra pequeña porción del propio sistema, ya que la influencia de dicho estado inicial se verá, en el curso de un tiempo suficientemente largo, completamente anulada por la influencia de otras partes del sistema considerablemente mayores. Tampoco depende del estado inicial de la pequeña parte que hemos separado, ya que ésta, en el transcurso del tiempo, pasa por todos los estados posibles y cada uno de ellos se puede elegir como estado inicial. Por consiguiente, la distribución estadística correspondiente a pequeñas partes de un sistema se puede encontrar sin resolver el problema de mecánica para el mismo teniendo en cuenta las condiciones iniciales.

Determinar la distribución estadística para un subsistema cualquiera es precisamente el problema fundamental de la estadística. Cuando se habla de « pequeñas porciones » de un sistema aislado, hay que tener en cuenta que los cuerpos macroscópicos que hemos de estudiar son, con frecuencia, ya de suyo « pequeñas partes » de un gran sistema aislado constituido por dichos cuerpos junto con un medio exterior en el que se encuentran sumergidos.

Si se ha resuelto el problema indicado y se conoce la distribución estadística del subsistema dado, podemos calcular las probabilidades de los diferentes valores de cualesquiera magnitudes físicas que dependan del estado de este subsistema (es decir, de los valores de sus coordenadas q e impulsos p). Podemos también calcular el valor medio de una cualquiera de estas magnitudes $f(p, q)$, valor medio que se obtiene multiplicando sus valores posibles por las correspondientes probabilidades e integrando con relación a todos los estados. Representando el promedio por un trazo sobre el correspondiente símbolo, podemos escribir la fórmula.

www.FreeLibros.me

$$\bar{f} = \int f(p, q)\varrho(p, q)\, \mathrm{d}p\mathrm{d}q, \tag{1.5}$$

de acuerdo con la cual se calculan los valores medios de las diferentes magnitudes mediante la función de distribución estadística.

El promedio obtenido a partir de la función distribución (o, como suele decirse, el promedio estadístico) nos libra de la necesidad de seguir el cambio del valor real de la magnitud física $f(p, q)$ con el tiempo a fin de determinar su valor medio. Es evidente también que, en virtud de la propia definición del concepto de probabilidad de acuerdo con la fórmula (1.1), el promedio estadístico es del todo equivalente al promedio con relación al tiempo. Este último significaría que, teniendo en cuenta la marcha de la variación de la magnitud con el tiempo, habría que construir la función $f = f(t)$, hecho lo cual el valor medio buscado se determinaría mediante la igualdad

$$\bar{f} = \lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(t)\, \mathrm{d}t \tag{1.6}$$

De lo expuesto resulta claramente que las conclusiones y las predicciones acerca del comportamiento de los cuerpos macroscópicos que permite hacer la estadística poseen carácter probabilístico. En esto precisamente se distingue la estadística de la mecánica (clásica), cuyos resultados tienen un carácter totalmente unívoco. Sin embargo, hay que subrayar que el carácter probabilístico de los resultados de la estadística clásica no se debe en modo alguno a la propia naturaleza de los objetos que considera, sino que está ligado con el hecho de que estos resultados se obtienen basándose en un número de datos considerablemente menor de los que serían necesarios para una descripción mecánica completa (no se exige conocer los valores iniciales de todas las coordenadas e impulsos).

En la práctica, sin embargo, cuando se aplica la estadística a los cuerpos macroscópicos, su carácter probabilístico no se manifiesta, de ordinario, en modo alguno. Ello resulta de que si se observa un cuerpo macroscópico cualquiera (que se encuentra en condiciones exteriores estacionarias, es decir, no dependientes del tiempo) durante un intervalo suficientemente grande de tiempo, todas las magnitudes físicas que lo caracterizan * son prácticamente constantes (iguales a sus valores medios) y sólo muy rara vez, relativamente, experimentan desviaciones apreciables **. Esta circunstancia fundamental para la estadística se sigue de consideraciones mucho más generales (expuestas en el párrafo siguiente) y es tanto más correcta cuanto

* Se trata, claro está, de magnitudes *macroscópicas*, que caracterizan al cuerpo como un todo o a sus diferentes partes también macroscópicas, pero no a las partículas individuales.

** He aquí un ejemplo que muestra intuitivamente con qué enorme precisión se cumple esta regla. Si se separa una parte cualquiera de gas que contenga, digamos, 1/100 moléculas-gramo, resulta que la desviación relativa media experimentada por la energía de esta cantidad de materia respecto de su valor medio es sólo $\sim 10^{-11}$. La probabilidad, en cambio, de encontrar (en una sola observación) una desviación relativa del orden de, por ejemplo, 10^{-6} se refleja en el número fantásticamente pequeño $\sim 10^{-3\cdot 10^{13}}$.

www.FreeLibros.me

más complicado y mayor es el cuerpo de que se trata. En términos de la distribución estadística podemos decir que si mediante la función $\varrho(p, q)$ se construye la función de distribución de probabilidades de los diferentes valores de la magnitud $f(p, q)$, esta función presentará un máximo extraordinariamente pronunciado para $f = \bar{f}$, siendo tan sólo apreciablemente distinta de cero en la inmediata vecindad del punto correspondiente a dicho máximo.

De esta manera, al hacer posible el cálculo de los valores medios de las magnitudes que caracterizan a los cuerpos macroscópicos, la física estadística permite hacer predicciones que son correctas con muy gran precisión para la mayor parte de un intervalo cualquiera de tiempo, suficientemente grande como para que desaparezca completamente la influencia del estado inicial del cuerpo. En este sentido, las predicciones de la estadística adquieren un carácter prácticamente determinista, no probabilístico. (Teniendo todo esto en cuenta, al utilizar en lo que sigue los valores medios de las magnitudes macroscópicas casi nunca escribiremos el trazo sobre el símbolo correspondiente.)

Si el sistema macroscópico aislado se encuentra en un estado tal que para cualquiera de sus partes, que sea de por sí un cuerpo macroscópico, las magnitudes físicas « macroscópicas » son iguales a sus valores medios con una gran precisión relativa, se dice que el sistema se encuentra en un estado de *equilibrio estadístico* (se habla también de *equilibrio termodinámico* o *calórico*). De lo que precede se sigue que si un sistema aislado macroscópico se observa durante un intervalo suficientemente grande de tiempo, se encontrará que dicho sistema se pasa la mayor parte de este tiempo en un estado de equilibrio estadístico. Si en un cierto momento inicial el sistema macroscópico aislado no se encontraba en un estado de equilibrio estadístico (por ejemplo, si se le apartó artificialmente de dicho estado mediante acciones exteriores, después de lo cual se le abandona de nuevo a sí mismo, es decir, pasa de nuevo a ser un sistema aislado), en último término volverá necesariamente a un estado de equilibrio. El intervalo de tiempo al cabo del cual debe necesariamente haberse producido la transición al equilibrio estadístico se llama *tiempo de relajación*. Cuando, en lo que precede, hemos hablado de intervalos de tiempo « suficientemente grandes », pensábamos en el fondo en intervalos que son grandes comparados con el tiempo de relajación.

La teoría de los procesos ligados a la transición a un estado de equilibrio se llama *cinética;* no se la considera como una teoría estadística en sentido estricto, ya que ésta se limita a los sistemas que se encuentran en equilibrio estadístico (en el presente libro nos ocuparemos solamente de esta última *).

§ 2. **Independencia estadística**

Los subsistemas de que se trató en el § 1 no son de por sí sistemas aislados.

* Sólo los §§ 122-123 se dedicarán a cuestiones cinéticas.

www.FreeLibros.me

Por el contrario, experimentan una acción ininterrumpida por parte de las otras componentes del sistema total. Pero gracias a que estas partes, pequeñas en comparación con todo el sistema, son a su vez cuerpos también macroscópicos, podemos considerar de todas maneras que durante intervalos de tiempo no demasiado grandes se comportan aproximadamente como sistemas aislados. En efecto, en la interacción del subsistema con las partes que lo rodean participan sobre todo aquellas partículas que se encuentran cerca de su superficie. Pero la cantidad relativa de estas partículas comparada con el número total de partículas en el subsistema disminuye rápidamente al aumentar las dimensiones de este último, y para un subsistema suficientemente grande la energía de su interacción con las partes en torno será pequeña comparada con su energía interna. Así, pues, cabe decir que los subsistemas son *cuasiaislados*. Hay que subrayar una vez más que el carácter cuasiaislado de un subsistema se mantiene tan sólo durante un intervalo de tiempo no demasiado grande. En efecto, al cabo de un intervalo de tiempo suficientemente grande, la influencia de la interacción de los subsistemas — por débil que sea — acaba de todas maneras por manifestarse. Pero hay más, precisamente esta interacción relativamente débil conduce en último término al establecimiento del equilibrio estadístico.

El hecho de que diferentes subsistemas se puedan considerar ligados entre sí sólo por una débil interacción, conduce a que se les pueda considerar independientes también en sentido estadístico. La *independencia estadística* significa que el estado en que se encuentra uno de los subsistemas en modo alguno influye sobre la probabilidad que poseen los diferentes estados de los otros subsistemas.

Consideremos dos subsistemas cualesquiera y sean $dp^{(1)}dq^{(1)}$ y $dp^{(2)}dq^{(2)}$ los elementos de volumen de sus espacios de las fases. Si se considera el conjunto de ambos subsistemas como un subsistema compuesto, la independencia estadística de los subsistemas significa, desde el punto de vista matemático, que la probabilidad de que el subsistema compuesto se encuentra en el elemento de volumen de su espacio de las fases $dp^{(12)}dq^{(12)} = dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot dp^{(2)}dq^{(2)}$ se descompone en el producto de las probabilidades de encontrar cada uno de los subsistemas en $dp^{(1)}dq^{(1)}$ y $dp^{(2)}dq^{(2)}$, respectivamente, dependiendo cada una de estas probabilidades tan sólo de las coordenadas y de los impulsos del subsistema dado. Se puede escribir así:

$$\varrho_{12}\, dp^{(12)}dq^{(12)} = \varrho_1\, dp^{(1)}dq^{(1)} \cdot \varrho_2\, dp^{(2)}dq^{(2)},$$

o bien

$$\varrho_{12} = \varrho_1\varrho_2, \tag{2.1}$$

donde ϱ_{12} es la distribución estadística del subsistema compuesto y ϱ_1, ϱ_2 son las funciones distribución de los subsistemas individuales; una relación análoga se puede escribir también para el conjunto de varios subsistemas *.

Cabe afirmar también, evidentemente, el recíproco: si la distribución de pro-

* Con la condición, claro está, de que el conjunto de estos subsistemas constituya, en cualquier caso, una pequeña parte de todo el sistema aislado.

www.FreeLibros.me

babilidades para un cierto sistema compuesto se descompone en un producto de factores, cada uno de los cuales depende solamente de las magnitudes que describen una de las partes del sistema, ello significa que estas partes son estadísticamente independientes, siendo cada uno de los factores proporcional a la probabilidad de los estados de la parte correspondiente.

Si f_1 y f_2 son dos magnitudes físicas que se refieren a dos subsistemas diferentes, de (2.1) y de la definición de valores medios de acuerdo con (1.5) se sigue inmediatamente que el valor medio del producto $f_1 f_2$ es igual al producto de los valores medios de cada una de las magnitudes f_1 y f_2 por separado:

$$\overline{f_1 f_2} = \bar{f}_1 . \bar{f}_2. \tag{2.2}$$

Consideremos una magnitud cualquiera f relativa a un cierto cuerpo macroscópico o a una de sus partes. En el transcurso del tiempo, esta cantidad cambia, fluctuando en torno de su valor medio. Introduzcamos una magnitud que caracterice en promedio la anchura del intervalo de esta variación. Como cantidad característica es imposible tomar el valor medio de la diferencia $\Delta f = f - \bar{f}$, ya que la magnitud f se desvía de su valor medio tanto en un sentido como en el opuesto, y el valor medio de la diferencia $f - \bar{f}$, que es alternativamente positiva y negativa, resulta igual a cero independientemente de con qué frecuencia f experimentó desviaciones importantes con relación a su valor medio. Para caracterizar dicha desviación conviene tomar el valor medio del cuadrado de esta diferencia. Dado que la magnitud $(\Delta f)^2$ es siempre positiva, su valor medio tiende a cero únicamente en el caso en que ella misma tienda a cero; con otras palabras, dicho valor resulta pequeño tan sólo cuando las desviaciones importantes de f respecto de $\bar{f}$ poseen una pequeña probabilidad. La magnitud

$$\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}} = \sqrt{\overline{(f - \bar{f})^2}}$$

se llama *fluctuación cuadrática media* de la magnitud f. Obsérvese que

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2} = \overline{f^2} - 2\bar{f}\bar{f} + \bar{f}^2$$

de donde

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{f^2} - (\bar{f})^2, \tag{2.3}$$

es decir, la fluctuación cuadrática media viene determinada por la diferencia entre el valor medio del cuadrado de dicha magnitud y el cuadrado de su valor medio.

La razón

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta f)^2}}}{\bar{f}}$$

www.FreeLibros.me

se llama *fluctuación relativa* de la magnitud f. Cuanto menor es esta razón tanto más insignificante es la parte del tiempo que el cuerpo pasa en aquellos estados en los que la desviación de la magnitud f respecto de su valor medio representa una parte apreciable de este último.

Demostremos ahora que la fluctuación relativa de las magnitudes físicas disminuye rápidamente al aumentar las dimensiones (el número de partículas) de los cuerpos a que se refieren. Para ello observemos, en primer lugar, que la mayor parte de las magnitudes que presentan un interés físico son aditivas; esta circunstancia es consecuencia del carácter cuasiaislado de las partes individuales del cuerpo, y consiste en que el valor de una tal magnitud para todo el cuerpo es la suma de los valores de esta magnitud para las partes (macroscópicas) del mismo por separado. En efecto, dado que, por ejemplo, las energías internas de estas partes, de acuerdo con lo dicho antes, son grandes comparadas con las energías de sus interacciones, la energía de todo el cuerpo se puede considerar con precisión suficiente como igual a la suma de las energías de sus partes.

Sea f una de estas magnitudes aditivas. Descompongamos mentalmente el cuerpo considerado en un número grande, N, de partes pequeñas aproximadamente iguales. Entonces $f = \sum_{i=1}^{N} f_i$ donde las magnitudes f_i corresponden a las diferentes partes; lo mismo vale también para el valor medio

$$\bar{f} = \sum_{i=1}^{N} \bar{f}_i.$$

Es claro que al aumentar el número de partes, $\bar{f}$ crece de manera aproximadamente proporcional a N. Determinemos ahora la fluctuación cuadrática media de la magnitud f. Se tendrá:

$$\overline{(\Delta f)^2} = \overline{(\sum_i \Delta f_i)^2}.$$

Pero en virtud de la independencia estadística de las diferentes partes del cuerpo, los valores medios de los productos son

$$\overline{\Delta f_i . \Delta f_k} = \overline{\Delta f_i} . \overline{\Delta f_k} = 0 \qquad (i \neq k)$$

(ya que cada $\overline{\Delta f_i} \equiv 0$). Por consiguiente,

$$\overline{(\Delta f)^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{(\Delta f_i)^2}. \tag{2.4}$$

De aquí se sigue que, al aumentar N, el cuadrado medio $\overline{(\Delta f)^2}$ también crecerá proporcionalmente a N. En cambio, la fluctuación relativa será entonces inversamente proporcional a $\sqrt{N}$, es decir,

www.FreeLibros.me

$$\frac{\sqrt{(\overline{\Delta f})^2}}{\bar{f}} \propto \frac{1}{\sqrt{N}}. \tag{2.5}$$

Por otra parte, si se conviene en descomponer un cuerpo homogéneo en porciones de un cierto tamaño, es claro que el número de tales partes será proporcional al número total de partículas (de moléculas) en el cuerpo. Por ello, el resultado obtenido se puede formular también diciendo que la fluctuación relativa de toda magnitud aditiva f decrece de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada del número de partículas del cuerpo macroscópico y, así, para un valor suficientemente grande de dicho número la propia magnitud f se puede considerar prácticamente constante en el tiempo e igual a su valor medio. Esta conclusión fue ya utilizada en el párrafo anterior.

§ 3. Teorema de Liouville

Prosigamos el estudio de las propiedades de la función de distribución estadística.

Supongamos que, durante un intervalo muy largo de tiempo, se observa un cierto subsistema. Descompongamos este intervalo de tiempo en un número muy grande de intervalos iguales pequeños (en el límite, en un número infinito) separados por los instantes t_1, t_2, ... En cada uno de estos instantes el subsistema considerado se representa por un punto en su espacio de las fases (llamemos estos puntos A_1, A_2, A_3, ...). El conjunto de los puntos así obtenidos se distribuye en el espacio de las fases con una densidad que, en el límite, es proporcional en cada punto al valor de la función distribución $\varrho(p, q)$, por el propio sentido de esta última, en tanto que define la probabilidad de los diferentes estados del subsistema.

En vez de considerar los puntos que representan los estados de un subsistema en los diferentes instantes t_1, t_2, ..., se puede introducir, de una manera puramente formal, un número muy grande (en el límite, infinito) de subsistemas exactamente iguales *, que se encuentran en un cierto instante (digamos, el $t = 0$) en estados representados por los puntos A_1, A_2, ...

Sigamos ahora el movimiento de los puntos del espacio de las fases que representan los estados de estos subsistemas durante un intervalo de tiempo no demasiado grande — tal que un sistema cuasiaislado se pueda considerar, con precisión suficiente, como sistema aislado. El movimiento de dichos puntos obedecerá entonces las ecuaciones de la mecánica que contengan únicamente las coordenadas y los impulsos de las partículas del subsistema.

Es claro que en cada instante t, por igual razón que en el instante $t = 0$, todos estos puntos se distribuirán en el espacio de las fases según la misma función de distribución $\varrho(p, q)$. Con otras palabras, al desplazarse con el tiempo, los puntos

* Este conjunto ideal de sistemas idénticos se suele llamar *asamblea estadística*.

www.FreeLibros.me

fase se distribuyen constantemente con una densidad que es la misma en cada punto dado y proporcional al correspondiente valor de ϱ.

De una manera puramente formal, este movimiento de los puntos fase se puede considerar como la corriente estacionaria de un « gas » en el espacio de las fases de $2s$ dimensiones y aplicarle la conocida ecuación de continuidad, que expresa la invariabilidad del número total de « partículas » (en el presente caso, de puntos fase) del gas. La ecuación ordinaria de continuidad tiene la forma

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}(\varrho \mathbf{v}) = 0$$

(ϱ es la densidad, y $\mathbf{v}$ la velocidad del gas), y para una corriente estacionaria $\left(\frac{\partial \varrho}{\partial t} = 0\right)$

$$\operatorname{div}(\varrho \mathbf{v}) = 0.$$

La generalización de esta última ecuación al caso de un espacio multidimensional se escribe, evidentemente:

$$\sum_{i=1}^{2s} \frac{\partial}{\partial x_i}(\varrho v_i) = 0.$$

En el presente caso, las « coordenadas » x_i son las coordenadas q y los impulsos p, y las « velocidades » $v_i = \dot{x}_i$, las derivadas respecto del tiempo $\dot{q}$ y $\dot{p}$ definidas por las ecuaciones de la mecánica. De esta manera tenemos:

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\frac{\partial}{\partial q_i}(\varrho \dot{q}_i) + \frac{\partial}{\partial p_i}(\varrho \dot{p}_i) \right] = 0.$$

Desarrollando las derivadas, se tiene:

$$\sum_{i=1}^{s} \left[\dot{q}_i \frac{\partial \varrho}{\partial q_i} + \dot{p}_i \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \right] + \varrho \sum_{i=1}^{s} \left[\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} + \frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i} \right] = 0. \tag{3.1}$$

Escribiendo las ecuaciones de la mecánica en la forma hamiltoniana

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}; \qquad \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i},$$

www.FreeLibros.me

donde $H = H(p, q)$ es la función de Hamilton del subsistema considerado, vemos que

$$\frac{\partial \dot{q}_i}{\partial q_i} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} = -\frac{\partial \dot{p}_i}{\partial p_i}.$$

Por ello, el segundo miembro en (3.1) se anula idénticamente. El primer término, en cambio, no es sino la derivada total de la función distribución respecto del tiempo. Se tiene así:

$$\frac{d\varrho}{dt} = \sum_{i=1}^{s} \left(\frac{\partial \varrho}{\partial q_i} \dot{q}_i + \frac{\partial \varrho}{\partial p_i} \dot{p}_i \right) = 0. \tag{3.2}$$

Hemos llegado, por consiguiente, al importante resultado que la función distribución es constante a lo largo de las trayectorias fase del subsistema (este es el llamado *teorema de Liouville*); recordemos que en tanto hablamos de subsistemas cuasiaislados, el resultado obtenido es válido solamente para intervalos de tiempo no demasiado grandes, durante los cuales el sistema, con precisión suficiente, se comporta como aislado.

§ 4. El papel de la energía

Del teorema de Liouville se sigue inmediatamente que la función distribución debe expresarse tan sólo en función de aquellas combinaciones de las variables p, q que se conservan constantes en el movimiento del subsistema considerado como aislado. Estas combinaciones, que constituyen los llamados invariantes mecánicos o *integrales del movimiento*, son, conforme se sabe, integrales primeras de las ecuaciones del movimiento. Cabe decir, por consiguiente, que la función distribución, en tanto que función de invariantes mecánicos, es a su vez una integral del movimiento.

Es posible restringir extraordinariamente el número de integrales del movimiento de las que puede depender la función de distribución. Para ello hay que tener en cuenta que la distribución ϱ_{12} correspondiente al conjunto de dos subsistemas es igual al producto de las funciones de distribución ϱ_1 y ϱ_2 de estos dos subsistemas por separado: $\varrho_{12} = \varrho_1 \varrho_2$ (véase 2.1). Por lo tanto,

$$\ln \varrho_{12} = \ln \varrho_1 + \ln \varrho_2, \tag{4.1}$$

es decir, el logaritmo de la función distribución es una magnitud aditiva. Llegamos, por consiguiente, a la conclusión que el logaritmo de la función distribución no sólo debe ser una integral del movimiento, sino, además, una integral aditiva.

www.FreeLibros.me

Como es sabido por mecánica, existen en total 7 integrales del movimiento aditivas independientes: la energía, las tres componentes del vector impulso y las tres componentes del vector momento cinético. Designemos estas magnitudes para el a-ésimo subsistema (como funciones de las coordenadas y de los impulsos de sus partículas), respectivamente, por $E_a(p, q)$, $\mathbf{P}_a(p, q)$, $\mathbf{M}_a(p, q)$. Ahora bien, la única combinación aditiva de estas magnitudes es una combinación lineal de la forma

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) + \gamma \mathbf{P}_a(p, q) + \delta \mathbf{M}_a(p, q) \tag{4.2}$$

con coeficientes constantes α_a, β, γ, δ, donde β, γ, δ, deben ser los mismos para todos los subsistemas del sistema aislado en cuestión.

A un estudio detenido de la distribución (4.2) volveremos más adelante (capítulo 3). Para nosotros es fundamental aquí tan sólo la siguiente circunstancia. El coeficiente α_a es simplemente una constante de normalización definida por la condición $\int \varrho_a dp^{(a)} dq^{(a)} = 1$. En cuanto a las constantes β, γ, δ — en total, siete cantidades independientes — se pueden determinar, evidentemente, por siete valores constantes de las integrales del movimiento aditivas correspondientes a todo el sistema aislado.

De esta manera, llegamos a la siguiente conclusión, la más importante para la física estadística: los valores de las integrales aditivas del movimiento — la energía, el impulso y el momento cinético — determinan por completo las propiedades estadísticas de un sistema aislado, es decir, las distribuciones estadísticas de cualquiera de sus subsistemas, y, con ellas, también los valores medios de cualquiera de sus magnitudes físicas. Estas siete integrales aditivas del movimiento substituyen por sí solas la inimaginable multiplicidad de datos (condiciones iniciales) que sería necesaria para un tratamiento mecánico del problema.

Los razonamientos expuestos permiten construir, sin más, para un sistema aislado una simple función de distribución útil para describir sus propiedades estadísticas. Dado que, conforme ahora sabemos, los valores de las integrales del movimiento no aditivas no influyen sobre dichas propiedades, para describir estas últimas cabe utilizar una función cualquiera ϱ que depende solamente de los valores de las integrales del movimiento aditivas del sistema y que satisfaga al teorema de Liouville. La más simple de estas funciones es la función $\varrho = \text{const}$ para todos los puntos del espacio de las fases que corresponden a los valores constantes dados de la energía (E_0), del impulso ($\mathbf{P}_0$) y del momento cinético ($\mathbf{M}_0$) del sistema (con independencia de los valores de las integrales no aditivas), y $\varrho = 0$ para todos los demás puntos. Es claro que la función definida de esta manera se conserva en cualquier caso constante a lo largo de las trayectorias fase del sistema, es decir, satisface el teorema de Liouville.

Sin embargo, esta formulación no es del todo exacta. En efecto, los puntos definidos por las ecuaciones

www.FreeLibros.me

$$E(p, q) = E_0, \quad \mathbf{P}(p, q) = \mathbf{P}_0, \quad \mathbf{M}(p, q) = \mathbf{M}_0, \tag{4.3}$$

forman una variedad de $2s - 7$ dimensiones (y no de $2s$ dimensiones, cual corresponde a un volumen de fases). Por ello, para que la integral $\int \varrho \, dpdq$ sea diferente de cero, la función $\varrho(p, q)$ debe hacerse infinita en dichos puntos. La forma correcta de la función distribución de un sistema aislado es:

$$\varrho = \text{const } \delta(E - E_0)\delta(\mathbf{P} - \mathbf{P}_0)\delta(\mathbf{M} - \mathbf{M}_0). \tag{4.4}$$

La presencia de las funciones δ * permite asegurar que ϱ se anulará en todos los puntos del espacio de fases en los que una cualquiera de las cantidades E, $\mathbf{P}$, $\mathbf{M}$, no es igual a su valor dado E_0, $\mathbf{P}_0$, $\mathbf{M}_0$. En cambio, la integral de ϱ extendida a cualquier volumen del espacio de las fases que incluya aun que sólo sea una parte de la variedad antes indicada, es diferente de cero. La distribución (4.4) se califica de *microcanónica* **.

El impulso y el momento cinético de un sistema aislado están ligados con su movimiento como un todo — una translación uniforme y una rotación uniforme. Podemos decir, por lo tanto, que el estado estadístico de un sistema que realiza un movimiento dado depende solamente de su energía. Gracias a esto, la energía adquiere en la física estadística un papel del todo excepcional.

A fin de excluir por completo en las consideraciones ulteriores el momento cinético y el impulso, se puede aplicar el siguiente método: imaginemos el sistema encerrado en una « caja » rígida y utilicemos un sistema de coordenadas en el que ésta se encuentre en reposo. En tales condiciones, el momento cinético y el impulso no serán ya integrales del movimiento y la única integral del movimiento aditiva que queda es la energía; al mismo tiempo, la existencia de la « caja » no se manifestará, evidentemente, en las propiedades estadísticas de las pequeñas partes del sistema (los subsistemas). Por consiguiente, para los logarítmos de las funciones de distribución de los subsistemas tendremos, en vez de (4.2), la expresión, mucho más simple todavía,

$$\ln \varrho_a = \alpha_a + \beta E_a(p, q) \tag{4.5}$$

En cuanto a la distribución microcanónica para todo el sistema, ésta se puede escribir en la forma

---

* La definición y las propiedades de la función δ se pueden ver, por ejemplo, en *Mecánica cuántica*, § 5.

** Subrayemos una vez más que esta distribución no es, en modo alguno, la distribución estadística real de un sistema aislado. Reconocerla como a tal equivale a afirmar que la trayectoria de un sistema aislado en el espacio de las fases pasa, al cabo de un tiempo suficientemente largo, tan próxima cuanto se quiera a un punto arbitrario de la variedad definida por las ecuaciones (4.3). Pero esta afirmación (conocida con el nombre de *hipótesis ergódica*) es evidentemente falsa en general.

www.FreeLibros.me

$$\varrho = \text{const}\,\delta(E-E_0). \tag{4.6}$$

Hemos supuesto hasta aquí que todo el sistema aislado se encuentra en equilibrio. Con otras palabras, lo hemos observado durante un intervalo de tiempo grande comparado con su tiempo de relajación.

En la práctica, sin embargo, surge con frecuencia la necesidad de considerar un sistema durante tiempos que son comparables e incluso pequeños frente al tiempo de relajación. Para grandes sistemas esto resulta posible gracias a la existencia, junto al equilibrio estadístico completo de todo el sistema aislado, de los llamados *equilibrios incompletos* (o parciales).

Ello se debe a que el tiempo de relajación crece al aumentar las dimensiones del sistema. En virtud de este hecho, las pequeñas partes del sistema alcanzan por separado su estado de equilibrio mucho más rápidamente de lo que corresponde al establecimiento del equilibrio entre estas diferentes partes pequeñas. Esto significa que cada parte pequeña de un sistema se describe por su propia función distribución, que es de la forma (4.2), pero los valores de los parámetros de la distribución β, γ, δ son diferentes para las diferentes partes. En tal caso se dice que el sistema se encuentra en un *equilibrio incompleto*. A medida que el tiempo transcurre, el equilibrio incompleto se transforma gradualmente en completo, de manera que los parámetros β,γ, δ para cada parte pequeña van variando lentamente con el tiempo y en último término pasan a ser iguales en todo el sistema aislado.

Con frecuencia hay que considerar también equilibrios incompletos de otro tipo. Se trata en este caso de equilibrios incompletos cuyo origen procede, no de una gran diferencia entre los tiempos de relajación para todo el sistema y para sus partes pequeñas, sino de la diferencia entre las velocidades de todos los diferentes procesos posibles que ocurren en aquél. Puede servir como ejemplo intuitivo el equilibrio incompleto de la mezcla de varias substancias entre las que tiene lugar una reacción química. Gracias a la relativa lentitud del curso de las reacciones químicas, el equilibrio con relación al movimiento de las moléculas se establece, en general, mucho más rápidamente que el equilibrio respecto de las transformaciones de moléculas entre sí, es decir, respecto de la composición de la mezcla. Esta circunstancia hace posible considerar los equilibrios incompletos de una mezcla como equilibrios para una composición química dada de la misma (en realidad, de no equilibrio).

La existencia de equilibrios incompletos permite introducir el concepto de *estados macroscópicos* de un sistema. A diferencia de la descripción microscópica mecánica (es decir, la que supone dar las coordenadas y los impulsos de todas las partículas del sistema), se llama descripción macroscópica del mismo a la que resulta de dar los valores medios de las magnitudes físicas que determinan uno cualquiera de sus equilibrios incompletos. Por ejemplo, estos pueden ser los valores medios de magnitudes que caracterizan diferentes partes del sistema, suficientemente pequeñas, pero macroscópicas, y cada una de las cuales se puede considerar que se encuentra en uno de sus propios estados de equilibrio.

www.FreeLibros.me

§ 5. La matriz estadística

Pasando a la cuestión de las características peculiares de la estadística cuántica, observemos ante todo que un enfoque puramente mecánico del problema que plantea la determinación del comportamiento de un cuerpo macroscópico resulta, claro está, tan sin salida en mecánica cuántica como en mecánica clásica. De acuerdo con él, habría que resolver la ecuación de Schrödinger para el sistema constituido por todas las partículas del cuerpo — problema que, si cabe, es todavía más inabordable que la integración de las ecuaciones clásicas del movimiento. Pero incluso si resultara posible, en tal o cual caso, hallar la solución general de la ecuación de Schrödinger, sería absolutamente imposible determinar y escribir la solución particular que satisface a las condiciones concretas dadas del problema y que se caracteriza por valores determinados de un número enorme de diferentes números cuánticos. Además, veremos en lo que sigue que, para un cuerpo macroscópico, el concepto de estados estacionarios pasa a ser, en cierto sentido, puramente un convenio — circunstancia ésta que tiene un importante sentido fundamental.

Ante todo, pongamos de manifiesto algunos rasgos particulares que caracterizan, desde un punto de vista puramente cuántico, a los cuerpos macroscópicos frente a los sistemas constituidos por un número relativamente pequeño de partículas.

Estas particularidades se traducen en un extraordinario adensamiento de la distribución de niveles en el espectro de valores propios de la energía del cuerpo macroscópico. Es fácil comprender la causa de este adensamiento si se observa que, gracias al número colosal de partículas en el cuerpo, cualquier energía puede ser, hablando toscamente, « distribuida » entre las diferentes partículas de innumerables maneras. La relación entre este hecho y el adensamiento de los niveles aparece de manera particularmente clara si se considera como ejemplo un cuerpo macroscópico que constituye un « gas » de N partículas completamente independientes encerradas en un cierto volumen. Los niveles de energía de este sistema son, simplemente, las sumas de las energías de las partículas individuales, y la energía de cada partícula recorre a su vez una sucesión infinita de valores discretos *. Es claro que, eligiendo de todas las maneras posibles los valores de los N términos de esta suma, obtenemos en cada porción finita, cualquiera, del espectro un número enorme de posibles valores de la energía del sistema que, por consiguiente, se distribuirán muy próximos entre sí.

Se puede demostrar (véase 7.18) de manera general que el número de niveles en un intervalo dado del espectro energético de un cuerpo macroscópico crece exponencialmente al aumentar el número de partículas que contiene y que las distancias entre niveles consecutivos se expresan por números de la forma 10^{-N} (donde N es un número del orden del número de partículas que constituyen el cuerpo), con independencia de las unidades adoptadas, ya que la diferencia entre distintas

* Los intervalos entre niveles vecinos de la energía de una partícula individual son inversamente proporcionales al cuadrado de las dimensiones lineales, L, del volumen en el que se encuentra encerrada ($\sim\hbar^2/mL^2$, donde m es la masa de la partícula y $\hbar$ la constante cuántica).

www.FreeLibros.me

unidades de energía carece del todo de importancia frente a un número tan extraordinariamente pequeño *.

Como consecuencia del extraordinario adensamiento de los niveles, un cuerpo macroscópico nunca puede encontrarse de hecho en un estado rigurosamente estacionario. Ante todo, es claro que el valor de la energía del sistema en cualquier caso estará como « difuminado » en un intervalo que es del orden de la energía de interacción del sistema con los cuerpos que lo rodean. Pero esta última es extraordinariamente grande comparada con las distancias entre niveles, no solamente para los sistemas « cuasiaislados », sino también para aquellos sistemas que, desde cualquier otro punto de vista, podríamos considerar como rigurosamente aislados. En la naturaleza, claro está, no existen sistemas completamente aislados, sistemas cuya interacción con cualquier otro cuerpo sea rigurosamente nula; cualquier interacción que de hecho quede, y que puede incluso ser tan pequeña que no se manifiesta en ninguna otra propiedad del sistema, será de todas formas extraordinariamente grande comparada con los muy pequeños intervalos de su espectro energético.

Pero es que, junto a esto, existe otra causa profunda por la cual un cuerpo macroscópico no puede, de hecho, encontrarse en un estado estacionario. Como se sabe por mecánica cuántica, el estado de un sistema cuántico descrito por una cierta función de onda resulta de un cierto proceso de interacción de este sistema con otro sistema que obedece con precisión suficiente a la mecánica clásica. La formación de un estado estacionario presenta en tal caso propiedades especiales. Es necesario distinguir aquí entre el valor de la energía del sistema antes de la interacción, E, y la energía, E', del estado que resulta de la interacción. Como es sabido **, las imprecisiones ΔE y $\Delta E'$ de las cantidades E y E' están ligadas con la duración Δt del proceso de interacción por la relación

$$|\Delta E' - \Delta E| \sim \hbar/\Delta t.$$

Ambas indeterminaciones ΔE y $\Delta E'$ son, en general, de igual orden de magnitud y el análisis demuestra que es imposible conseguir que sea $\Delta E' \ll \Delta E$. Por ello cabe afirmar que también $\Delta E' \sim \hbar/\Delta t$. Pero para que un estado se pueda considerar como estacionario, la imprecisión $\Delta E'$ debe, en cualquier caso, ser pequeña comparada con las distancias entre niveles vecinos. Debido a la extraordinaria pequeñez de estas últimas, vemos que para llevar un cuerpo macroscópico a un estado estacionario cualquiera sería necesario un intervalo de tiempo enormemente grande

$$\Delta t \sim \hbar/\Delta E'.$$

* Hay que mencionar que los razonamientos expuestos no son aplicables a la parte inicial del espectro energético; las distancias entre los primeros niveles de energía de un cuerpo macroscópico pueden incluso resultar independientes de las dimensiones del cuerpo, por ejemplo, en el caso del espectro electrónico de un dieléctrico — véase § 70. Este hecho, sin embargo, carece por completo de importancia con vistas a los resultados que siguen: divididas por el número de partículas, las distancias entre los primeros niveles energéticos de un cuerpo macroscópico son por completo despreciables, y el adensamiento de los niveles que se señala en el texto se alcanza ya para energías que son del todo insignificantes cuando se refieren a una sola partícula.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 44.

www.FreeLibros.me

Con otras palabras, llegamos de nuevo a la conclusión de que es imposible conseguir estados rigurosamente estacionarios de un cuerpo macroscópico.

De una manera general, la descripción del estado de un cuerpo macroscópico mediante una función de onda es irrealizable, ya que el número efectivamente posible de datos de que se dispone acerca del estado de dicho cuerpo no corresponde ni de lejos al número total de datos necesarios para construir su función de onda. La situación es aquí en cierto sentido análoga a la que se encuentra en la estadística clásica, en la que la imposibilidad de tener en cuenta las condiciones iniciales para todas las partículas del cuerpo conduce a la imposibilidad de una descripción mecánica rigurosa de su comportamiento; la analogía, sin embargo, es incompleta, ya que la imposibilidad de una descripción mecánica cuántica completa y la falta de una función de onda que describa al cuerpo macroscópico pueden deberse, conforme hemos visto, a razones mucho más profundas.

La descripción mecanicocuántica basada en un número incompleto de datos acerca del sistema se consigue, como es sabido, mediante la llamada *matriz densidad* *. El conocimiento de la matriz densidad permite calcular el valor medio de una magnitud cualquiera característica del sistema, y también las probabilidades de los diferentes valores de estas magnitudes. El carácter incompleto de la descripción consiste, en este caso, en que los resultados de mediciones de otro tipo, que se pueden predecir con una cierta probabilidad basándose en el conocimiento de la matriz densidad, podrían ser predichos, posiblemente, con mayor o incluso con absoluta seguridad partiendo de una información completa acerca del sistema, información que es suficiente para la construcción de la función de onda.

No nos detendremos en escribir aquí las conocidas fórmulas de la mecánica cuántica que dan la matriz densidad en la representación de coordenadas, ya que esta representación no se aplica de hecho en la física estadística. Indicaremos, con todo, cómo es posible introducir directamente la matriz densidad en la representación de energía que requieren las aplicaciones estadísticas.

Consideremos un subsistema cualquiera e introduzcamos el concepto de « estados estacionarios » del mismo en tanto que estados que se obtienen cuando se prescinde enteramente de todas las interacciones del subsistema dado con las partes del sistema aislado que lo rodean. Sean $\psi_n(q)$ las funciones de onda normalizadas de estos estados (sin el factor temporal), donde q representa, como de ordinario, el conjunto de todas las coordenadas del subsistema, y el índice n, el conjunto de todos los números cuánticos que caracterizan a los diferentes estados estacionarios; las energías de estos estados las representaremos por E_n.

Supongamos que en un instante dado el subsistema se encuentra en un cierto estado por completo descrito por la función de onda Ψ. Esta última se puede desarrollar en serie de las funciones $\psi_n(q)$, que forman un sistema completo. Escribiremos este desarrollo en la forma

* Véase *Mecánica cuántica*, § 14.

www.FreeLibros.me

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n \tag{5.1}$$

El valor medio de una magnitud cualquiera f en el estado dado puede calcularse, como es sabido, en función de los coeficientes c_n mediante la fórmula

$$\bar{f} = \sum_n \sum_m c_n^* c_m f_{nm} \tag{5.2}$$

donde

$$f_{nm} = \int \psi_n^* \hat{f} \psi_m \, dq \tag{5.3}$$

son los elementos de matriz de la magnitud f ($\hat{f}$ es el correspondiente operador).

El paso de la descripción mecanicocuántica completa del subsistema a la incompleta se puede considerar, en un cierto sentido, como promedio relativo a sus diferentes estados Ψ. Como resultado de este promedio, los productos $c_n^* c_m$ conducen a una doble sucesión de magnitudes (ya que dos son los índices) que designaremos por w_{mn} y que no se pueden expresar ya como producto de dos cantidades que constituyen una sucesión simple. El valor medio de la magnitud f se expresa ahora por la fórmula

$$\bar{f} = \sum_m \sum_n w_{mn} f_{nm}. \tag{5.4}$$

El conjunto de la cantidades w_{mn} (en general, funciones del tiempo) define la matriz densidad en la representación de energía; en estadística recibe el nombre de *matriz estadística* †.

Si se consideran los w_{mn} como elementos de matriz de un cierto operador estadístico $\hat{w}$, la suma $\sum_n w_{mn} f_{nm}$ será un elemento de matriz diagonal del producto de operadores $\hat{w}\hat{f}$, y el valor medio $\bar{f}$ se escribirá en forma de traza (suma de elementos diagonales) de este operador

$$\bar{f} = \sum_n (\hat{w}\hat{f})_{nn} = \mathrm{Tr}(\hat{w}\hat{f}) \tag{5.5}$$

Esta forma de escribir tiene la ventaja de que hace posible efectuar los cálculos valiéndose de un sistema completo arbitrario de funciones de onda ortogonales entre sí y normalizadas: la traza de un operador no depende de la elección del sistema de funciones respecto del cual se determinan los elementos de matriz **.

De manera análoga se modifican también las demás expresiones cuánticas en las que intervienen las cantidades c_n: los productos $c_n^* c_m$ deben substituirse cada vez por los « valores promedios » w_{mn}:

† Hablamos de representación de energía porque es precisamente ésta la que se aplica de ordinario en estadística. Sin embargo, hasta ahora en ningún momento hemos utilizado de manera directa el hecho de que las ψ_n son las funciones de onda de los estados estacionarios. Es claro por ello que exactamente este mismo método se puede aplicar a la matriz densidad relativa a cualquier sistema completo de funciones de onda.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 12.

www.FreeLibros.me

$$c_n^* c_m \to w_{mn}.$$

Así, la probabilidad de que el subsistema se encuentre en el n-ésimo estado será igual al correspondiente elemento diagonal w_{nn} de la matriz densidad (en vez del cuadrado del módulo $c_n^* c_n$). Es evidente que estos elementos, que en lo que sigue representaremos por w_n, son siempre positivos

$$w_n = w_{nn} > 0 \tag{5.6}$$

y satisfacen la condición de normalización

$$\mathrm{Tr}\hat{w} = \sum_n w_n = 1 \tag{5.7}$$

(que corresponde a la condición $\sum_n |c_n|^2 = 1$).

Hay que subrayar que el promedio con relación a los diferentes estados Ψ, promedio que hemos introducido a fin de hacer intuitivo el paso de la descripción mecanicocuántica completa a la incompleta, es un artificio cuyo sentido es puramente convencional. En particular, sería del todo incorrecto considerar que la descripción mediante la matriz densidad corresponde al hecho de que el subsistema puede encontrarse, con diferentes probabilidades, en los diferentes estados Ψ y que el promedio efectuado es el promedio relativo a dichas probabilidades; esta afirmación contradiría en general los principios fundamentales de la mecánica cuántica.

Los estados de un sistema cuántico representados por funciones de onda se llaman a veces *estados puros*, a diferencia de los *estados mezclados*, que se representan por la matriz densidad. Sin embargo, hay que poner en guardia contra una interpretación incorrecta de estos últimos en el sentido antes indicado.

El promedio obtenido mediante la matriz densidad, y definido por la fórmula (5.4), posee una doble naturaleza; incluye tanto el promedio ligado con el carácter probabilístico intrínseco de la descripción cuántica — incluso la más completa —, como el promedio estadístico cuya necesidad surge como resultado del carácter incompleto de nuestras informaciones acerca del objeto considerado. En el caso de « un estado puro » subsiste únicamente el primer promedio, mientras que en los casos estadísticos coexisten siempre ambos elementos de promedio. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que dichos elementos en modo alguno se pueden separar uno de otro; todo el promedio se efectúa de una única manera y es imposible representarlo como resultado de la aplicación consecutiva de dos promedios, uno puramente cuántico y el otro puramente estadístico.

La matriz estadística substituye en la estadística cuántica a la función distribución de la estadística clásica. Todo lo dicho en los párrafos que preceden y aplicable a la estadística clásica con relación al carácter prácticamente determinista de las previsiones hechas por ella, se aplica por completo también a la estadística cuántica. La demostración expuesta en el § 2 de que las fluctuaciones relativas de

www.FreeLibros.me

las magnitudes físicas aditivas tiende a cero (al aumentar el número de partículas), no utilizaba en absoluto ninguna característica específica de la mecánica clásica, por lo que se aplica enteramente al caso cuántico. De acuerdo con lo que precede, podemos afirmar, por consiguiente, que las magnitudes macroscópicas se conservan prácticamente iguales a sus valores medios.

En la estadística clásica, la función distribución $\varrho(p, q)$ proporciona directamente la distribución de probabilidades de los diferentes valores de las coordenadas y de los impulsos de las partículas del cuerpo. En la estadística cuántica, en cambio, esto no es así: las cantidades w_n dan solamente las probabilidades de encontrar el cuerpo en los diferentes estados cuánticos, sin ninguna indicación inmediata acerca de los valores de las coordenadas o de los impulsos de las partículas.

En virtud de la propia naturaleza de la mecánica cuántica, en la estadística que se basa en ella sólo puede tratarse de encontrar la distribución de probabilidades para las coordenadas y los impulsos por separado, pero no para unas y otras conjuntamente, ya que las coordenadas y los impulsos de una partícula no pueden nunca poseer a la vez valores determinados. Las distribuciones de probabilidad buscadas deben tener en cuenta tanto la indeterminación estadística, como la indeterminación inherente a la descripción mecanicocuántica en sí. Para hallar estas distribuciones nos valdremos de nuevo del tipo de razonamientos antes aplicado. Supongamos primero que el cuerpo se encuentra en un estado cuántico puro con función de onda (5.1). La distribución de probabilidades para las coordenadas se define en este caso por el cuadrado del módulo:

$$|\Psi|^2 = \sum_n \sum_m c_n^* c_m \psi_n^* \psi_m$$

ya que la probabilidad de que las coordenadas tomen valores en el intervalo dado $dq = dq_1\, dq_2 \ldots dq_s$ es $dw_q = |\Psi|^2\, dq$. El paso a un estado mezclado se efectúa substituyendo los productos $c_n^* c_m$ por los elementos w_{mn} de la matriz estadística, con lo cual $|\Psi|^2$ se transforma en la suma

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m .$$

Pero, por definición de elementos de matriz, se puede escribir:

$$\sum_m w_{mn} \psi_m = \hat{w} \psi_n .$$

Por lo tanto,

$$\sum_n \sum_m w_{mn} \psi_n^* \psi_m = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n .$$

Obtenemos así la siguiente fórmula para la distribución de probabilidades de las coordenadas:

$$dw_q = \sum_n \psi_n^* \hat{w} \psi_n \, . dq . \tag{5.8}$$

www.FreeLibros.me

En la expresión escrita de esta forma pueden utilizarse como funciones ψ_n las de cualquier sistema completo de funciones de onda normalizadas.

Determinemos ahora la distribución de probabilidades de los impulsos. Los estados cuánticos en los que todos los impulsos poseen valores determinados corresponden al movimiento libre de todas las partículas. Designemos las funciones de onda de estos estados por $\psi_p(q)$, donde el subíndice p designa, como de ordinario, el conjunto de los valores de todos los impulsos. Conforme sabemos, los elementos diagonales de la matriz densidad representan las probabilidades de encontrar el sistema en los correspondientes estados cuánticos. Por ello, determinando la matriz densidad respecto del sistema de funciones ψ_p, obtenemos la distribución buscada de probabilidades para los impulsos de acuerdo con la fórmula †

$$dw_p = w_{pp}\, dp = dp \int \psi_p^* \hat{w} \psi_p \, dq, \tag{5.9}$$

donde $dp = dp_1\, dp_2 \ldots dp_s$.

Es curioso que ambas distribuciones — en coordenadas y en impulsos — se pueden obtener integrando una y precisamente la misma función

$$I = \psi_p^*(q) \hat{w} \psi_p(q). \tag{5.10}$$

Integrándola respecto de q, obtenemos la distribución en impulsos. En cambio, integrándola respecto de p, obtenemos la distribución en coordenadas (la expresión (5.8) con las funciones ψ_p como sistema completo de funciones de onda). Subrayemos, sin embargo, que esto no significa, en modo alguno, que la función (5.10) se pueda considerar como distribución de probabilidades para las coordenadas y los impulsos a la vez; incluso dejando de lado el que este punto de vista estaría en contradicción completa con los principios fundamentales de la mecánica cuántica, la expresión (5.10) es compleja.

§ 6. Distribución estadística en la estadística cuántica

En mecánica cuántica se puede demostrar un teorema por completo análogo al teorema de Liouville obtenido en el § 3 basándonos en la mecánica clásica.

Para ello deduciremos, en primer lugar, la ecuación mecanicocuántica general que determina la derivada, respecto del tiempo, de la matriz estadística de un sistema (aislado) cualquiera**. Siguiendo el método aplicado en el párrafo precedente, supongamos primero que el sistema se encuentra en un estado « puro » con función de onda representada en forma de serie (5.1). Teniendo en cuenta el carácter aislado del sistema, su función de onda poseerá exactamente la misma forma en todos

† Las funciones ψ_p se suponen normalizadas respecto de la función δ de todos los impulsos.

** En el párrafo anterior hablábamos de la matriz densidad de un subsistema con vistas a sus aplicaciones estadísticas fundamentales. Es claro que la matriz densidad puede describir también un sistema aislado que se encuentra en un estado « mezclado ».

www.FreeLibros.me

los instantes subsiguientes, sólo que los coeficientes c_n serán ahora funciones del tiempo proporcionales a los factores $e^{-iE_nt/\hbar}$. Por ello tenemos:

$$\frac{\partial}{\partial t}c_n^*c_m = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)c_n^*c_m.$$

El paso a la matriz estadística en el caso general de estados mezclados se efectúa ahora substituyendo los productos $c_n^*c_m$ por w_{mn}. Obtenemos de esta manera la ecuación buscada

$$\dot{w}_{mn} = \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)w_{mn}. \tag{6.1}$$

Esta ecuación puede escribirse también en forma general de ecuación entre operadores observando que

$$(E_n - E_m)w_{mn} = \sum_l (w_{ml}H_{ln} - H_{ml}w_{ln}),$$

donde H_{mn} son los elementos de matriz del hamiltoniano $\hat{H}$ del sistema, matriz que es diagonal en la representación de energía que hemos adoptado. Por consiguiente,

$$\dot{\hat{w}} = \frac{i}{\hbar}(\hat{w}\hat{H} - \hat{H}\hat{w}). \tag{6.2}$$

(Hay que hacer notar que esta expresión difiere en el signo de la expresión ordinaria cuántica para el operador de la derivada de una magnitud respecto del tiempo.)

Vemos, pues, que para que la derivada respecto del tiempo de la matriz estadística se anule, el operador w debe conmutar con el hamiltoniano del sistema. Este resultado es el teorema cuántico análogo al teorema de Liouville: en mecánica clásica, la condición de que la función de distribución sea estacionaria conduce a que w sea una integral del movimiento; por otra parte, el hecho de que el operador de una magnitud conmute con el hamiltoniano es precisamente la expresión cuántica del carácter conservativo de esta magnitud.

En la representación de energía, que es la que nos interesa, la condición de estacionariedad se formula de manera particularmente simple: conforme se ve en (6.1), la matriz w_{mn} debe ser diagonal, de nuevo en correspondencia con la expresión matricial ordinaria del carácter conservativo cuántico de una magnitud (la matriz de una magnitud conservativa se reduce a la forma diagonal a la vez que el hamiltoniano).

De manera análoga a como se hizo en el § 3, podemos ahora aplicar los resultados obtenidos a los subsistemas casi aislados considerando intervalos de tiempo durante los cuales se comportan, con precisión suficiente, como aislados. Dado que las distribuciones estadísticas (aquí, las matrices estadísticas) de los subsistemas deben ser estacionarias por la propia definición de equilibrio estadístico, llegamos

www.FreeLibros.me

ante todo a la conclusión de que las matrices w_{mn} de todos los subsistemas son diagonales *. El problema de determinar la distribución estadística se reduce, por consiguiente, al cálculo de las probabilidades $w_n = w_{nn}$ que representan precisamente la « función distribución » en la estadística cuántica. La fórmula (5.4) para el valor medio de una magnitud cualquiera f se simplifica y toma la forma:

$$\bar{f} = \sum_n w_n f_{nn}; \tag{6.3}$$

en ella intervienen ahora solamente los elementos de matriz diagonales f_{nn}.

Además, teniendo en cuenta que w debe ser una « integral del movimiento » en sentido cuántico y valiéndonos de la cuasiindependencia de los subsistemas, de manera por completo análoga a como se dedujo la fórmula (4.5) se encuentra que el logaritmo de la función distribución de los subsistemas debe tener la forma

$$\ln w_n^{(a)} = \alpha^{(a)} + \beta E_n^{(a)} \tag{6.4}$$

(el índice a distingue los diferentes subsistemas). De este modo se pueden expresar las probabilidades w_n como función solamente de los valores de los niveles energéticos: $w_n = w(E_n)$.

Finalmente, todos los razonamientos expuestos en el § 4 acerca del papel de las integrales del movimiento aditivas, en particular el de la energía, conservan toda su validez como elementos determinantes de todas las propiedades estadísticas del sistema aislado. Esto ofrece de nuevo la posibilidad de construir para un tal sistema una función distribución sencilla, útil para describir sus propiedades estadísticas, aunque en modo alguno constituye la función distribución propiamente tal (como ocurría en el caso clásico).

Para la formulación matemática de esta « distribución microcanónica cuántica » hay que aplicar el siguiente método. Teniendo en cuenta que el espectro energético de los cuerpos macroscópicos es « casi continuo », introduzcamos el concepto de número de estados cuánticos de un sistema aislado « correspondientes » a un determinado intervalo, infinitamente pequeño, de valores de su energía**. Designemos este número por $d\Gamma$; su papel es aquí análogo al papel que representa el elemento de volumen del espacio de las fases $dpdq$ en el caso clásico.

Si se considera un sistema aislado como formado por sus subsistemas, despreciando la interacción entre estos últimos, cada estado del sistema en conjunto se puede caracterizar dando los estados de los diferentes subsistemas y el número $d\Gamma$ se representa en forma de producto

* Dado que esta afirmación está ligada, en cierto sentido, con el hecho de haber prescindido de las interacciones de los subsistemas entre sí, cabe decir más exactamente que los elementos no diagonales w_{mn} tienden a cero a medida que disminuye el papel relativo de dichas interacciones y, por consiguiente, a medida que aumenta el número de partículas en los subsistemas.

** Recordemos que hemos convenido (§ 4) en excluir por completo de nuestras consideraciones el impulso y el momento del sistema como un todo, para lo cual basta imaginar el sistema encerrado en una « caja » rígida y referida al sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo.

www.FreeLibros.me

$$d\Gamma = \prod_a d\Gamma_a \tag{6.5}$$

de los números $d\Gamma_a$ de los estados cuánticos de los subsistemas (tales que la suma de las energías de todos ellos se encuentre precisamente en el intervalo considerado de valores de la energía de todo el sistema aislado).

Podemos ahora formular la distribución microcanónica de manera análoga a la expresión clásica (4.6) escribiendo para la probabilidad dw de encontrar el sistema en uno cualquiera de los $d\Gamma$ estados la siguiente expresión:

$$dw = \text{const}\, \delta(E-E_0) \prod_a d\Gamma_a. \tag{6.6}$$

§ 7. Entropía

Consideremos un sistema aislado durante un tiempo que es grande comparado con su tiempo de relajación; supongamos con ello que el sistema se encuentra en equilibrio estadístico completo.

Las consideraciones que siguen se referirán primero a la estadística cuántica. Descompongamos el sistema en un gran número de partes macroscópicas (subsistemas) y consideremos una cualquiera de éstas. Sea w_n la función distribución de este subsistema; para simplificar las fórmulas, prescindiremos por el momento en w_n (y en las otras cantidades) del índice que distingue al subsistema. Mediante la función w_n es posible, en particular, calcular la distribución de probabilidades de los diferentes valores de la energía E del mismo. Vimos que w_n se puede escribir como función de la energía únicamente

$$w_n = w(E_n) \qquad \text{(véase 6.4)}.$$

Para obtener la probabilidad $W(E)\,dE$ de que el subsistema posea una energía en el intervalo entre E y $E+dE$, hay que multiplicar $w(E)$ por el número de estados cuánticos con energías que se encuentran en este intervalo; utilizaremos aquí la misma idea de un espectro energético « esfumado » que se introdujo al final del último párrafo. Designemos por $\Gamma(E)$ el número de estados cuánticos con energías menores o iguales que E; el número que nos interesa de estados con energías entre E y $E+dE$ se puede entonces escribir en la forma

$$\frac{d\Gamma(E)}{dE}\,dE$$

y la distribución de probabilidades en energía será:

$$W(E) = \frac{d\Gamma(E)}{dE} w(E). \tag{7.1}$$

www.FreeLibros.me

La condición de normalización

$$\int W(E)\,\mathrm{d}E = 1$$

significa geométricamente que el área limitada por la curva $W = W(E)$ es igual a la unidad.

En correspondencia con las proposiciones generales formuladas en el § 1, la función $W(E)$ presenta un máximo extraordinariamente agudo para $E = \bar{E}$, siendo apreciablemente distinta de cero tan sólo en la vecindad inmediata de este punto. Introduzcamos la « anchura » ΔE de la curva $W = W(E)$ definiéndola como igual a la anchura del rectángulo cuya altura es igual al valor de la función $W(E)$ en el punto del máximo y cuya área es igual a la unidad:

$$W(\bar{E})\Delta E = 1. \tag{7.2}$$

Teniendo en cuenta la expresión (7.1), podemos escribir también esta definición en la forma

$$w(\bar{E})\Delta\Gamma = 1. \tag{7.3}$$

donde

$$\Delta\Gamma = \frac{\mathrm{d}\Gamma(\bar{E})}{\mathrm{d}E}\Delta E \tag{7.4}$$

es el número de estados cuánticos que corresponde al intervalo ΔE de valores de la energía. De la cantidad $\Delta\Gamma$ así definida se puede decir que caracteriza el « grado de esfumación » del estado macroscópico del subsistema en sus estados microscópicos. En lo que concierne al intervalo ΔE, es del mismo orden de magnitud que la fluctuación media de la energía del subsistema.

Las definiciones introducidas se extienden inmediatamente a la estadística clásica, sólo que en vez de la función $w(E)$ hay que hablar de la función distribución clásica ϱ y en vez de $\Delta\Gamma$, del volumen de la porción del espacio de las fases definido por la fórmula

$$\varrho(\bar{E})\,\Delta p\Delta q = 1. \tag{7.5}$$

El volumen $\Delta\Gamma$ del espacio de las fases, de manera análoga a $\Delta p\Delta q$, caracteriza las dimensiones del dominio de dicho espacio en el que el subsistema dado pasa casi todo el tiempo.

No ofrece dificultad establecer la relación que liga $\Delta\Gamma$ y $\Delta p\Delta q$ en el paso al límite de la teoría cuántica a la clásica. Como es sabido *, en el caso cuasiclásico,

* Véase *Mecánica cuántica*, § 48.

www.FreeLibros.me

el próximo a la mecánica clásica, cabe establecer determinada correspondencia entre el volumen de una región del espacio de las fases y el número de estados cuánticos que le « corresponden »; cabe decir, en efecto, que a cada estado cuántico « corresponde » en el espacio de las fases una « celdilla » de volumen $(2\pi\hbar)^s$ (s es el número de grados de libertad del sistema). Es claro, por lo tanto, que en el caso cuasiclásico el número de estados $\Delta\Gamma$ se puede escribir en la forma

$$\Delta\Gamma = \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}, \tag{7.6}$$

donde s es el número de grados de libertad del subsistema dado. Precisamente esta fórmula establece la correspondencia buscada entre $\Delta\Gamma$ y $\Delta p \Delta q$.

La cantidad $\Delta\Gamma$ se llama *peso estadístico* del estado macroscópico del subsistema, y su logaritmo

$$S = \ln \Delta\Gamma \tag{7.7}$$

se llama *entropía* del mismo. En el caso clásico la entropía se define por la expresión correspondiente

$$S = \ln \frac{\Delta p \Delta q}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{7.8}$$

La entropía así definida, al igual que el propio peso estadístico, es una cantidad sin dimensiones. Dado que el número de estados $\Delta\Gamma$ no es nunca menor que la unidad, la entropía no puede ser negativa. El concepto de entropía es uno de los más importantes en física estadística.

Conviene hacer notar que si nos mantenemos del todo en las posiciones de la estadística clásica, es absolutamente imposible introducir concepto alguno relativo al « número de estados microscópicos », y deberíamos definir el peso estadístico, simplemente, como igual a la cantidad $\Delta p \Delta q$. Pero esta cantidad, como todo volumen del espacio de las fases, tiene las dimensiones del producto de s impulsos e igual número de coordenadas, es decir, la dimensión de la potencia s-ésima de una acción [(erg·s)^s]. La entropía, definida como igual a $\ln \Delta p \Delta q$, tendría entonces la singular dimensión del logaritmo de una acción. Esto significa que, al cambiar la unidad de acción, la entropía variaría en una constante aditiva: si se cambia la unidad de acción por otra a veces mayor, el producto $\Delta p \Delta q$ se transforma en $a^s \Delta p \Delta q$ y $\ln \Delta p \Delta q$ en $\ln \Delta p \Delta q + s \ln a$. Por ello, en la estadística puramente clásica la entropía representa una magnitud definida salvo una constante aditiva, que depende de la elección de unidades. En este caso las únicas cantidades unívocamente determinadas, independientes de las unidades elegidas, son las diferencias de entropía, es decir, los cambios de entropía en uno u otro proceso.

www.FreeLibros.me

También con este hecho está ligada la aparición de la constante cuántica $\hbar$ en la definición (7.8) de la entropía para la estadística clásica. Tan sólo el concepto de número de estados cuánticos discretos, inevitablemente unido con el hecho de que la constante cuántica sea diferente a cero, permite introducir un peso estadístico sin dimensiones y, con ello, definir la entropía como magnitud completamente unívoca.

Escribamos la definición de entropía en otra forma, expresándola directamente mediante la función distribución. De acuerdo con (6.4), el logaritmo de la función distribución de un subsistema tiene la forma

$$\ln w(E_n) = \alpha + \beta E_n.$$

Dado el carácter lineal de esta expresión con relación a E_n, la magnitud

$$\ln w(\bar{E}) = \alpha + \beta \bar{E}$$

se puede escribir también como valor medio $\overline{\ln w(E_n)}$. Por consiguiente, la entropía $S = \ln \Delta\Gamma = -\ln w(\bar{E})$ (según (7.3)) se puede escribir en la forma

$$S = -\overline{\ln w(E_n)}, \tag{7.9}$$

es decir, se puede definir la entropía como igual al valor medio (cambiado de signo) del logaritmo de la función de distribución del subsistema. Por definición de valor medio tenemos:

$$S = -\sum_n w_n \ln w_n; \tag{7.10}$$

esta expresión se puede escribir en forma general de igualdad entre operadores que no depende de la elección del sistema de funciones de onda mediante las cuales se definen los elementos de la matriz estadística *:

$$S = -\mathrm{Tr}(\hat{w} \ln \hat{w}). \tag{7.11}$$

De manera análoga, en la estadística clásica la definición de entropía se puede escribir en la forma

$$S = -\overline{\ln[(2\pi\hbar)^s \varrho]} = -\int \varrho \ln[(2\pi\hbar)^s \varrho]\, dpdq. \tag{7.12}$$

* El operador $\ln \hat{w}$, de acuerdo con las reglas generales, debe entenderse como el operador cuyos valores propios son iguales a los logaritmos de los valores propios del operador $\hat{w}$ y cuyas funciones propias coinciden con las funciones propias de este último.

www.FreeLibros.me

Volvamos ahora al caso de un sistema considerado como un todo y sean $\Delta\Gamma_1$, $\Delta\Gamma_2$ ... los pesos estadísticos de sus diferentes subsistemas. Si cada uno de éstos puede encontrarse en uno de los $\Delta\Gamma_a$ estados cuánticos, a ello corresponden, evidentemente,

$$\Delta\Gamma = \prod_a \Delta\Gamma_a \tag{7.13}$$

estados diferentes del sistema en conjunto. Esta magnitud se llama *peso estadístico del sistema aislado*, y su logaritmo, entropía, S, del mismo. Es claro que

$$S = \sum_a S_a, \tag{7.14}$$

es decir, la entropía así definida es una magnitud aditiva: la entropía de un sistema compuesto es igual a la suma de las entropías de sus partes.

Para comprender de una manera clara el método seguido para definir la entropía, es importante tener en cuenta la circunstancia siguiente. Es posible definir la entropía de un sistema aislado (cuya energía total representaremos por E_0), que se encuentra en equilibrio estadístico completo, directamente, sin proceder a la descomposición del sistema en subsistemas. Para ello imaginemos que el sistema considerado es, en realidad, tan sólo una pequeña parte de un cierto sistema imaginario muy grande (al que se llama, desde este punto de vista, *termostato* o *baño térmico*). Se supone que el termostato se encuentra en un estado de equilibrio completo y precisamente tal que la energía media de nuestro sistema (que es ahora un subsistema, no aislado, del termostato) coincide precisamente con el valor real de la energía E_0. Podemos entonces atribuir de manera formal al sistema considerado una función distribución de igual manera que para cada uno de sus subsistemas, y mediante esta distribución cabe entonces definir su peso estadístico, $\Delta\Gamma$, y con él también la entropía directamente, de acuerdo con las mismas fórmulas (7.3-7.12) que utilizamos para los subsistemas. Es claro que la existencia del termostato no influye en absoluto sobre las propiedades estadísticas de las pequeñas partes individuales (subsistemas) de nuestro sistema, partes que en cualquier caso no están aisladas y se encuentran en equilibrio con las restantes partes de aquél. Por consiguiente, la existencia del termostato no modifica los pesos estadísticos $\Delta\Gamma_a$ de estas partes y el peso estadístico que acabamos de definir por el método indicado coincidirá con el antes definido en forma de producto (7.13).

Hasta aquí hemos supuesto que el sistema aislado se encuentra en equilibrio estadístico completo. Es necesario ahora generalizar las definiciones dadas para incluir los sistemas que se encuentran en estados macroscópicos cualesquiera (equilibrios incompletos).

Supongamos para ello que el sistema se encuentra en un cierto equilibrio incompleto y considerémoslo durante intervalos de tiempo Δt que son pequeños comparados con el tiempo de relajación del equilibrio completo. Entonces, para definir

www.FreeLibros.me

la entropía deberemos proceder de la siguiente manera. Dividamos mentalmente el sistema en partes tan pequeñas que sus tiempos de relajación propios resulten ser pequeños comparados con los intervalos de tiempo Δt (recordemos que el tiempo de relajación disminuye en general al disminuir las dimensiones del sistema). Es posible considerar que tales subsistemas se encuentran durante los tiempos Δt en algunos de sus estados particulares de equilibrio, estados que se describen por determinadas funciones distribución. Por ello, cabe aplicarles la definición anterior de pesos estadísticos $\Delta\Gamma_a$ y, de esta manera, calcular sus entropías S_a. El peso estadístico $\Delta\Gamma$ de todo el sistema se define luego como igual al producto (7.13) y, de acuerdo con esto, la entropía S se define como suma de las entropías S_a.

Hay que subrayar, sin embargo, que la entropía de un sistema que no se encuentra en equilibrio, y definida de esta manera como suma de las entropías de sus partes (que satisfacen la condición antes impuesta), no se puede calcular ahora acudiendo al concepto de termostato, sin descomponer el sistema en partes. Al mismo tiempo esta definición es del todo unívoca, en el sentido de que la ulterior descomposición de los subsistemas en partes todavía más pequeñas no modifica los valores de la entropía, ya que cada subsistema se encuentra, ya de suyo, en su propio equilibrio « completo ».

Hay que llamar la atención, en particular, sobre el papel del tiempo en la definición de la entropía. La entropía es una magnitud que caracteriza las propiedades medias del cuerpo al cabo de un cierto intervalo de tiempo Δt distinto de cero. Dado Δt, para definir S debemos descomponer mentalmente el cuerpo en partes tan pequeñas que sus tiempos propios de relajación sean pequeños comparados con Δt. Puesto que, al mismo tiempo, estas partes deben ser de suyo macroscópicas, es claro que para intervalos de tiempo Δt demasiado pequeños el concepto de entropía pierde por completo su sentido; en particular, es imposible hablar de sus valores instantáneos.

Dada así la definición completa de entropía, pasemos ahora a examinar las propiedades más importantes y el sentido físico fundamental de esta magnitud. Para esto hay que utilizar la distribución microcanónica, de acuerdo con la cual para representar las propiedades estadísticas de un sistema aislado es posible utilizar una función distribución de la forma (6.6)

$$dw = \text{const}\,\delta(E-E_0)\,.\,\prod_a d\Gamma_a.$$

Aquí se puede interpretar $d\Gamma_a$ como diferencial de una función $\Gamma_a(E_a)$ que representa el número de estados cuánticos del subsistema con energías menores o iguales que E_a; escribiremos dw en la forma

$$dw = \text{const}\,\delta(E-E_0)\prod_a \frac{d\Gamma_a}{dE_a}\,dE_a. \tag{7.15}$$

El peso estadístico $d\Gamma_a$, por su propia definición, es función de la energía media

www.FreeLibros.me

$\bar{E}_a$ del subsistema; lo mismo vale para $S_a = S_a(\bar{E}_a)$. Consideraremos ahora formalmente $\Delta\Gamma_a$ y S_a como funciones del valor real de la energía E_a (las mismas funciones precisamente que las que, en realidad, las ligan con $\bar{E}_a$). Podemos entonces substituir en (7.15) las derivadas $\dfrac{d\Gamma_a(E_a)}{dE_a}$ por las razones $\dfrac{\Delta\Gamma_a}{\Delta E_a}$, donde $\Delta\Gamma_a$ es la función de E_a en el sentido indicado, y ΔE_a es el intervalo de valores de la energía correspondiente a Γ_a (también función de E_a). Finalmente, substituyendo $\Delta\Gamma_a$ por $e^{S_a(E_a)}$, se obtiene

$$dw = \text{const}\,\delta(E-E_0)e^{S}\prod_a \frac{dE_a}{\Delta E_a}, \tag{7.16}$$

donde

$$S = \sum_a S_a(E_a)$$

es la entropía de todo el sistema aislado, entendida como función de los valores exactos de las energías de sus partes. El factor e^S, en cuyo exponente aparece una magnitud aditiva, es una función rápidamente variable de las energías E_a. Comparada con esta función, la dependencia de la magnitud $\prod_a \Delta E_a$ con relación a las energías carece por completo de importancia y, por ello, con gran precisión se puede substituir (7.16) por la expresión

$$dw = \text{const}\,\delta(E-E_0)e^{S}\prod_a dE_a. \tag{7.17}$$

Pero dw, expresada en forma proporcional al producto de las diferenciales de todas las dE_a, no es sino la probabilidad de que todos los subsistemas tengan energías pertenecientes a los intervalos dados, entre E_a y E_a+dE_a. Vemos de esta manera que dicha probabilidad viene determinada por la entropía del sistema como función de las energías de los subsistemas; el factor $\delta(E - E_0)$ garantiza la igualdad de la suma $E = \Sigma E_a$ con el valor dado E_0 de la energía del sistema. Esta propiedad de la entropía, conforme veremos más adelante, constituye la base de sus aplicaciones estadísticas.

Sabemos que los valores más probables de las energías E_a son sus valores medios $\bar{E}_a$. Esto significa que la función $S(E_1, E_2, \ldots)$ debe tener para $E_a = \bar{E}_a$ el máximo valor posible (para el valor dado de la suma $\Sigma E_a = E_0$). Pero $\bar{E}_a$ son precisamente aquellos valores de las energías de los subsistemas que corresponden al equilibrio estadístico completo del sistema total. Llegamos así a la siguiente conclusión, que es de la mayor importancia: la entropía de un sistema aislado que se encuentra en un estado de equilibrio estadístico completo posee el máximo valor posible (para la energía dada del sistema).

Finalmente, señalaremos todavía una interesante interpretación de la función $S = S(E)$, es decir, de la entropía de un subsistema cualquiera o de un sistema aislado (en el último caso se supone que el sistema se encuentra en equilibrio completo,

www.FreeLibros.me

como resultado de lo cual su entropía se puede expresar como función sólo de su energía total). El peso estadístico $\Delta\Gamma = e^{S(E)}$, por su propia definición, es el número de niveles de energía correspondientes al intervalo ΔE que, en cierto modo, caracteriza la amplitud de la distribución de probabilidades en energía. Dividiendo ΔE por $\Delta\Gamma$, obtenemos, evidentemente, la distancia media entre niveles consecutivos en el intervalo dado (un entorno del valor E) del espectro energético del sistema considerado. Designando por $D(E)$ esta distancia, podemos escribir:

$$D(E) = \Delta E e^{-S(E)}. \tag{7.18}$$

La función $S(E)$ determina así el adensamiento de los niveles del espectro energético de un sistema macroscópico. Visto el carácter aditivo de la entropía, podemos decir que la distancia media entre niveles de un cuerpo macroscópico disminuye exponencialmente al aumentar sus dimensiones (es decir, el número de partículas que lo constituyen).

§ 8. La ley de crecimiento de la entropía

Si un sistema aislado no se encuentra en un estado de equilibrio estadístico, a medida que el tiempo transcurre cambiará su estado macroscópico hasta que el sistema alcance, en último término, un estado de equilibrio completo. Caracterizando cada estado macroscópico de un sistema por la distribución de energía entre sus diferentes subsistemas, podemos decir que la sucesión de estados por los que va pasando el sistema corresponde a una sucesión de distribuciones de la energía cada vez más probables. Este crecimiento de la probabilidad, en general, es extraordinariamente importante en virtud de su carácter exponencial puesto de manifiesto en el párrafo anterior. Vimos, en efecto, que la probabilidad se determina por la expresión e^S en cuyo exponente aparece una magnitud aditiva — la entropía del sistema. Podemos decir, por lo tanto, que los procesos que se desarrollan en un sistema aislado no en equilibrio ocurren de tal manera, que el sistema pasa continuamente de estados de entropía menor a otros de entropía mayor hasta que, finalmente, la entropía alcanza el valor máximo posible, que corresponde al equilibrio estadístico completo.

De esta manera, si en un cierto instante un sistema aislado se encuentra en un estado macroscópico de no equilibrio, la consecuencia más probable de ello en los instantes siguientes será un crecimiento monótono de la entropía del sistema. Esta es la llamada *ley de crecimiento de la entropía* o *segunda ley de la termodinámica*. Fue descubierta por R. CLAUSIUS, y su fundamentación estadística fue establecida por L. BOLTZMANN.

Al hablar de « la consecuencia más probable », hay que tener en cuenta que, en realidad, la probabilidad de la transición a estados con mayor entropía es una cantidad tan enormemente grande comparada con la probabilidad de cualquier

www.FreeLibros.me

disminución apreciable de la misma, que, en general, esta última prácticamente jamás puede observarse en la naturaleza. Prescindiendo de las disminuciones de entropía ligadas con fluctuaciones del todo despreciables, podemos, por lo tanto, formular la ley de crecimiento de la entropía de la manera siguiente: si en un instante cualquiera la entropía de un sistema aislado es diferente de la máxima, en los instantes siguientes la entropía no disminuye — o aumenta, o, como caso límite, permanece constante.

No existe duda alguna de que las simples formulaciones expuestas corresponden a la realidad física; vienen confirmadas por todas nuestras observaciones cotidianas. Sin embargo, al considerar más atentamente la cuestión de la naturaleza física y del origen de estas leyes se ponen de manifiesto dificultades fundamentales hasta cierto punto todavía no superadas por el momento.

Ante todo, si intentamos aplicar la estadística al universo en conjunto, considerado como un sistema aislado único, tropezamos inmediatamente con una patente contradicción entre teoría y experiencia. Según los resultados de la estadística, el universo debiera encontrarse en un estado de equilibrio estadístico completo. Más exactamente, debería encontrarse en equilibrio cualquier región del mismo por grande que sea, pero finita, cuyo tiempo de relajación es, en cualquier caso, finito. La experiencia cotidiana, en cambio, nos dice que las propiedades de la naturaleza no tienen nada en común con las propiedades de un sistema en equilibrio, y los datos astronómicos prueban que lo mismo vale también para toda la colosal región de universo accesible a nuestra observación.

Cabría intentar soslayar esta contradicción suponiendo que la parte del universo observada por nosotros no es sino una grandiosa fluctuación en un sistema que se encuentra en equilibrio como un todo. El hecho de que hayamos conseguido observar esta colosal fluctuación se podría explicar admitiendo que precisamente la existencia de dicha fluctuación es la condición necesaria para la existencia de un observador (es decir, la condición que hace posible el desarrollo biológico de los organismos). Este argumento, sin embargo, no resiste a la menor crítica, puesto que la probabilidad de una fluctuación sería incomparablemente mayor, en, digamos, el volumen de sólo el sistema solar, y ello en cualquier caso sería ya suficiente para asegurar la posibilidad de existencia de un observador.

La salida a la contradicción que así se plantea hay que buscarla en la teoría general de la relatividad. En efecto, al considerar grandes regiones del universo comienzan a representar un importante papel los campos gravitatorios que en ellas existen. Como es sabido, según la teoría general de la relatividad, estos últimos no son sino variaciones de la métrica espacio-temporal que se representa por el tensor métrico g_{ik}. Al estudiar las propiedades estadísticas de los cuerpos, las propiedades métricas del espacio-tiempo se pueden considerar, en cierto sentido, como « condiciones exteriores » en las que se encuentran estos cuerpos. Pero la afirmación de que un sistema aislado debe pasar, al cabo de un tiempo suficientemente largo, a un estado de equilibrio se refiere, claro está, tan sólo a un sistema que se encuentra en condiciones exteriores estacionarias. Pero el tensor métrico g_{ik}, en

www.FreeLibros.me

general, es función no solamente de las coordenadas, sino también del tiempo, de modo que en el presente caso las « condiciones exteriores » no son en modo alguno estacionarias. En todo esto es esencial el hecho de que el campo gravitatorio no se puede incluir, él, en la composición del sistema aislado, dado que, de hacerlo, se reducirían a una identidad las leyes de conservación que son, conforme se vio, el fundamento de la estadística. Gracias a esto, en la teoría general de la relatividad el universo como un todo debe considerarse, no como un sistema aislado, sino como un sistema que se encuentra en un campo gravitatorio variable; la aplicación de la ley de crecimiento de la entropía no conduce entonces a la conclusión de que el equilibrio estadístico sea inevitable.

Así, pues, en la parte expuesta de la cuestión que plantea el universo como un todo son claras las raíces físicas de las aparentes contradicciones. Sin embargo, existen todavía otras dificultades en el entendimiento de la naturaleza física de la ley de crecimiento de la entropía.

Como es sabido, la mecánica clásica es de suyo completamente simétrica en relación con ambos sentidos del tiempo. Las ecuaciones de la mecánica se conservan invariables al substituir el tiempo t por $-t$; por ello, si estas ecuaciones permiten un cierto movimiento, también permiten el movimiento directamente opuesto, movimiento en el cual el sistema mecánico pasa por exactamente las mismas configuraciones en orden inverso. Es claro que esta simetría debe conservarse también en la estadística basada en la mecánica clásica. Por ello, si es posible un cierto proceso acompañado de crecimiento de la entropía de un sistema macroscópico aislado, debe ser también posible el proceso inverso, en el que la entropía del sistema disminuye. La formulación antes presentada de la ley de crecimiento de la entropía no contradice de por sí esta simetría, ya que en ella se trata solamente de la consecuencia más probable del estado descrito macroscópicamente. Con otras palabras, si se da un cierto estado macroscópico de equilibrio, la ley de crecimiento de la entropía afirma solamente que de todos los estados microscópicos que satisfacen la descripción macroscópica dada, la enorme mayoría conduce a un crecimiento de la entropía en los instantes siguientes.

Sin embargo, surge la contradicción si se atiende a otro aspecto de esta cuestión. Al formular la ley de crecimiento de la entropía, hablábamos de la consecuencia más probable de un estado macroscópico dado en un cierto instante. Pero este estado debería proceder, él, de ciertos otros estados como resultado de los procesos que ocurren en la naturaleza. La simetría con relación a los dos sentidos del tiempo significa entonces que en cualquier estado macroscópico, arbitrariamente elegido en un cierto instante $t = t_0$, de un sistema aislado cabe afirmar, no solamente que la consecuencia del mismo enormemente más probable para $t > t_0$ es un aumento de la entropía, sino también que es enormemente probable que dicho estado proceda de estados con mayor entropía; con otras palabras, la existencia de un mínimo de la entropía, como función del tiempo, en el instante $t = t_0$ debe ser algo extraordinariamente probable siendo dicho instante aquél en que hemos elegido arbitrariamente el estado macroscópico.

www.FreeLibros.me

Pero una tal afirmación, claro está, en modo alguno equivale a la ley de crecimiento de la entropía, según la cual en todos los sistemas aislados que realmente se presentan en la naturaleza la entropía nunca disminuye (prescindiendo de fluctuaciones completamente despreciables). Y es precisamente esta formulación general de la ley de crecimiento de la entropía la que se ve completamente confirmada por todos los fenómenos que ocurren en la naturaleza. Hay que subrayar que de ninguna manera equivale a la formulación dada al principio de este párrafo, como podría parecer. Para obtener una formulación a partir de la otra, habría que introducir el concepto de un observador que artificialmente ha « preparado » en cierto instante un sistema aislado, de modo que la cuestión acerca del comportamiento anterior se desvanezca por completo; una tal relación de las leyes físicas con las propiedades del observador es, claro está, totalmente inadmisible.

No está claro actualmente si la ley de crecimiento de la entropía así reformulada puede o no deducirse partiendo de la mecánica clásica. Observemos que, en virtud de la invariancia de las ecuaciones de la mecánica clásica respecto del cambio de signo del tiempo, sólo puede tratarse de deducir una variación monótona de la entropía. Para obtener la ley de su crecimiento monótono deberíamos definir el futuro como aquel sentido del tiempo en el que se produce un crecimiento de la entropía. Con ello se plantearía aun el problema de demostrar la identidad de esta definición del futuro y del pasado con sus definiciones en mecánica cuántica (véase a continuación).

Más natural es pensar que el origen de la ley de crecimiento de la entropía, en la formulación general indicada, está ligado con efectos cuánticos.

Como es sabido, la ecuación fundamental de la mecánica cuántica — la ecuación de Schrödinger — es de suyo simétrica con relación al cambio de signo del tiempo (con la condición de cambiar a la vez la función de onda Ψ por la Ψ^*). Esto significa que si en un cierto instante $t = t_1$ se da la función de onda $\Psi = \Psi(t_1)$, y si de acuerdo con la condición de Schrödinger, en otro instante $t = t_2$ debe pasar a ser igual a $\Psi(t_2)$, la transición de $\Psi(t_1)$ a $\Psi(t_2)$ es reversible; con otras palabras, si en el instante inicial $t=t_1$ fuera $\Psi=\Psi^*(t_2)$, en el instante $t=t_2$ será $\Psi=\Psi^*(t_1)$.

Sin embargo, a pesar de esta simetría, la mecánica cuántica contiene en realidad de manera esencial la no equivalencia de los dos sentidos del tiempo. Esta no equivalencia resulta del proceso, fundamental para la mecánica cuántica, de la interacción del objeto cuántico con un sistema que obedece con un grado de precisión suficiente a la mecánica clásica. En efecto, si ocurren sucesivamente dos procesos de interacción con el objeto cuántico dado (los llamaremos *A* y *B*), es posible afirmar con sentido que la probabilidad de un resultado cualquiera del proceso *B* se determina por el resultado del proceso *A* tan sólo en el caso en que el proceso *A* tuvo lugar antes que el proceso *B* †.

Así, pues, en la mecánica cuántica se tiene una no equivalencia física entre ambos sentidos del tiempo y, posiblemente, la expresión « macroscópica » de este

† Véase también *Mecánica cuántica*, § 7.

www.FreeLibros.me

hecho es precisamente la ley de crecimiento de la entropía. Sin embargo, hasta ahora no se ha conseguido de manera convincente establecer esta relación y demostrar que en efecto tiene lugar. Si el origen de la ley de crecimiento de la entropía es efectivamente éste, debe existir una desigualdad, que contiene la constante cuántica $\hbar$, que garantiza la validez de dicha ley y se cumple en el mundo real (muy probablemente, con un amplio margen).

Resumiendo, repitamos una vez más la formulación general de la ley de crecimiento de la entropía: en todos los sistemas aislados que existen en la naturaleza la entropía jamás disminuye — o aumenta, o, en el caso límite, se conserva constante. En correspondencia con estas dos posibilidades, todos los procesos que ocurren en los cuerpos macroscópicos se suelen clasificar en *irreversibles* y *reversibles*. Se entiende por irreversibles los procesos que van acompañados de un crecimiento de la entropía de todo el sistema aislado; los procesos que serían su repetición en orden inverso no pueden ocurrir, ya que de lo contrario la entropía tendría que disminuir. En cambio, se califican de reversibles los procesos en los que la entropía del sistema aislado se mantiene constante *, los cuales, por consiguiente, pueden ocurrir también en sentido contrario. Un proceso rigurosamente reversible es, claro está, un caso límite ideal; los procesos que realmente ocurren en la naturaleza pueden ser reversibles tan sólo dentro de un mayor o menor grado de precisión.

* Subrayaremos que, en este caso, las entropías de las partes individuales del sistema no tienen en modo alguno por qué conservarse también constantes.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 2

MAGNITUDES TERMODINÁMICAS

§ 9. Temperatura

Las magnitudes físicas que caracterizan los estados macroscópicos de los cuerpos se llaman *magnitudes termodinámicas*. Entre estas magnitudes hay algunas que, además de su sentido termodinámico, poseen también un sentido puramente mecánico; tales son, por ejemplo, la energía y el volumen. Existe, sin embargo, otro tipo de magnitudes que aparecen precisamente como resultado de leyes puramente estadísticas y que carecen por completo de sentido al aplicarlas a sistemas no macroscópicos; tal es, por ejemplo, la entropía.

En lo que sigue deduciremos toda una serie de relaciones entre las magnitudes termodinámicas que se cumplen con independencia de cuales sean precisamente los cuerpos a que se refieren dichas magnitudes. Estas relaciones se califican de termodinámicas.

Al utilizar las magnitudes termodinámicas, por lo general, carecen de interés las insignificantes fluctuaciones que experimentan. De acuerdo con esto, prescindiremos por completo de tales fluctuaciones, considerando las magnitudes termodinámicas como magnitudes que varían solamente al cambiar el estado macroscópico del cuerpo *.

Consideremos dos cuerpos que se encuentran en equilibrio térmico el uno con el otro y de forma que ambos cuerpos juntos constituyen un sistema aislado. La entropía S de este sistema posee entonces el mayor valor posible (para la energía dada E del mismo). La energía E es suma de las energías E_1 y E_2 en cada uno de los cuerpos: $E = E_1 + E_2$. Lo mismo vale para la entropía S del sistema, siendo la entropía de cada uno de los cuerpos función de la energía del propio cuerpo: $S = S_1(E_1) + S_2(E_2)$. Dado que $E_2 = E - E_1$, donde E es una constante, S es en realidad función de una sola variable independiente y la condición necesaria de máximo se puede escribir en la forma

* Las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas se estudiarán en el capítulo 12 dedicado especialmente a ellas.

www.FreeLibros.me

$$\frac{dS}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dE_1} = \frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2} = 0,$$

de donde

$$\frac{dS_1}{dE_1} = \frac{dS_2}{dE_2}.$$

Esta conclusión se generaliza sin dificultad al caso de un número arbitrario de cuerpos que se encuentran en equilibrio entre sí.

Así, pues, si un sistema se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico, la derivada de la entropía respecto de la energía es la misma para todas sus partes, es decir, es constante en todo el sistema. La magnitud igual al valor recíproco de la derivada de la entropía S del cuerpo respecto de su energía E se llama *temperatura absoluta*, o simplemente temperatura T:

$$\frac{dS}{dE} = \frac{1}{T}. \tag{9.1}$$

Las temperaturas de los cuerpos que se encuentran en equilibrio entre sí son, por consiguiente, iguales: $T_1 = T_2$.

Al igual que la entropía, la temperatura es, evidentemente, una magnitud de carácter puramente estadístico que tiene sentido exclusivamente para los cuerpos macroscópicos.

Consideremos ahora dos cuerpos que juntos constituyen un sistema aislado, pero que no se encuentran en equilibrio entre sí. Sus temperaturas T_1 y T_2 son diferentes. A medida que el tiempo transcurre, se establecerá el equilibrio entre ellos, con lo cual sus temperaturas se irán igualando gradualmente. Su entropía total $S = S_1 + S_2$ deberá crecer con ello, es decir, su derivada respecto del tiempo es positiva:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_1}{dt} + \frac{dS_2}{dt} = \frac{dS_1}{dE_1}\frac{dE_1}{dt} + \frac{dS_2}{dE_2}\frac{dE_2}{dt} > 0.$$

Dado que la energía total se conserva, se tendrá

$$\frac{dE_1}{dt} + \frac{dE_2}{dt} = 0,$$

de modo que

www.FreeLibros.me

$$\frac{dS}{dt} = \left(\frac{dS_1}{dE_1} - \frac{dS_2}{dE_2}\right)\frac{dE_1}{dt} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\frac{dE_1}{dt} > 0.$$

Supongamos que la temperatura del segundo cuerpo es mayor que la temperatura del primero ($T_2 > T_1$). Entonces

$$\frac{dE_1}{dt} > 0$$

(y de acuerdo con esto $\frac{dE_2}{dt} < 0$). Con otras palabras, la energía del segundo cuerpo disminuye y la energía del primero aumenta. Esta propiedad de la temperatura puede formularse así: la energía pasa de los cuerpos con más alta temperatura a los cuerpos con temperatura más baja.

La entropía S es una magnitud sin dimensiones. Por ello, de la definición (9.1) se sigue que la temperatura tiene las dimensiones de la energía y puede, por lo tanto, medirse en unidades de energía, por ejemplo, en ergios. Sin embargo, el ergio resulta en los casos ordinarios una cantidad demasiado grande y en la práctica se suele medir la temperatura en ciertas unidades especiales, llamadas *grados Kelvin* o, simplemente, *grados*. El coeficiente para pasar de grados a ergios, es decir, el número de ergios en un grado, se llama *constante de Boltzmann* y se designa de ordinario con la letra k; es igual a *

$$k = 1{,}380 \times 10^{-16} \text{ erg/grado}$$

Convendremos en que, en lo que sigue, la temperatura se supondrá medida en unidades energéticas en todas las fórmulas. Para pasar en los cálculos numéricos a la temperatura medida en grados, basta substituir T por kT. El constante uso del factor k, cuya única finalidad consiste en recordar que se trata de las unidades ordinarias de medida de la temperatura, no haría sino recargar las fórmulas.

Si se utiliza la temperatura en grados, para evitar la aparición de la constante k en las relaciones termodinámicas generales se suele introducir este factor también en la definición de la entropía, escribiendo

$$S = k \ln \Delta\Gamma \tag{9.2}$$

en vez de (7.7). Entonces la fórmula (9.1) que define la temperatura, y con ella también todas las relaciones termodinámicas que se obtendrán más adelante en este capítulo, no cambian al pasar a grados.

* Como referencia daremos también el coeficiente de cambio de grados a electrón-voltios:

1 eV = 11606 grados.

www.FreeLibros.me

Así, pues, la regla para pasar a grados consiste en substituir en las fórmulas

$$T \to kT, \quad S \to \frac{S}{k} \tag{9.3}$$

§ 10. Movimiento macroscópico

A diferencia del movimiento microscópico de las moléculas, se llama *movimiento macroscópico* aquél en que toman parte como un todo las componentes individuales macroscópicas del cuerpo. Examinemos la cuestión de si es posible el movimiento macroscópico en un estado de equilibrio termodinámico.

Dividamos el cuerpo en un gran número de partes pequeñas (pero macroscópicas), y sean M_a, E_a, $\mathbf{P}_a$ la masa, la energía y el impulso de la a-ésima parte. La entropía S_a de cada parte es función de su energía interna, es decir, de la diferencia entre su energía total E_a y la energía cinética $\mathbf{P}_a^2/2M_a$ de su movimiento macroscópico *. Por consiguiente, la energía total del cuerpo se puede escribir en la forma

$$S = \sum_a S_a\left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a}\right). \tag{10.1}$$

Supondremos que el cuerpo está aislado. Entonces, junto con la energía se conservan el impulso total y el momento cinético total del mismo:

$$\sum_a \mathbf{P}_a = \text{const}, \qquad \sum_a [\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a] = \text{const}. \tag{10.2}$$

($\mathbf{r}_a$ son los vectores posición de las partes del cuerpo). En un estado de equilibrio, la entropía total del cuerpo, S, como función de los impulsos $\mathbf{P}_a$, posee un máximo con las condiciones suplementarias (10.2). Siguiendo el conocido método de los factores indeterminados de Lagrange, se encuentran las condiciones para la existencia del máximo igualando a cero las derivadas respecto de $\mathbf{P}_a$ de la suma

$$\sum_a \{S_a + \mathbf{a} \cdot \mathbf{P}_a + \mathbf{b} \cdot (\mathbf{r}_a \times \mathbf{P}_a)\}, \tag{10.3}$$

donde $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ son vectores constantes. La derivación de S_a respecto de $\mathbf{P}_a$ **, dará, en virtud de la definición de temperatura:

* El hecho de que la entropía de un cuerpo es función solamente de su energía interna se sigue inmediatamente del principio de relatividad de Galileo; el número de estados cuánticos, y, por consiguiente, también el peso estadístico (cuyo logaritmo es igual a la entropía) deben ser iguales en todos los sistemas inerciales de referencia, en particular, también en aquél en que el cuerpo se encuentra en reposo.

** Por derivada respecto de un vector hay que entender el vector cuyas componentes son iguales a las derivadas respecto de las componentes del vector con relación al cual se deriva.

www.FreeLibros.me

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_a} S_a\left(E_a - \frac{P_a^2}{2M_a}\right) = -\frac{\mathbf{P}_a}{M_a}\frac{1}{T} = -\frac{\mathbf{v}_a}{T}$$

($\mathbf{v}_a = \mathbf{P}_a/M_a$ es la velocidad de la a-ésima parte del cuerpo). Por ello, derivando (10.3), encontraremos:

$$-\frac{\mathbf{v}_a}{T} + \mathbf{a} + (\mathbf{b} \times \mathbf{r}_a) = 0.$$

o bien

$$\mathbf{v}_a = \mathbf{u} + (\boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}_a) \tag{10.4}$$

donde $\mathbf{u} = T\mathbf{a}$, $\boldsymbol{\Omega} = T\mathbf{b}$ son vectores constantes.

El resultado obtenido posee un sentido físico sencillo. Si las velocidades de todas las partes del cuerpo se determinan por la fórmula (10.4) con los mismos vectores $\mathbf{u}$ y $\boldsymbol{\Omega}$ para todas ellas, esto significa que se trata de un movimiento de translación del cuerpo como un todo con velocidad constante $\mathbf{u}$ y de su rotación como un todo con velocidad angular constante $\boldsymbol{\Omega}$. Llegamos así a un importante resultado: en el equilibrio termodinámico, un sistema aislado puede efectuar solamente un movimiento de translación y de rotación uniforme como un todo; no es posible ningún movimiento macroscópico interno en un estado de equilibrio.

En lo que sigue consideraremos de ordinario cuerpos en reposo; de acuerdo con esto, la energía E representará la energía interna del cuerpo.

Hasta aquí hemos utilizado solamente la condición necesaria para que la entropía sea máxima considerada como función de los impulsos, pero no la condición suficiente que se impone a sus derivadas segundas. Es fácil ver que esta última conduce a la conclusión muy importante de que la temperatura sólo puede ser positiva: $T > 0$ *. Para ello ni tan sólo es necesario calcular de hecho las derivadas segundas, sino que basta el siguiente razonamiento.

Consideremos un cuerpo aislado en reposo como un todo. Si la temperatura fuera negativa, la entropía crecería al disminuir su argumento. Debido a la tendencia de la entropía a aumentar, el cuerpo tendería a descomponerse espontáneamente en partes que se separarían unas de otras (con impulso total $\Sigma \mathbf{P}_a = 0$), de modo que el argumento de cada una de las S_a en la suma (10.1) tome el menor valor posible. Con otras palabras, para $T < 0$ sería absolutamente imposible la existencia de cuerpos en equilibrio.

Sin embargo, hagamos notar ya aquí el siguiente hecho. Aunque la temperatura del cuerpo o de una cualquiera de sus partes no puede nunca ser negativa, pueden resultar posibles ciertos equilibrios incompletos tales que en ellos sea negativa la temperatura correspondiente a determinada parte de los grados de libertad del cuerpo (para pormenores acerca de esto, véase § 71).

* La temperatura $T = 0$ (el cero absoluto) se encuentra en la escala de Celsius a — 273,15 °C.

www.FreeLibros.me

§ 11. El proceso adiabático

Entre los diferentes tipos de influencias exteriores que experimenta un cuerpo, forman un grupo particular las que conducen a un cambio de las condiciones externas en que se encuentra el mismo. Por condiciones externas entendemos en sentido amplio los diferentes campos exteriores. Prácticamente, el papel de condiciones externas lo representa casi siempre el volumen dado del cuerpo. También este caso se puede considerar, en cierto sentido, como un tipo especial de campo exterior, ya que las paredes que limitan el volumen equivalen, por su acción, a una barrera potencial que impide que las moléculas del cuerpo escapen al exterior.

Si el cuerpo no está sometido a ninguna otra acción salvo el cambio de las condiciones exteriores, se dice de él que se encuentra *térmicamente aislado*. Hay que subrayar que aunque un cuerpo aislado térmicamente no se encuentra en interacción directa con ningún otro cuerpo, no está, en general, aislado y su energía puede cambiar con el tiempo.

Desde un punto de vista puramente mecánico, el aislamiento térmico de un cuerpo difiere del de un cuerpo aislado tan sólo en que, debido a la existencia de un campo exterior variable, su función de Hamilton (la energía) depende explícitamente del tiempo: $E = E(p, q, t)$. Si el cuerpo se encontrara también en interacción directa con otros cuerpos, no poseería por sí solo una función de Hamilton, ya que la interacción dependería, no de las coordenadas de las moléculas del cuerpo dado únicamente, sino también de las coordenadas de las moléculas de los otros cuerpos.

Esta circunstancia conduce a que la ley de crecimiento de la entropía resulte válida, no solamente para los sistemas aislados, sino también para los cuerpos térmicamente aislados. En efecto, consideramos aquí el campo exterior como una función dada de las coordenadas y del tiempo únicamente, prescindiendo, en particular, de la reacción del propio cuerpo sobre el campo. Con otras palabras, el campo es aquí un objeto puramente mecánico, no estadístico, y en este sentido cabe decir que su entropía es igual a cero. De aquí precisamente la proposición antes formulada.

Supongamos que el cuerpo está térmicamente aislado y que las condiciones exteriores en que se encuentra cambian con suficiente lentitud. Un proceso de este tipo se califica de *adiabático*. Demostremos que en un proceso adiabático la entropía del cuerpo se conserva invariable, es decir, que dicho proceso es reversible.

Caracterizaremos las condiciones exteriores por ciertos parámetros que son funciones dadas del tiempo. Supongamos, por ejemplo, que existe tan sólo uno de estos parámetros, que representaremos por la letra λ. La derivada de la entropía respecto del tiempo $\frac{dS}{dt}$ dependerá en cierto modo de la velocidad $\frac{d\lambda}{dt}$ de variación del parámetro λ. Dado que $\frac{d\lambda}{dt}$ es pequeña, podemos desarrollar $\frac{dS}{dt}$ en serie de potencias de $\frac{d\lambda}{dt}$. El término de orden cero de este desarrollo, que no contiene

www.FreeLibros.me

$\frac{d\lambda}{dt}$, se anula, ya que si $\frac{d\lambda}{dt} = 0$, también $\frac{dS}{dt}$ debe ser igual a cero, puesto que la entropía de un sistema aislado que se encuentra en equilibrio termodinámico, ha de mantenerse invariable cuando las condiciones exteriores son constantes. Pero también el término de primer orden, proporcional a $\frac{d\lambda}{dt}$, debe anularse. En efecto, este término cambia de signo cuando cambia de signo $\frac{d\lambda}{dt}$, mientras que de acuerdo con la ley de crecimiento de la entropía, $\frac{dS}{dt}$ es siempre positiva. Se sigue de aquí que el desarrollo de $\frac{dS}{dt}$ comienza con términos de segundo orden, es decir, para pequeños valores de $\frac{d\lambda}{dt}$ tenemos:

$$\frac{dS}{dt} = A\left(\frac{d\lambda}{dt}\right)^2,$$

de donde

$$\frac{dS}{d\lambda} = A\frac{d\lambda}{dt}.$$

Por consiguiente, cuando $\frac{d\lambda}{dt}$ tiende a cero, tiende también a cero $\frac{dS}{d\lambda}$, lo que demuestra la reversibilidad del proceso adiabático.

Subrayaremos que si bien un proceso adiabático es reversible, no todo proceso reversible es adiabático. La condición de reversibilidad de un proceso exige solamente la constancia de la entropía total del sistema aislado en conjunto, pero las entropías de sus diferentes partes igual pueden crecer que decrecer. En cambio, en un proceso adiabático se cumple una condición más fuerte — se mantiene constante también la entropía del cuerpo dado, que constituye de suyo únicamente una parte de un sistema aislado.

Hemos definido antes un proceso adiabático como un proceso suficientemente lento. De una manera más precisa podemos decir que las condiciones exteriores deben cambiar tan lentamente, que en cada instante sea posible considerar que el cuerpo se encuentra en el estado de equilibrio que corresponde a las condiciones exteriores que se tienen en dicho instante. Con otras palabras, el proceso debe ser

www.FreeLibros.me

lento comparado con los procesos de establecimiento del equilibrio en el cuerpo dado *.

Deduzcamos una fórmula que permite calcular de manera puramente termodinámica diferentes valores medios. Para ello supongamos que en el cuerpo tiene lugar un proceso adiabático y determinemos la derivada $\frac{dE}{dt}$ de su energía respecto del tiempo. Por definición, la energía termodinámica es

$$E = \overline{E(p, q; \lambda)}$$

donde $E(p, q; \lambda)$ es la función de Hamilton del cuerpo que depende paramétricamente de λ. Como es sabido por mecánica, la derivada total de la función de Hamilton respecto del tiempo es igual a su derivada parcial respecto del mismo **:

$$\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial t}.$$

En el presente caso $E(p, q; \lambda)$ depende explícitamente del tiempo a través de $\lambda(t)$, por lo que es posible escribir:

$$\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt} = \frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}\frac{d\lambda}{dt}.$$

Dado que la operación de promediar respecto de la distribución estadística y la operación de derivar respecto del tiempo, se pueden efectuar, evidentemente, en orden arbitrario, tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{dE(p,q;\lambda)}{dt}} = \overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial \lambda}}\frac{d\lambda}{dt} \tag{11.1}$$

(la derivada $\frac{d\lambda}{dt}$ es una función dada del tiempo y puede sacarse fuera del signo de promedio).

* De hecho, esta condición puede resultar muy débil, ya que un proceso adiabático « lento » puede ser prácticamente bastante « rápido ». Así, por ejemplo, en la expansión de un gas (digamos, en un cilindro con un émbolo móvil) la velocidad del émbolo debe ser pequeña tan sólo comparada con la velocidad del sonido en el gas, es decir, prácticamente puede ser muy grande.

En los cursos generales de física, la expansión (o la compresión) adiabática se define con frecuencia como « suficientemente rápida ». Al hacerlo así, se piensa en otro aspecto de la cuestión — el proceso debe ocurrir con rapidez suficiente para que durante este tiempo el cuerpo no consiga entrar en intercambio térmico con el medio en torno —. De esta manera, se tiene en cuenta una condición que debe garantizar prácticamente el aislamiento térmico del cuerpo, y la condición de lentitud del proceso comparado con los procesos de establecimiento del equilibrio se supone, implícitamente, que se cumple.

** Véase *Mecánica*, § 40.

www.FreeLibros.me

Es muy importante el que, gracias al carácter adiabático del proceso, el valor medio de la derivada $\dfrac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$ que aparece en (11.1) puede interpretarse como valor medio respecto de la distribución estadística que corresponde al equilibrio para un valor dado del parámetro λ, es decir, para las condiciones exteriores en el instante considerado.

La derivada $\dfrac{dE}{dt}$ se puede escribir también en otra forma considerando la magnitud termodinámica E como función de la entropía del cuerpo, S, y de los parámetros exteriores λ.

Dado que en un proceso adiabático la entropía S se conserva constante, tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \frac{d\lambda}{dt}, \tag{11.2}$$

donde el subíndice S indica que la derivada se toma manteniendo S constante.

Comparando (11.1) con (11.2), encontramos:

$$\overline{\frac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S. \tag{11.3}$$

Esta es precisamente la fórmula buscada. Dicha fórmula permite calcular, siguiendo un método termodinámico, los valores medios (respecto de una distribución estadística de equilibrio) de las magnitudes de la forma $\dfrac{\partial E(p, q; \lambda)}{\partial \lambda}$. Tales magnitudes se encuentran a cada paso en el estudio de las propiedades de los cuerpos macroscópicos, por lo que la fórmula (11.3) representa en estadística un papel muy importante. Entre ellas figuran el cálculo de diferentes fuerzas que actúan sobre un cuerpo (siendo los parámetros λ las coordenadas de una u otra parte del mismo; véase en el párrafo siguiente el caso de la presión), el cálculo del momento magnético o eléctrico de los cuerpos (caso en que los parámetros λ son la intensidad del campo magnético o del campo eléctrico), etc.

Todos los razonamientos que hemos desarrollado aquí para la mecánica clásica, valen también para la teoría cuántica, bastando únicamente introducir, en todos los puntos en que aparezca, en vez de la energía $E(p, q; \lambda)$, el hamiltoniano $\hat{H}$ La fórmula (11.3) se escribe entonces en la forma:

$$\overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}} = \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right)_S \tag{11.4}$$

www.FreeLibros.me

donde el trazo significa el promedio estadístico completo, que incluye automáticamente el promedio cuántico.

§ 12. La presión

La energía de un cuerpo E, en tanto que magnitud termodinámica, posee la propiedad aditiva; la energía del cuerpo es igual a la suma de las energías de sus diferentes partes (macroscópicas) *.

La misma propiedad posee también otra magnitud termodinámica fundamental — la entropía.

El carácter aditivo de la energía y de la entropía conduce al siguiente resultado, muy importante. Si el cuerpo se encuentra en equilibrio térmico, cabe afirmar que su entropía, para un valor dado de la energía (o la energía, para un valor dado de la entropía), depende solamente del *volumen* del cuerpo, pero no de su forma **. En efecto, el cambio de forma del cuerpo se puede representar como desplazamiento de diferentes partes del mismo, como consecuencia de lo cual la entropía y la energía, que son magnitudes aditivas, no varían. Se supone, claro está, que el cuerpo no se encuentra en un campo de fuerzas exterior, de modo que el desplazamiento de sus partes en el espacio no va ligado con una variación de sus energías.

Así, pues, el estado macroscópico de un cuerpo en reposo que se encuentra en equilibrio está determinado completamente por tan sólo dos magnitudes — por ejemplo, el volumen y la energía. Todas las demás magnitudes termodinámicas se pueden expresar como funciones de estas dos. Claro está, en virtud de esta dependencia mútua de las diferentes magnitudes termodinámicas, como variables independientes se pueden utilizar cualquier otro par de ellas.

Determinemos ahora la fuerza con que un cuerpo actúa sobre la frontera de su volumen. De acuerdo con fórmulas conocidas de la mecánica, la que actúa sobre un elemento de superficie ds es igual a

$$\boldsymbol{F} = -\frac{\partial E(p, q; \mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}$$

donde $E(p, q; \mathbf{r})$ es la energía del cuerpo como función de las coordenadas y de los impulsos de sus partes, y también del vector posición del elemento dado de superficie, que representa en este caso el papel de parámetro externo. Promediando esta igualdad y utilizando la fórmula (11.3), obtenemos:

* En tanto en cuanto prescindamos de las energías de interacción de estas partes; esto es imposible hacerlo si lo que nos interesa son precisamente aquellos fenómenos que están ligados con la existencia de superficies de separación entre diferentes cuerpos (al estudio de estos fenómenos se dedica el capítulo 15).

** Hay que mencionar que todo esto se aplica de hecho a los líquidos y a los gases, pero no a los sólidos. El cambio de forma (deformación) de un sólido exige la realización de un cierto trabajo, es decir, cambia con él la energía del cuerpo. Este hecho se debe a que el estado deformado de un cuerpo sólido es, en sentido estricto, un estado de equilibrio termodinámico (pero el tiempo de relajación para que se establezca el equilibrio completo es tan largo, que, en muchos aspectos, un cuerpo deformado se comporta como si estuviera en equilibrio).

www.FreeLibros.me

$$\bar{\boldsymbol{F}} = -\overline{\frac{\partial E(p,q;\mathbf{r})}{\partial \mathbf{r}}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{r}}\right)_S = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}$$

donde V es el volumen. Dado que la variación de volumen es igual a $\mathbf{ds}\cdot\mathbf{dr}$, donde $\mathbf{ds}$ es el elemento de superficie, se tiene $\dfrac{\partial V}{\partial \mathbf{r}} = \mathbf{ds}$ y, por lo tanto,

$$\bar{\boldsymbol{F}} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S \mathbf{ds}.$$

Vemos así que la fuerza promedia que actúa sobre un elemento de superficie está dirigida según la normal a este elemento y es proporcional a su área *(ley de Pascal)*. El módulo de la fuerza que actúa sobre la unidad de área es igual a

$$P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S. \tag{12.1}$$

Esta magnitud se llama *presión*.

En la definición de temperatura según la fórmula (9.1), considerábamos realmente un cuerpo que no se hallaba en contacto directo con ningún otro cuerpo y que, en particular, no estaba rodeado por ningún medio exterior. En estas condiciones, cabía hablar de un cambio de la energía y de la entropía del cuerpo sin precisar el carácter del proceso. Sin embargo, en el caso general de un cuerpo que se encuentra en un medio exterior (o que está rodeado por las paredes de un recipiente), hay que precisar más la fórmula (9.1). En efecto, si en el curso del proceso cambia el volumen del cuerpo dado, esto se refleja inevitablemente también sobre el estado de los cuerpos que están en contacto con el mismo, y para definir la temperatura deberíamos considerar a la vez todos los cuerpos que se encuentran en contacto (por ejemplo, el cuerpo junto con el recipiente en que se encuentra encerrado). Pero si queremos definir la temperatura partiendo únicamente de magnitudes termodinámicas relativas a un solo cuerpo dado, es evidente que debemos considerar el volumen de este cuerpo como invariable. Con otras palabras, la temperatura se define como la derivada de la energía del cuerpo respecto de su entropía, calculada manteniendo constante el volumen:

$$T = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V. \tag{12.2}$$

Las igualdades (12.1-2) se pueden escribir juntas en forma de la siguiente relación entre diferenciales:

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S - P\,\mathrm{d}V. \tag{12.3}$$

Esta es una de las más importantes relaciones termodinámicas.

www.FreeLibros.me

Las presiones de dos cuerpos que se encuentran en equilibrio entre sí son iguales. Esto se sigue ya directamente de que el equilibrio térmico supone, en cualquier caso, la existencia del equilibrio mecánico; dicho de otra manera, las fuerzas con que actúan entre sí dos cualesquiera de estos cuerpos (a través de su superficie de contacto), deben compensarse mutuamente, es decir, deben ser iguales en valor absoluto y de sentidos opuestos.

La igualdad de las presiones cuando existe equilibrio se puede deducir también de la condición de máximo de la entropía de modo análogo a como demostramos la igualdad de las temperaturas en el § 9. Consideremos para ello dos partes en contacto de un sistema aislado que se encuentra en equilibrio. Una de las condiciones necesarias para que la entropía sea máxima es la de que ésta sea máxima respecto de una variación de los volúmenes V_1 y V_2 de aquellas dos partes cuando se mantienen constantes los estados de las partes restantes; esto último significa, en particular, que también la suma V_1+V_2 se mantiene invariable. Si S_1 y S_2 son las entropías de ambas partes, tenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2}\frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} = 0.$$

Pero de la relación (12.3), escrita ahora en la forma

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\,\mathrm{d}E + \frac{P}{T}\,\mathrm{d}V,$$

se deduce que $\dfrac{\partial S}{\partial V} = \dfrac{P}{T}$ y encontramos que $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Dado que las temperaturas T_1 y T_2 son iguales en el equilibrio, obtenemos a partir de aquí la igualdad buscada de las presiones: $P_1 = P_2$.

Conviene no perder de vista que, al establecerse el equilibrio térmico, la igualdad de las presiones (es decir, el equilibrio mecánico) se alcanza mucho más rápidamente que la igualdad de temperaturas; como consecuencia, a menudo se presentan casos en que la presión es constante en todo el cuerpo, aunque no lo es la temperatura. Ello se debe a que la no constancia de la presión está ligada con la existencia de fuerzas no compensadas que conducen a la aparición de un movimiento macroscópico que, a su vez, iguala la presión mucho más rápidamente de lo que exige la igualación de las temperaturas, igualación que no depende de un movimiento macroscópico.

Es fácil ver que en todo estado de equilibrio la presión del cuerpo debe ser positiva. En efecto, para $P > 0$ tenemos $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_E > 0$ y la entropía podría aumentar sólo aumentando el volumen del cuerpo, a lo cual, sin embargo, se oponen los cuer-

www.FreeLibros.me

pos que lo rodean. Por el contrario, si $P < 0$ sería $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E < 0$ y el cuerpo tendería a reducir espontáneamente su volumen, ya que esta reducción iría acompañada de un aumento de la entropía.

Sin embargo, existe una diferencia fundamental entre la condición de que la temperatura sea positiva y la de que lo sea la presión. Un cuerpo con temperatura negativa sería absolutamente inestable y no puede en modo alguno existir en la naturaleza. En cambio, los estados (de no equilibrio) con presiones negativas pueden realizarse en la naturaleza y poseen una estabilidad limitada. Ello se debe a que la contracción espontánea de un cuerpo está ligada con su «despegue» de las paredes de la vasija o con la formación de cavidades en su interior, es decir, con la aparición de una nueva superficie; esta circunstancia conduce precisamente a la posibilidad de que se manifiesten presiones negativas en los llamados *estados metaestables* *.

§ 13. Trabajo y cantidad de calor

Las fuerzas exteriores aplicadas a un cuerpo pueden realizar sobre él un trabajo que, según las reglas generales de la mecánica, viene determinado por los productos de estas fuerzas por los desplazamientos que provocan. Este trabajo puede emplearse en llevar al cuerpo a un estado de movimiento macroscópico (en general, en un cambio de su energía cinética), o en el desplazamiento del mismo en un campo exterior (por ejemplo, en elevarlo en un campo gravitatorio). Sin embargo, el caso que más nos interesará es aquel en que cambia el volumen del cuerpo como resultado del trabajo sobre el mismo (es decir, las fuerzas externas determinan la contracción del cuerpo, dejándolo en reposo como un todo).

En lo que sigue, convendremos en considerar positivo el trabajo R efectuado por las fuerzas exteriores sobre el cuerpo dado. Un trabajo negativo, $R < 0$, en cambio, significará que es el cuerpo en cuestión el que efectúa un trabajo (igual a $|R|$) sobre objetos exteriores cualesquiera (por ejemplo, al expandirse).

Teniendo en cuenta que la fuerza que actúa por unidad de superficie del cuerpo es la presión y que el producto del área del elemento de superficie por su desplazamiento es el volumen descrito por dicho elemento, se encuentra que el trabajo realizado sobre el cuerpo al modificar su volumen (referido a la unidad de tiempo), es

$$\frac{dR}{dt} = -P\frac{dV}{dt} \tag{13.1}$$

(en la compresión de un cuerpo es $\frac{dV}{dt} < 0$, de modo que $\frac{dR}{dt} > 0$). Esta fór-

* Para la definición de estados metaestables, véase § 21; para las presiones negativas, véase también § 83.

www.FreeLibros.me

mula se puede aplicar tanto a los procesos reversibles como a los irreversibles; una única condición debe cumplirse para ello: durante todo el proceso el cuerpo debe encontrarse en un estado de equilibrio mecánico, es decir, en cada instante la presión debe ser constante en todo él.

Si el cuerpo se encuentra aislado térmicamente, todo cambio en su energía resulta del trabajo realizado sobre el mismo. En el caso general de un cuerpo no aislado térmicamente, en cambio, junto al trabajo, el cuerpo adquiere (o cede) también energía por transmisión directa de otros cuerpos que se encuentran en contacto con él. Esta parte de la variación de la energía se llama cantidad de *calor*, Q, tomada (o cedida) por el cuerpo. De esta manera, el cambio de la energía de un cuerpo (por unidad de tiempo) se puede escribir en la forma

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dR}{dt} + \frac{dQ}{dt}. \tag{13.2}$$

De manera análoga al caso del trabajo, convendremos en considerar positivo el calor que el cuerpo toma de las fuentes exteriores.

En (13.2) hay que entender, en general, por energía E la energía total del cuerpo, incluida la energía cinética del movimiento macroscópico. Sin embargo, de ordinario consideraremos el trabajo vinculado con la variación del volumen de un cuerpo en reposo; en este caso la energía se reduce a la energía interna del mismo.

En aquellas condiciones en las que el trabajo viene determinado por la fórmula (13.1), tenemos para la cantidad de calor:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt}. \tag{13.3}$$

Supongamos que durante todo el proceso se puede considerar que el cuerpo se encuentra, en cada instante, en el estado de equilibrio térmico correspondiente a los valores de la energía y del volumen del mismo en dicho instante (subrayemos que esto no significa que el proceso deba ser necesariamente reversible, ya que el cuerpo puede no encontrarse en equilibrio con los cuerpos que lo rodean). Podemos entonces escribir, basándonos en la relación (12.3), que define la diferencial de la función $E(S, V)$, es decir, de la energía del cuerpo en estado de equilibrio:

$$\frac{dE}{dt} = T\frac{dS}{dt} - P\frac{dV}{dt}.$$

Comparando con (13.3), encontramos para la cantidad de calor:

$$\frac{dQ}{dt} = T\frac{dS}{dt}. \tag{13.4}$$

El trabajo dR y la cantidad de calor dQ que adquiere el cuerpo en una variación

www.FreeLibros.me

infinitamente pequeña de su estado, no son diferenciales exactas de ninguna magnitud *. Solamente la suma $dQ+dR$, es decir, el cambio de energía dE, es una diferencial exacta. Por ello, es posible hablar de la energía en un cierto estado, pero imposible hablar, por ejemplo, de la cantidad de calor que posee el cuerpo en un estado dado. Con otras palabras, es imposible dividir la energía del cuerpo en energía térmica y energía mecánica. Esta división es únicamente posible cuando se trata de variaciones de energía. La variación de energía al pasar el cuerpo de un estado a otro se puede dividir en la cantidad de calor absorbida (o cedida) por el cuerpo y el trabajo realizado sobre él (o efectuado por el mismo sobre los otros cuerpos). Esta descomposición no viene definida unívocamente por los estados inicial y final del cuerpo, sino que depende del carácter del propio proceso. Con otras palabras, el trabajo y la cantidad de calor son funciones del proceso que ocurre en el cuerpo, y no solamente de sus estados inicial y final. Esto es particularmente claro en el caso en que en el cuerpo ocurre un proceso cíclico que empieza y acaba en un mismo estado. En efecto, la variación de energía es entonces igual a cero, mientras que el cuerpo puede tomar (o ceder) una cierta cantidad de calor (o de trabajo). Esto se expresa matemáticamente en el hecho de que la integral a lo largo de un contorno cerrado de la diferencial exacta dE es igual a cero, mientras que la integral de dQ o de dR, que no son diferenciales exactas, es distinta de cero.

La cantidad de calor, al absorber la cual la temperatura del cuerpo aumenta en una unidad de temperatura (por ejemplo, en un grado), se llama *capacidad calorífica.* Es evidente que la capacidad calorífica de un cuerpo depende de en qué condiciones se produce su calentamiento. De ordinario se distingue entre la capacidad calorífica a volumen constante C_v y la capacidad calorífica a presión constante C_p. Es evidente que

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{13.5}$$

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \tag{13.6}$$

Consideremos ahora aquellos casos en que la fórmula (13.4) para la cantidad de calor es inaplicable, mientras que resulta posible establecer para esta magnitud ciertas desigualdades. Existen procesos en los que el cuerpo no se encuentra en equilibrio térmico, a pesar de que la temperatura (y la presión) es constante en todo él. Tales son, por ejemplo, las reacciones químicas en una mezcla homogénea de substancias que reaccionan entre sí. Debido a la existencia en el propio cuerpo de un proceso irreversible (la reacción química), la entropía del mismo crece también, con independencia del calor absorbido por él, de forma que es posible afirmar la

* En este sentido, los símbolos dR y dQ no son del todo correctos y por ello evitaremos el utilizarlos.

www.FreeLibros.me

validez de la desigualdad

$$\frac{dQ}{dt} < T\frac{dS}{dt}. \tag{13.7}$$

Otro caso en el que se puede escribir una desigualdad análoga lo constituye el de un proceso irreversible en el que el cuerpo pasa de un estado de equilibrio a otro estado también de equilibrio, próximo al de partida, pero de manera que en el curso del proceso el cuerpo no se encuentra en equilibrio *. Entre la cantidad de calor que adquiere el cuerpo durante este proceso δQ y la variación de su entropía δS se tiene la desigualdad

$$\delta Q < T\,\delta S. \tag{13.8}$$

§ 14. La entalpía

Si en un proceso se mantiene constante el volumen del cuerpo, se tiene $dQ = dE$, es decir, la cantidad de calor absorbida por el cuerpo es igual a la variación de su energía. En cambio, si el proceso tiene lugar a presión constante, la cantidad de calor se puede escribir en forma de diferencial

$$dQ = d(E+PV) = dW. \tag{14.1}$$

de una cierta magnitud

$$W = E+PV \tag{14.2}$$

que se llama *entalpía* del cuerpo**. La variación de la entalpía en los procesos que ocurren a presión constante es igual, por consiguiente, a la cantidad de calor absorbida por este cuerpo.

Es fácil determinar a qué es igual la diferencial total de la entalpía. Substituyendo $dE = T\,dS - P\,dV$ en $dW = dE+P\,dV+V\,dP$, se encuentra:

$$dW = T\,dS+V\,dP. \tag{14.3}$$

De aquí resulta que

$$T = \left(\frac{\partial W}{\partial S}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_S. \tag{14.4}$$

* Un ejemplo lo ofrece el llamado proceso Joule-Thomson (véase § 18) con un pequeño cambio de presión.

** Llamada también *función térmica* o *contenido térmico*.

www.FreeLibros.me

Si el cuerpo está aislado térmicamente (recordemos que esto no significa en absoluto que se trate de un cuerpo aislado), se tiene $dQ = 0$, y de (14.1) se deduce que en los procesos que ocurren en un cuerpo térmicamente aislado y a presión constante se tiene

$$W = \text{const}, \tag{14.5}$$

es decir, en ellos se conserva la entalpía.

La capacidad calorífica C_v se puede escribir, basándose en la relación

$$dE = T\,dS - P\,dV,$$

en la forma

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V. \tag{14.6}$$

Para la capacidad calorífica C_p se tiene, análogamente:

$$C_p = \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_P. \tag{14.7}$$

Vemos así, que a presión constante la entalpía posee propiedades análogas a las que tiene la energía a volumen constante.

§ 15. Energía libre y potencial termodinámico

El trabajo realizado sobre un cuerpo en una variación isotérmica, infinitamente pequeña, de su estado se puede escribir en forma de diferencial de una cierta magnitud

$$dR = dE - dQ = dE - T\,dS = d(E - TS)$$

o bien

$$dR = dF \tag{15.1}$$

donde

$$F = E - TS \tag{15.2}$$

es una nueva función del estado del cuerpo llamada *energía libre* del mismo. De esta manera, el trabajo realizado sobre un cuerpo en un proceso isotérmico reversible es igual a la variación de su energía libre.

Determinemos la diferencial de la energía libre.

Substituyendo $dE = T\,dS - P\,dV$ en $dF = dE - T\,dS - S\,dT$, obtendremos:

$$dF = -S\,dT - P\,dV. \tag{15.3}$$

www.FreeLibros.me

De aquí se siguen las igualdades evidentes

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V, \qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T. \tag{15.4}$$

Utilizando la relación $E = F+TS$, se puede expresar la energía en función de la energía libre en la forma

$$E = F-T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}\right)_V. \tag{15.5}$$

Las fórmulas (12.1-2; 14.4; 15.4) demuestran que si se conoce una cualquiera de las magnitudes E, W o F (como función de las dos variables correspondientes) y se forman sus derivadas parciales, es posible determinar todas las demás magnitudes termodinámicas. Por esta causa las magnitudes E, W, F se llaman a veces *potenciales termodinámicos* (por analogía con el potencial mecánico) o funciones características: la energía E respecto de las variables S, V; la entalpía W respecto de S, P; la energía libre F respecto de V, T.

Nos falta todavía un potencial termodinámico relativo a las variables P, T. Para obtenerlo, substituyamos en (15.3) $P\,\mathrm{d}V = \mathrm{d}(PV) - V\,\mathrm{d}P$ y, pasando $\mathrm{d}(PV)$ al primer miembro de la igualdad, obtenemos:

$$\mathrm{d}\Phi = -S\,\mathrm{d}T+V\,\mathrm{d}P, \tag{15.6}$$

donde se ha introducido la nueva magnitud

$$\Phi = E-TS+PV = F+PV = W-TS, \tag{15.7}$$

llamada *potencial termodinámico* (en sentido estricto) *.

De (15.6) se deducen, evidentemente, las igualdades

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P, \qquad V = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T. \tag{15.8}$$

La entalpía se expresa en función de Φ de manera análoga a como E se expresa en función de F:

$$W = \Phi-T\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P. \tag{15.9}$$

* En otros países, las magnitudes F y Φ con frecuencia se llaman también energía libre de Helmholtz y energía libre de Gibbs, respectivamente.

www.FreeLibros.me

Si, además del volumen, existen todavía otros parámetros λ_i que determinan el estado del sistema, la expresión para la diferencial de la energía debe completarse con términos que son proporcionales a las diferenciales $d\lambda_i$:

$$dE = T\,dS - P\,dV + \sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i, \tag{15.10}$$

donde Λ_i son ciertas funciones del estado del cuerpo. Dado que el paso a otros potenciales no afecta a las variables λ_i, es claro que estos mismos términos se añaden a las diferenciales de F, Φ, W:

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \sum_i \Lambda_i\,d\lambda_i,$$

etcétera. Por ello, se pueden obtener las magnitudes Λ_i derivando respecto de λ_i cualquiera de los potenciales (al hacerlo, hay que tener en cuenta cuáles son las otras variables que se consideran constantes en la derivación). Recordando también la fórmula (11.3), se puede escribir la relación análoga

$$\overline{\frac{\partial E(p,q;\lambda)}{\partial\lambda}} = \left(\frac{\partial F}{\partial\lambda}\right)_{T,V} \tag{15.11}$$

que expresa el valor medio de la derivada de la función de Hamilton del cuerpo respecto de uno cualquiera de los parámetros en función de la derivada, respecto del mismo parámetro, de la energía libre (o, análogamente, en función de las derivadas de Φ o W).

Observemos el siguiente hecho. Si los valores de los parámetros λ_i se modifican un poco, también las magnitudes E, F, W, Φ, etc., experimentan pequeñas variaciones. Es evidente que éstas serán todas iguales entre sí si cada una de ellas se considera para valores constantes del correspondiente par de magnitudes:

$$(\delta E)_{S,V} = (\delta F)_{T,V} = (\delta W)_{S,P} = (\delta\Phi)_{T,P}. \tag{15.12}$$

La energía libre y el potencial termodinámico poseen una propiedad muy importante que determina el sentido en que varían en diferentes procesos irreversibles. Partamos de la desigualdad (13.7); substituyendo en ella $\frac{dQ}{dt}$ por (13.3), obtendremos:

$$\frac{dE}{dt} + P\frac{dV}{dt} < T\frac{dS}{dt}. \tag{15.13}$$

Supongamos que el proceso ocurre isotérmicamente y a volumen constante ($T =$ $=$ const, $V =$ const). Esta desigualdad puede entonces escribirse en la forma

www.FreeLibros.me

$$\frac{d(E-TS)}{dt} = \frac{dF}{dt} < 0. \tag{15.14}$$

De esta manera, los procesos irreversibles que ocurren a temperatura y volumen constantes van acompañados de una disminución de la energía libre del cuerpo.

Análogamente, para $P = \text{const}$ y $T = \text{const}$ la desigualdad (15.13) toma la forma

$$\frac{d\Phi}{dt} < 0, \tag{15.15}$$

es decir, los procesos irreversibles que ocurren a presión y a temperatura constantes van acompañados de una disminución del potencial termodinámico *.

De acuerdo con esto, en un estado de equilibrio térmico, la energía libre y el potencial termodinámico de un cuerpo son mínimos — la primera respecto de cualquier variación del estado para T y V constantes, y el segundo, con relación a las variaciones de estado en las que son constantes T y P.

PROBLEMA

¿Cómo es posible calcular la energía cinética media de las partículas de un cuerpo conociendo la fórmula que da su energía libre?

Solución. La función de Hamilton (o el operador de Hamilton en el caso cuántico) se puede escribir en la forma $E(p, q) = U(q)+K(p)$, donde $U(q)$ es la energía potencial de interacción de las partículas del cuerpo, $K(p)$ es su energía cinética. Esta última es función cuadrática de los impulsos, inversamente proporcional a la masa m de las partículas (para un cuerpo constituido por partículas idénticas). Por lo tanto, se puede escribir, considerando m como parámetro:

$$\frac{\partial E(p, q; m)}{\partial m} = -\frac{1}{m}K(p).$$

De esta manera, aplicando la fórmula (15.11) obtenemos la energía cinética media $K = \overline{K(p)}$

$$K = -m\left(\frac{\partial F}{\partial m}\right)_{T,V}.$$

§ 16. Relaciones entre las derivadas de las magnitudes termodinámicas

En la práctica, los pares de variables termodinámicas más empleados y convenientes son el par T, V y el par T, P. Ligada con esto surge la necesidad de transformar las diferentes derivadas de las magnitudes termodinámicas, unas respecto de otras, pasando a nuevas variables, tanto dependientes como independientes.

* Recordemos que en ambos casos se trata de procesos (por ejemplo, reacciones químicas) en los que el cuerpo no se halla en equilibrio, de modo que su estado no viene determinado unívocamente por la temperatura y el volumen (o la presión).

www.FreeLibros.me

Si como variables independientes se utilizan V y T, conviene expresar los resultados de la transformación en función de la presión y de la capacidad calorífica C_v (como funciones de V y T). La ecuación que liga la presión, el volumen y la temperatura se llama *ecuación de estado* del cuerpo en cuestión. De esta manera, las fórmulas de que aquí se trata deben permitir calcular las diferentes derivadas de las magnitudes termodinámicas de acuerdo con la ecuación de estado y la capacidad calorífica C_v.

Análogamente, si se eligen P y T como variables fundamentales, los resultados de la transformación hay que expresarlos en función de V y C_p (como funciones de P y T).

En todo esto no hay que perder de vista que la propia dependencia de C_v respecto de V o de C_p respecto de P (pero no con relación a la temperatura) se puede determinar a partir de la ecuación de estado. En efecto, es fácil ver que la derivada $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T$ puede llevarse a una forma en la que viene determinada por la función $P(V, T)$. Utilizando el hecho de que $S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, se tiene:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = -T\frac{\partial^3 F}{\partial V \partial T^2} = -T\frac{\partial^2}{\partial T^2}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

y, puesto que $\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$, obtenemos la fórmula buscada

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V. \tag{16.1}$$

De manera análoga se encuentra la fórmula

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \tag{16.2}$$

(en la transformación, hay que utilizar las fórmulas (15.8)).

Veamos cómo es posible transformar algunas de las derivadas termodinámicas que se encuentran con mayor frecuencia.

Las derivadas de la entropía respecto del volumen o de la presión pueden calcularse a partir de la ecuación de estado mediante las siguientes fórmulas, que son consecuencia inmediata de las expresiones para las diferenciales de las magnitudes termodinámicas.

Tenemos:

www.FreeLibros.me

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T,$$

o bien

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.3}$$

De manera análoga

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial P}\right)_T,$$

o bien

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16.4}$$

La derivada $\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T$ se calcula partiendo de la igualdad $dE = T\,dS - P\,dV$, lo que da

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$

o bien, substituyendo (16.3):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{16.5}$$

Análogamente se pueden hallar las siguientes fórmulas:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{16.6}$$

$$\left(\frac{\partial W}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \qquad \left(\frac{\partial W}{\partial P}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \tag{16.7}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = C_p - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad \left(\frac{\partial W}{\partial T}\right)_V = C_v + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.8}$$

Indicaremos, finalmente, cómo se puede calcular la capacidad calorífica C_v a partir de la capacidad calorífica C_p y de la ecuación de estado, utilizando como variables fundamentales T, P. Dado que $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, se trata aquí de trans-

www.FreeLibros.me

formar la derivada $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ pasando a otras variables independientes. La manera más fácil de efectuar una transformación de este tipo consiste en utilizar los jacobianos *.

Escribamos:

$$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = T\frac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}$$

$$= T\frac{\dfrac{\partial(S,V)}{\partial(T,P)}}{\dfrac{\partial(T,V)}{\partial(T,P)}} = T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

$$= C_p - T\frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial P}\right)_T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\dfrac{\partial V}{\partial P}\right)_T}.$$

---

* Se llama jacobiano $\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}$ al determinante

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \dfrac{\partial u}{\partial x} & \dfrac{\partial u}{\partial y} \\ \dfrac{\partial v}{\partial x} & \dfrac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} \tag{I}$$

que posee las siguientes propiedades evidentes:

$$\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} \tag{II}$$

$$\frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y. \tag{III}$$

Además, se cumplen las siguientes relaciones:

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(t,s)}\frac{\partial(t,s)}{\partial(x,y)}, \tag{IV}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}\right) = \frac{\partial\left(\dfrac{\mathrm{d}u}{\mathrm{d}t}, v\right)}{\partial(x,y)} + \frac{\partial\left(u, \dfrac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right)}{\partial(x,y)}. \tag{V}$$

www.FreeLibros.me

Substituyendo aquí (16.4), obtenemos la fórmula buscada:

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \tag{16.9}$$

De manera análoga, pasando en $C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ a las variables T, V, se puede obtener la fórmula

$$C_p - C_v = -T\frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}. \tag{16.10}$$

La derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ es siempre negativa —en la expansión isotérmica de un cuerpo, siempre disminuye su presión (en el § 21 se demostrará rigurosamente este hecho). De la fórmula (16.10) se sigue, por lo tanto, que para todos los cuerpos

$$C_p > C_v. \tag{16.11}$$

En la expansión (o compresión) adiabática de un cuerpo se conserva constante su entropía. Por consiguiente, la relación entre la temperatura, el volumen y la presión de un cuerpo en un proceso adiabático viene determinada por las diferentes derivadas tomadas a entropía constante. Deduzcamos las fórmulas que permiten calcular estas derivadas a partir de la ecuación de estado del cuerpo y de su capacidad calorífica.

Para la derivada de la temperatura respecto del volumen se tiene, pasando a las variables independientes V, T:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(V,S)} = \frac{\frac{\partial(T,S)}{\partial(V,T)}}{\frac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

o bien, substituyendo (16.3):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \tag{16.12}$$

www.FreeLibros.me

De manera análoga se encuentra la fórmula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \tag{16.13}$$

Se ve por estas fórmulas que si el coeficiente de dilatación térmica $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ es positivo (negativo), la temperatura del cuerpo disminuye (crece) en una expansión adiabática *.

Calculemos ahora la compresibilidad adiabática del cuerpo, $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$. Escribamos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{\partial(V,S)}{\partial(P,S)} = \frac{\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(V,T)}}{\dfrac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}}\,\frac{\partial(V,T)}{\partial(P,T)} = \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_P}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

o bien

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_v}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{16.14}$$

En virtud de la desigualdad $C_p > C_v$, se sigue de aquí que la compresibilidad adiabática, es, en valor absoluto, siempre menor que la compresibilidad isotérmica.

Utilizando las fórmulas (16.9-10), se pueden obtener, a partir de (16.14), las relaciones

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_p}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2, \tag{16.15}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T - \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^2. \tag{16.16}$$

§ 17. Escala termodinámica de temperaturas

Veamos ahora como es posible construir, por lo menos en principio, una escala termodinámica de temperaturas utilizando para ello un cuerpo arbitrario cuya ecuación de estado no se supone conocida a priori. Con otras palabras, se trata

* En el § 21 se demostrará rigurosamente que siempre es $C_v > 0$ y que, por consiguiente, también $C_p > 0$.

www.FreeLibros.me

de establecer, mediante este cuerpo, la dependencia $T = T(\tau)$ entre la escala absoluta de temperatura T y una escala puramente convencional τ determinada por un « termómetro » graduado arbitrariamente.

Partamos para ello de la siguiente relación (todas las magnitudes se refieren al cuerpo considerado):

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

(hemos utilizado (16.4)). Dado que τ y T están ligadas entre sí de manera biunívoca, es indiferente el que se escriba la derivada para T constante o τ constante. En cuanto a la derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, la escribiremos ahora en la forma

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}.$$

Se tiene entonces:

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau = -T\left(\frac{\partial V}{\mathrm{d}\tau}\right)_P \frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T},$$

o bien

$$\frac{\mathrm{d}\ \ln T}{\mathrm{d}\tau} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P}{\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau}. \tag{17.1}$$

En el segundo miembro de la igualdad aparecen magnitudes que se pueden medir directamente como funciones de la temperatura convencional τ; $\left(\frac{\partial Q}{\partial P}\right)_\tau$ viene determinada por la cantidad de calor que debe comunicarse al cuerpo para que durante la expansión se mantenga constante la temperatura, y la derivada $\left(\frac{\partial V}{\partial \tau}\right)_P$ se determina por el cambio de volumen del cuerpo cuando se le calienta. De esta manera, la fórmula (17.1) resuelve el problema propuesto, permitiendo determinar la dependencia buscada $T = T(\tau)$.

No hay que perder de vista, sin embargo, que la integración de la relación (17.1) determina ln T salvo una constante aditiva. De aquí que la propia temperatura T se determina salvo un factor constante arbitrario. Claro está, así debía ser, ya que la elección de unidades para medir la temperatura absoluta es arbitraria, lo que equivale a la existencia de un factor arbitrario en la relación $T = T(\tau)$.

www.FreeLibros.me

§ 18. Proceso Joule-Thomson

Consideremos el proceso que consiste en que un gas (o un líquido) que se encuentra a una presión P_1 pasa de manera estacionaria a un recipiente en que su presión es P_2. Que el proceso sea estacionario significa que, durante todo él, las presiones P_1 y P_2 se mantienen constantes. Un proceso de este tipo se puede representar esquemáticamente por el paso de un gas a través de un tabique poroso (*a* en la fig. 1), manteniéndose constantes las presiones a uno y otro lado del tabique introduciendo y sacando émbolos, respectivamente. Si las aberturas en el tabique son suficientemente pequeñas, se puede considerar igual a cero la velocidad del flujo macroscópico del gas. Supondremos también que éste se encuentra térmicamente aislado del medio exterior.

El proceso descrito se llama *proceso Joule-Thomson*. Hay que subrayar que este proceso es irreversible, lo que se sigue ya de la mera presencia de un tabique, con pequeñas aberturas, que provoca un gran rozamiento, el cual, a su vez, reduce a cero la velocidad del gas.

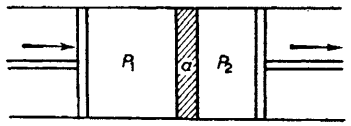


FIG. 1

Supongamos que una cierta cantidad de gas, que ocupa el volumen V_1 a la presión P_1, pasa (manteniéndose térmicamente aislado) a un volumen V_2, a la vez que la presión pasa a ser igual a P_2. La variación de energía $E_2 - E_1$ de este gas será igual al trabajo efectuado sobre él para sacarlo del volumen V_1 (este trabajo es igual a P_1V_1) menos el trabajo realizado por el propio gas para ocupar el volumen V_2 a la presión P_2 (este trabajo es igual a P_2V_2). Tenemos así:

$$E_2 - E_1 = P_1V_1 - P_2V_2$$

es decir,

$$E_1 + P_1V_1 = E_2 + P_2V_2$$

o bien

$$W_1 = W_2. \tag{18.1}$$

Por lo tanto, en el proceso Joule-Thomson se conserva la entalpía del gas.

La variación de temperatura para una pequeña variación de la presión como resultado del proceso Joule-Thomson viene determinada por la derivada $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W$

www.FreeLibros.me

calculada a entalpía constante. Transformemos esta derivada pasando a las variables independientes P, T. Tendremos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{\partial(T,W)}{\partial(P,W)} = \frac{\dfrac{\partial(T,W)}{\partial(P,T)}}{\dfrac{\partial(P,W)}{\partial(P,T)}} = -\frac{\left(\dfrac{\partial W}{\partial P}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial W}{\partial T}\right)_P}$$

de donde se obtiene, mediante las fórmulas (14.7) y (16.7):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right]. \tag{18.2}$$

El cambio de entropía viene determinado por la derivada $(\partial S/\partial P)_W$. De la relación $\mathrm{d}W = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$, escrita en la forma

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}W}{T} - \frac{V}{T}\,\mathrm{d}P,$$

se sigue:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_W = -\frac{V}{T}. \tag{18.3}$$

Esta magnitud es siempre negativa, como debe ser: el paso de un gas a una presión menor en el proceso irreversible de Joule-Thomson va acompañado de un aumento de la entropía.

Unas palabras acerca del proceso que consiste en que un gas, que se encuentra inicialmente en uno de dos recipientes que se comunican, se expande en el segundo; este proceso, claro está, no es estacionario y las presiones en ambos recipientes cambian hasta que se igualan entre sí. En una expansión de este tipo del gas en el vacío, se conserva su energía E. Si, como resultado de la expansión, el volumen total cambia sólo muy poco, la variación de la temperatura se determina por la derivada $\left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_E$. Pasando en esta derivada a las variables independientes V, T, obtenemos la fórmula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{1}{C_v}\left[P - T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{18.4}$$

Para la variación de la entropía se tiene:

www.FreeLibros.me

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{P}{T}. \tag{18.5}$$

Como debía ser, la entropía crece en la expansión, es decir, al aumentar V.

§ 19. Trabajo máximo

Consideremos un sistema, aislado térmicamente, constituido por un cierto número de cuerpos que no se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Durante el proceso en que se establece el equilibrio, el sistema puede efectuar un trabajo (sobre cualesquiera objetos exteriores). Sin embargo, el paso al equilibrio puede efectuarse de maneras diferentes, con lo cual, claro está, serán también diferentes los estados finales de equilibrio del sistema; en particular, serán diferentes su energía y su entropía.

Según esto, el trabajo total que se puede obtener de un sistema que no se encuentra en equilibrio dependerá de la manera cómo se establezca éste, y cabe plantearse la pregunta de cómo debe efectuarse la transición al estado de equilibrio para que el sistema realice el máximo trabajo posible. Nos interesa en este caso precisamente el trabajo que se puede efectuar a expensas del desequilibrio del sistema; esto significa que debemos excluir el que se podría realizar a expensas de una dilatación general del mismo — este trabajo podría efectuarlo también incluso encontrándose en equilibrio. De acuerdo con esto, supondremos que, como resultado del proceso, el volumen total del sistema se mantiene constante (si bien puede variar durante el curso del mismo).

Sea E_0 la energía inicial del sistema y $E(S)$ la energía en el estado de equilibrio como función de la entropía del sistema en este estado. Debido a que el sistema se encuentra térmicamente aislado, el trabajo que realiza es igual, simplemente, a la variación de la energía:

$$|R| = E_0 - E(S).$$

(escribimos $|R|$, ya que, en virtud del convenio que hemos adoptado, es $R < 0$ si el trabajo lo efectúa el propio sistema).

Derivando $|R|$ respecto de la entropía S del estado final, tenemos:

$$\frac{\partial |R|}{\partial S} = -\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = -T,$$

donde T es la temperatura de dicho estado; la derivada se toma para el valor dado del volumen del sistema en el estado final (volumen que coincide con su valor inicial). Vemos, así, que esta derivada es negativa, es decir, $|R|$ disminuye al aumentar S.

www.FreeLibros.me

Pero la entropía de un sistema térmicamente aislado no puede crecer. Por consiguiente, se alcanzará el mayor valor posible de $|R|$ si S se conserva invariable durante todo el proceso.

Llegamos así a la conclusión de que el sistema realiza el máximo trabajo cuando su entropía se mantiene constante, es decir, cuando la transición al estado de equilibrio se efectúa de manera reversible.

Determinemos el trabajo máximo que se puede realizar mediante el intercambio de una pequeña cantidad de energía entre dos cuerpos que se encuentran a diferentes temperaturas T_1 y T_2; sea $T_2 > T_1$. Subrayemos ante todo que si la transferencia de energía tuviera lugar directamente, con el contacto de ambos cuerpos, no se realizaría ningún trabajo en absoluto. El proceso sería irreversible (la entropía de los dos cuerpos aumentaría en $\delta E(1/T_1 - 1/T_2)$, donde δE es la cantidad de energía transferida).

Por ello, para realizar una transferencia reversible de energía y, de acuerdo con esto, obtener el máximo trabajo, es necesario introducir en el sistema un cuerpo auxiliar *(cuerpo agente)*, en el que se efectúe un determinado proceso cíclico reversible. Este proceso debe realizarse de tal manera que los cuerpos entre los que tiene lugar el intercambio directo de energía se encuentren a la misma temperatura. Esto es, el cuerpo agente que se encuentra a la temperatura T_2, se pone en contacto con el cuerpo a temperatura T_2 y recibe de él, isotérmicamente, una determinada energía. Luego, se enfría adiabáticamente hasta la temperatura T_1, cede, a esta temperatura, energía al cuerpo a temperatura T_1 y, finalmente, vuelve adiabáticamente al estado inicial. En las expansiones ligadas con este proceso, el cuerpo agente efectúa un trabajo sobre los objetos exteriores. El proceso cíclico así descrito se llama *ciclo de Carnot.*

Pasando al cálculo del trabajo máximo obtenido, observemos que cabe no considerar el cuerpo agente, ya que, como resultado del proceso, éste vuelve al estado de partida. Supongamos que el segundo cuerpo, el más caliente, pierde una cantidad de energía $-\delta E_2 = -T_2 \delta S_2$ y que el primero recibe con ello la energía $\delta E_1 = T_1 \delta S_1$. Dado que el proceso es reversible, la suma de las entropías de ambos cuerpos se mantiene constante, es decir $\delta S_1 = -\delta S_2$. El trabajo realizado es igual a la disminución de la energía total de ambos cuerpos, es decir,

$$|\delta R|_{\max} = +\delta E_1 - \delta E_2 = +T_1 \delta S_1 - T_2 \delta S_2 = -(T_2 - T_1)\delta S_2,$$

o bien

$$|\delta R|_{\max} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} |\delta E_2|. \tag{19.1}$$

La razón del trabajo efectuado a la cantidad de energía gastada se llama *rendimiento* η. El rendimiento máximo en la transferencia de energía del cuerpo más caliente al menos caliente es igual, de acuerdo con (19.1), a

www.FreeLibros.me

$$\eta_{\text{máx}} = \frac{T_2 - T_1}{T_2}. \tag{19.2}$$

Una magnitud más conveniente es el llamado *coeficiente de utilización n*, definido como igual a la razón del trabajo realizado al trabajo máximo que se podría obtener en las condiciones dadas. Es evidente que

$$n = \frac{\eta}{\eta_{\text{máx}}}. \tag{19.3}$$

§ 20. Trabajo máximo realizado por un cuerpo que se encuentra en un medio exterior

Consideremos ahora la cuestión relativa al trabajo máximo en otra situación. Supongamos que el cuerpo se encuentra en un medio exterior cuya temperatura T_0 y presión P_0 son diferentes de la temperatura T y la presión P del primero. El cuerpo puede realizar un trabajo sobre un cierto objeto que suponemos térmicamente aislado, tanto del medio como del cuerpo dado. El medio, sobre el que se realiza trabajo, junto con el cuerpo y el objeto que se encuentra en él, constituyen un sistema aislado. El primero posee un volumen y una energía tan grandes, que la variación de estas cantidades como resultado de los procesos que ocurren en el cuerpo no conduce a ninguna variación apreciable de la temperatura y de la presión del medio, las cuales, por consiguiente, se pueden considerar constantes.

Si no existiera dicho medio, el trabajo efectuado por el cuerpo sobre el objeto térmicamente aislado, para una variación dada del estado de aquél (es decir, para un estado inicial y un estado final dados), sería una cantidad completamente determinada, igual a la variación de energía del cuerpo. Sin embargo, la existencia de un medio que también participa en el proceso hace que el resultado no sea unívoco y plantea la cuestión de cuál es el trabajo máximo que puede realizar el cuerpo para una variación dada de su estado.

Si en la transición de un estado a otro el cuerpo efectúa un trabajo sobre el objeto exterior, alguna fuente de trabajo externa debe efectuarlo sobre el cuerpo en la transición inversa del segundo estado al primero. A la transición directa que va acompañada de la realización del máximo trabajo $|R|_{\text{máx}}$ por el cuerpo, corresponde la transición inversa cuya realización exige la contribución, por parte de la fuente exterior, del mínimo trabajo $R_{\text{mín}}$. Es evidente que los trabajos $|R|_{\text{máx}}$ y $R_{\text{mín}}$ coinciden, de modo que los problemas de calcularlos son del todo equivalentes, y en lo que sigue consideraremos el trabajo realizado sobre el cuerpo por la fuente de trabajo externa térmicamente aislada.

Durante el proceso, el cuerpo puede intercambiar calor y trabajo con el medio. El trabajo realizado sobre el cuerpo por el medio, debe excluirse, claro está, del trabajo total efectuado sobre el mismo, ya que únicamente nos interesa el trabajo realizado por la fuente exterior dada. De esta manera, la variación total de la energía

www.FreeLibros.me

del cuerpo ΔE en una cierta variación (no necesariamente pequeña) de su estado se compone de tres partes: del trabajo realizado sobre el cuerpo por la fuente exterior R, del trabajo efectuado por el medio y del calor recibido del mismo. Conforme se indicó ya, gracias a que las dimensiones del medio son grandes, se pueden considerar su temperatura y su presión como constantes; por esto el trabajo que realiza sobre el cuerpo es $P_0\Delta V_0$, y la cantidad de calor que cede al mismo es igual a $-T_0\Delta S_0$ (los símbolos con el subíndice cero se refieren al medio, y los que carecen de índice, al cuerpo). Tenemos así:

$$\Delta E = R + P_0\,\Delta V_0 - T_0\,\Delta S_0.$$

Dado que el volumen del medio junto con el cuerpo se conserva constante, se tiene $\Delta V_0 = -\Delta V$. Además, en virtud de la ley de crecimiento de la entropía, tenemos: $\Delta S + \Delta S_0 \geqslant 0$ (la entropía de la fuente de trabajo, térmicamente aislada, no cambia en absoluto), de modo que $\Delta S_0 \geqslant -\Delta S$. Por lo tanto, de $R = \Delta E - P_0\Delta V_0 + T_0\Delta S_0$ obtenemos:

$$R \geqslant \Delta E - T_0\,\Delta S + P_0\,\Delta V. \tag{20.1}$$

El signo de igualdad vale en el caso de un proceso reversible. Llegamos así de nuevo a la conclusión de que la transisión se efectúa con una contribución mínima de trabajo (y, según esto, el proceso inverso supone la máxima producción de trabajo), si se realiza de manera reversible. La cantidad de trabajo mínimo se determina por la fórmula

$$R_{\text{mín}} = \Delta(E - T_0S + P_0V) \tag{20.2}$$

(T_0 y P_0, en tanto que cantidades constantes, pueden sacarse fuera del símbolo Δ), es decir, este trabajo es igual a la variación de la cantidad $E - T_0S + P_0V$. Para el trabajo máximo la fórmula se debe escribir, evidentemente, con signo contrario:

$$|R|_{\text{máx}} = -\Delta(E - T_0S + P_0V) \tag{20.3}$$

ya que los estados inicial y final cambian entre sí sus papeles.

Si durante el proceso el cuerpo se encuentra en cada instante en un estado de equilibrio (pero no, claro está, en equilibrio con el medio), para una variación infinitamente pequeña del estado se puede escribir la fórmula (20.2) de otra manera; substituyendo $dE = T\,dS - P\,dV$ en $dR_{\text{mín}} = dE - T_0\,dS + P_0\,dV$, se encuentra:

$$dR_{\text{mín}} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV. \tag{20.4}$$

Consideremos dos importantes casos particulares. Si el volumen y la temperatura del cuerpo se mantienen constantes, siendo ésta igual a la temperatura del

www.FreeLibros.me

medio, de (20.2) se deduce: $R_{\min} = \Delta(E - TS)$, o bien

$$R_{\min} = \Delta F \tag{20.5}$$

es decir, el trabajo mínimo es igual a la variación de la energía libre del cuerpo. Pero si son constantes la temperatura y la presión del cuerpo, siendo $T = T_0$ y $P = P_0$, se tendrá:

$$R_{\min} = \Delta\Phi \tag{20.6}$$

es decir, el trabajo realizado por la fuente exterior es igual a la variación del potencial termodinámico del cuerpo.

Hay que subrayar que en estos dos casos particulares ha de tratarse de un cuerpo que no se encuentra en equilibrio, de modo que su estado no viene determinado por T y V (o P) solamente; de no ser así, la constancia de estas cantidades significaría que no ocurre ningún proceso en absoluto. Por ejemplo, puede tratarse de una reacción química en una mezcla de substancias que reaccionan entre sí, de un proceso de disolución, etc.

Supongamos ahora que el cuerpo que se encuentra en el medio exterior está abandonado a sí mismo y que sobre él no se efectúa ningún trabajo. En este cuerpo ocurrirán procesos irreversibles espontáneos que lo llevan a un estado de equilibrio. En la desigualdad (20.1) hay que hacer ahora $R = 0$, por lo que se tendrá:

$$\Delta(E - T_0S + P_0V) \leqslant 0. \tag{20.7}$$

Esto significa que, como resultado de los procesos que ocurren en el cuerpo, la magnitud $E - T_0S + P_0V$ decrecerá, de modo que en el equilibrio alcanzará un mínimo.

En particular, en los procesos espontáneos a temperatura $T = T_0$ y presión $P = P_0$ constantes disminuye el potencial termodinámico del cuerpo Φ, y en los procesos en los que son constantes la temperatura $T = T_0$ y el volumen del cuerpo, disminuye su energía libre F. Estos resultados fueron ya obtenidos, desde otro punto de vista, en el § 15. Obsérvese que el razonamiento que hemos desarrollado aquí no supone en realidad que la temperatura y el volumen (o la presión) del cuerpo se mantengan constantes durante todo el proceso: cabe afirmar que el potencial termodinámico (o la energía libre) del cuerpo disminuyen como resultado de cualquier proceso al principio y al final del cual la temperatura y la presión (o el volumen) son las mismas (e iguales a la temperatura y a la presión del medio), incluso si han variado durante el proceso.

Al trabajo mínimo cabe atribuir todavía otro significado termodinámico. Sea S_t la entropía total del cuerpo junto con el medio; si el primero se encuentra en equilibrio con el segundo, S_t es función de su energía total E_t:

www.FreeLibros.me

$$S_t = S_t(E_t).$$

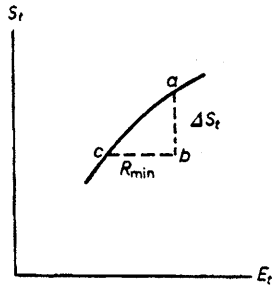


FIG. 2

Supongamos que el cuerpo no se encuentre en equilibrio con el medio; entonces su entropía total (para igual valor de su energía total E_t) diferirá del valor $S_t(E_t)$ en una cierta cantidad $\Delta S_t < 0$. En la figura 2, la línea continua representa la función $S_t(E_t)$ y el segmento vertical *ab*, la cantidad ΔS_t. El segmento horizontal *bc* es el cambio de energía total en la transición reversible del cuerpo desde el estado de equilibrio con el medio al estado que corresponde al punto *b*. Con otras palabras, este segmento representa el trabajo mínimo que debe suministrar una fuente externa para llevar el cuerpo del estado de equilibrio con el medio al estado dado. El estado de equilibrio de que aquí se trata (punto *c* en la fig. 2), no coincide, claro está, con el estado de equilibrio correspondiente al valor dado de E_t (punto *a*).

Dado que el cuerpo constituye de suyo una parte muy pequeña de todo el sistema, los procesos que en él ocurren conducen tan sólo a cambios relativamente insignificantes de la energía y de la entropía totales. Del gráfico de la figura 2 se sigue, por consiguiente, que

$$\Delta S_t = -\frac{\mathrm{d}S_t(E_t)}{\mathrm{d}E_t} R_{\mathrm{mín}},$$

Pero la derivada $\dfrac{\mathrm{d}E_t}{\mathrm{d}S_t}$ es la temperatura de equilibrio del sistema, es decir, la temperatura del medio T_0. Así, pues,

$$\Delta S_t = -\frac{R_{\mathrm{mín}}}{T_0} = -\frac{1}{T_0}(\Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V). \tag{20.8}$$

Esta fórmula determina en cuánto difiere la entropía del sistema aislado (cuerpo + medio) de su máximo valor posible si el cuerpo no se encuentra en equilibrio con el medio; en ella ΔE, ΔS y ΔV son las diferencias entre la energía, la entropía y el volumen del cuerpo y sus valores en el estado de completo equilibrio.

www.FreeLibros.me

§ 21. Desigualdades termodinámicas

Al obtener las condiciones de equilibrio térmico a partir de la condición de máximo de la entropía, hemos considerado hasta aquí únicamente sus derivadas primeras. Al imponer la condición de que se anulen las derivadas respecto de la energía y del volumen, obtuvimos (§§ 9 y 12) como condiciones de equilibrio las condiciones de igualdad de las temperaturas y de las presiones en todas las partes del cuerpo. Sin embargo, la anulación de las derivadas primeras es sólo una condición necesaria de extremo y no garantiza que la entropía posea precisamente un máximo. Como es sabido, hallar condiciones suficientes para la existencia de un máximo exige examinar la diferencial segunda de la función.

Sin embargo, conviene más realizar este estudio partiendo, no directamente de la condición de máximo de la entropía del sistema aislado, sino de otra condición que equivale a ésta *. Separemos del cuerpo considerado una parte pequeña (pero macroscópica). Con relación a esta parte, las demás regiones del cuerpo se pueden considerar como medio exterior. Entonces, conforme vimos en el párrafo anterior, cabe afirmar que en el equilibrio presenta un mínimo la magnitud

$$E - T_0 S + P_0 V$$

donde E, S, V son la energía, la entropía y el volumen de la parte dada del cuerpo, y T_0, P_0, la temperatura y la presión del medio, es decir, de las restantes partes del mismo. T_0 y P_0 son a la vez, evidentemente, la temperatura y la presión de la parte considerada en estado de equilibrio.

De esta manera, en cualquier desviación pequeña del equilibrio, el cambio de la magnitud $E - T_0 S + P_0 V$ debe ser positivo, es decir,

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V > 0. \tag{21.1}$$

Con otras palabras, cabe decir que el trabajo mínimo que hay que gastar para llevar la parte considerada del cuerpo del estado de equilibrio a otro estado cualquiera próximo, debe ser positivo.

En lo que sigue, todos los coeficientes de las variaciones de las magnitudes termodinámicas respecto de sus valores de equilibrio se referirán a sus valores en el estado de equilibrio, aclaración que nos permite prescindir de los subíndices cero.

Desarrollando δE en serie (considerando E como función de S y V), se obtiene, salvo términos de tercer orden:

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2\right).$$

* En cuanto a la dependencia de la entropía con relación a los impulsos del movimiento macroscópico, hemos examinado ya las condiciones que se imponen tanto a las derivadas primeras como a las segundas (§ 10), lo que nos condujo al resultado de que no deben existir movimientos macroscópicos internos en el cuerpo y que la temperatura debe ser positiva.

www.FreeLibros.me

Pero $\frac{\partial E}{\partial S} = T$, $\frac{\partial E}{\partial V} = -P$, de modo que los términos de primer orden son aquí iguales a $T\,\delta S - P\,\delta V$, y substituyendo δE en (21.1) se reducen entre sí. De esta manera obtenemos la condición

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\,\delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 > 0. \tag{21.2}$$

Como es sabido, para que esta desigualdad se cumpla cualesquiera que sean δS y δV es necesario que se cumplan las dos condiciones *:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0 \tag{21.3}$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\right)^2 > 0. \tag{21.4}$$

Para $\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}$ tenemos:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}.$$

Por lo tanto, la condición (21.3) toma la forma $T/C_v > 0$, y dado que $T > 0$, se tiene también

$$C_v > 0, \tag{21.5}$$

es decir, la capacidad calorífica a volumen constante es siempre positiva.

La condición (21.4) se puede escribir en forma de jacobiano

$$\frac{\partial\left[\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V, \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right]}{\partial(S, V)} > 0$$

o bien

$$\frac{\partial(T, P)}{\partial(S, V)} < 0.$$

Pasando a las variables T y V, se tiene:

* El caso particular para el que en (21-4) vale el signo de igualdad, se considerará más adelante, en el § 84.

www.FreeLibros.me

$$\frac{\partial(T,P)}{\partial(S,V)} = \frac{\dfrac{\partial(T,P)}{\partial(T,V)}}{\dfrac{\partial(S,V)}{\partial(T,V)}} = \frac{\left(\dfrac{\partial P}{\partial V}\right)_T}{\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V} = \frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

Dado que $C_v > 0$, esto equivale a la condición

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0, \tag{21.6}$$

es decir, el aumento de volumen a temperatura constante va siempre acompañado de una disminución de la presión.

Las condiciones (21.5) y (21.6) se llaman *desigualdades termodinámicas*. Los estados en los que no se cumplen estas condiciones son inestables y no pueden presentarse en la naturaleza.

En el § 16 se hizo ya notar que, en virtud de la desigualdad (21.6) y de la fórmula (16.9), siempre es $C_p > C_v$. A la vista de (21.5) cabe por ello concluir que siempre es también

$$C_p > 0 \tag{21.7}$$

El carácter positivo de C_v y C_p significa que la energía es una función monótona creciente de la temperatura cuando se mantiene constante el volumen, y que también lo es la entalpía, pero a presión constante. La entropia en cambio,crece de manera monótona con la temperatura, tanto si se mantiene constante el volumen, como si se mantiene constante la presión.

Las condiciones (21.5-6), deducidas para una parte pequeña cualquiera de un cuerpo, valen también, naturalmente, para todo el cuerpo en conjunto, ya que en el equilibrio las temperaturas y las presiones de todas las partes son iguales entre sí. En todo esto se supone que el cuerpo es homogéneo (únicamente este tipo de cuerpos hemos considerado hasta aquí) y hay que subrayar que el que se cumplan las condiciones (21.5-6) está ligado precisamente con la homogeneidad del mismo. Cabe, por ejemplo, considerar un cuerpo cuyas partículas se mantienen juntas debido a la existencia de fuerzas gravitatorias; evidentemente, un tal cuerpo no será homogéneo — la densidad aumentará hacia el centro. Para un cuerpo de esta naturaleza, considerado en conjunto, la capacidad calorífica puede incluso ser menor que cero, es decir, el cuerpo puede calentarse a medida que se disminuye su energía. Obsérvese que esto no contradice el hecho de que la capacidad calorífica es positiva para cada parte pequeña del mismo, ya que la energía total del cuerpo no es, en dichas condiciones, igual a la suma de las energías de sus partes — existe aun la energía adicional de interacción gravitatoria entre estas partes.

Las desigualdades que hemos deducido son condiciones de equilibrio. Sin em-

www.FreeLibros.me

bargo, el que se cumplan no basta todavía para que el equilibrio sea completamente estable.

En efecto, pueden existir estados tales que, en una desviación infinitamente pequeña de los mismos, la entropía disminuya, de forma que, como consecuencia de ello, el cuerpo vuelve al estado inicial, mientras que, para una desviación finita, la entropía puede resultar mayor que en el estado de partida. En una desviación finita de este tipo, el cuerpo no vuelve al estado inicial, sino que, por el contrario, tenderá a pasar a otro estado de equilibrio que corresponde a un máximo de entropía mayor que el máximo de entropía en el estado inicial. De acuerdo con esta posibilidad, entre los estados de equilibrio hay que distinguir los estados *metaestables* y los *estables*. Si el cuerpo se encuentra en un estado metaestable, puede no volver al estado inicial si se le aparta suficientemente de dicho estado. Aunque un estado metaestable es estable dentro de ciertos límites, más tarde o más temprano el cuerpo pasará, de todas formas, de dicho estado a otro que es estable. Este último corresponde al mayor de todos los máximos posibles de la entropía; un cuerpo que se aparta de un tal estado, vuelve al mismo más tarde o más temprano.

§ 22. Principio de Le Chatelier

Consideremos un sistema aislado constituido por un medio y un cuerpo sumergido en el mismo. Sea S la entropía total del sistema e y una magnitud relativa al cuerpo tal que la condición de que S sea máxima respecto de la misma, es decir,

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0$$

significa que el cuerpo se encuentra de suyo en equilibrio, sin que por ello se encuentre necesariamente en equilibrio con el medio. Sea, además, x otra magnitud termodinámica, correspondiente al mismo cuerpo, y tal que, si además de ser $\frac{\partial S}{\partial y} = 0$, se tiene también

$$\frac{\partial S}{\partial x} = 0,$$

esto significa que el cuerpo se encuentra no sólo en equilibrio interno, sino también en equilibrio con el medio.

Introduzcamos las notaciones

$$X = -\frac{\partial S}{\partial x}, \qquad Y = -\frac{\partial S}{\partial y}. \tag{22.1}$$

En el equilibrio termodinámico completo, la entropía S debe ser positiva. Para

www.FreeLibros.me

ello, además de las condiciones

$$X = 0, \qquad Y = 0, \tag{22.2}$$

deben cumplirse también las desigualdades

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > 0 \qquad \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x > 0 \tag{22.3}$$

siendo, además,

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial Y}{\partial y}\right)_x - \left(\frac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2 > 0. \tag{22.4}$$

Supongamos ahora que mediante una pequeña acción exterior se perturba el equilibrio del cuerpo con el medio, de modo que varía un poco la cantidad x y deja de cumplirse la condición $X = 0$; en cuanto a la magnitud y, suponemos que no se ve afectada directamente por la acción considerada. Sea Δx el cambio de la magnitud x; entonces la variación de la cantidad X en el instante en que se aplica la acción exterior será:

$$(\Delta X)_y = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y \Delta x.$$

El cambio de x, manteniendo constante y, conduce, claro está, a que se viole también la condición $Y = 0$, es decir, el equilibrio interior del cuerpo. Una vez se restablezca de nuevo el equilibrio, la cantidad $X \equiv \Delta X$ tomará el valor

$$(\Delta X)_{Y=0} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} \Delta x,$$

donde la derivada se toma para un valor constante, igual a cero, de Y.

Comparemos ambos valores de ΔX. Utilizando las propiedades de los jacobianos, tenemos:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} = \frac{\partial(X, Y)}{\partial(x, Y)} = \frac{\dfrac{\partial(X, Y)}{\partial(x,y)}}{\dfrac{\partial(x, Y)}{\partial(x,y)}} = \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y - \frac{\left(\dfrac{\partial X}{\partial y}\right)_x^2}{\left(\dfrac{\partial Y}{\partial y}\right)_x}.$$

El denominador del segundo término en esta expresión es positivo según la condición (22.3); teniendo en cuenta también la desigualdad (22.4), se encuentra que

www.FreeLibros.me

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_y > \left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_{Y=0} > 0 \tag{22.5}$$

o bien

$$|(\Delta X)_y| > |(\Delta X)_{Y=0}|. \tag{22.6}$$

Las desigualdades (22.5) o (22.6) constituyen el llamado *principio de Le Chatelier.*

Consideremos la variación Δx de la magnitud x como medida de la acción exterior sobre el cuerpo, y ΔX, como medida del cambio de las propiedades del mismo debido a esta acción. La desigualdad (22.6) demuestra que al restablecerse el equilibrio interno de un cuerpo, después de una acción exterior que lo aparta del equilibrio, el valor ΔX disminuye. En consecuencia, el principio de Le Chatelier se puede formular también de la siguiente manera:

Una acción exterior que separe a un cuerpo de su equilibrio, determina en él procesos que tienden a debilitar los efectos de dicha acción.

Aclaremos esto con ejemplos.

Conviene, ante todo, modificar ligeramente la definición de las magnitudes X y Y, utilizando la fórmula (20.8), según la cual la variación de la entropía del sistema medio+cuerpo es igual a $-R_{\text{mín}}/T_0$, donde T_0 es la temperatura del medio y $R_{\text{mín}}$ es el trabajo mínimo necesario para llevarlo del estado de equilibrio con el medio al estado dado. Podemos escribir así:

$$X = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\text{mín}}}{\partial x}, \qquad Y = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\text{mín}}}{\partial y}. \tag{22.7}$$

Para una variación infinitamente pequeña del estado del cuerpo, se tiene (véase (20.4)):

$$\mathrm{d}R_{\text{mín}} = (T-T_0)\,\mathrm{d}S-(P-P_0)\,\mathrm{d}V;$$

aquí y en lo que sigue, todas las magnitudes sin subíndice se refieren al cuerpo, y las que llevan el subíndice 0, al medio.

Sea x la entropía del cuerpo, S. Entonces, $X = \dfrac{T-T_0}{T_0}$. La condición de equilibrio $X = 0$ da $T = T_0$, es decir, la igualdad de las temperaturas del cuerpo y del medio. Las desigualdades (22.5) y (22.6) toman la forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y > \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} > 0 \tag{22.8}$$

$$|(\Delta T)_y| > |(\Delta T)_{Y=0}|. \tag{22.9}$$

www.FreeLibros.me

El sentido de estas desigualdades consiste en lo que sigue. Una variación de la magnitud x — de la entropía del cuerpo — significa que al cuerpo se cede (o que del cuerpo se toma) una cierta cantidad de calor. Como resultado de esto, se rompe el equilibrio del propio cuerpo y, en particular, se modifica su temperatura (en una cantidad $(\Delta T)_y$). El restablecimiento del equilibrio en el cuerpo conduce a que la variación de su temperatura disminuye en valor absoluto (pasa a ser igual a $(\Delta T)_{Y=0}$), es decir, las cosas ocurren como si se debilitara el resultado de la acción que ha apartado al cuerpo del equilibrio. Cabe decir que el calentamiento (enfriamiento) del cuerpo estimula en él procesos que tienden a disminuir (a aumentar) su temperatura.

Supongamos ahora que x es el volumen V del cuerpo. Entonces $X = -\dfrac{P - P_0}{T_0}$ En el equilibrio, es $X = 0$, es decir, $P = P_0$. Las desigualdades (22.5) y (22.6) dan:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_y < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{Y=0} < 0, \tag{22.10}$$

$$|(\Delta P)_y| > |(\Delta P)_{Y=0}|. \tag{22.11}$$

Si el cuerpo se aparta del equilibrio cambiando su volumen (y manteniendo constante la temperatura), cambia, en particular, su presión; el restablecimiento del equilibrio en el mismo conduce a una disminución del valor absoluto del cambio de la presión. Teniendo en cuenta que la disminución del volumen del cuerpo aumenta su presión (y recíprocamente), cabe decir que la disminución (el aumento) del volumen del cuerpo determina en él procesos que tienden a disminuir (a aumentar) su presión.

Más adelante encontraremos varias aplicaciones diferentes de estos resultados (a las disoluciones, a las reacciones químicas, etc.).

Hagamos notar todavía que si en las desigualdades (22.8) se toma para la magnitud y el volumen del cuerpo, tendremos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_y = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_v}, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{Y=0} = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_p},$$

ya que la condición $Y = 0$ significa, en este caso, que $P = P_0$, es decir, la constancia de la presión. De esta manera, obtenemos de nuevo las desigualdades ya conocidas,

$$C_p > C_v > 0.$$

Análogamente, si en (22.10) se toma para y la entropía del cuerpo, la condición $Y = 0$ significará que la temperatura es constante, $T = T_0$, y encontraremos:

www.FreeLibros.me

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S < \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0,$$

resultado éste también conocido.

§ 23. Teorema de Nernst

El hecho de que la capacidad calorífica C_v sea positiva significa que la energía es una función monótona creciente de la temperatura. Recíprocamente, cuando la temperatura disminuye, la energía disminuye a su vez con monotonía y, por consiguiente, cuando la temperatura alcanza su valor más bajo posible, es decir, en el cero absoluto, el cuerpo debe encontrarse en el estado de menor energía posible. Si se considera la energía de un cuerpo como suma de las energías de las partes en las que podemos descomponerlo mentalmente, cabe afirmar que también cada una de estas partes se encontrará en el estado de energía mínima; es claro que al valor mínimo de la suma deben corresponder también valores mínimos de todos sus sumandos.

De esta manera, en el cero absoluto, cualquier parte de un cuerpo debe encontrarse en un determinado estado cuántico — el fundamental. Con otras palabras, los pesos estadísticos de estas partes son iguales a la unidad y, por ello, es también igual a la unidad su producto, es decir, el peso estadístico del estado macroscópico del cuerpo en conjunto. La entropía del cuerpo — que es el logarítmo de su peso estadístico — es igual, en consecuencia, a cero.

Llegamos con esto a la siguiente importante conclusión: la entropía de todo cuerpo tiende a cero a la temperatura del cero absoluto (este el el llamado *teorema de Nernst*) *.

Hay que subrayar que este teorema es una consecuencia de la estadística cuántica, en la que representa un papel esencial el concepto de estados cuánticos discretos. No es posible demostrarlo en la estadística puramente clásica, en la cual la entropía está determinada de manera general tan sólo salvo una constante aditiva arbitraria (véase § 7).

El teorema de Nernst permite llegar a conclusiones acerca del comportamiento de algunas otras magnitudes termodinámicas cuando $T \to 0$.

Así, es fácil ver que, para $T = 0$, tienden a cero las capacidades caloríficas, tanto C_p como también C_v:

$$C_p = C_v = 0 \quad \text{para} \quad T = 0. \tag{23.1}$$

Esto se sigue directamente de la definición de capacidad calorífica, escrita en la

* Para evitar interpretaciones erróneas, subrayaremos que se trata de la tendencia a cero de la temperatura cuando se mantienen invariables todas las demás condiciones — digamos, por ejemplo, a volumen constante o a presión constante —. Pero si, por ejemplo, se hace tender a cero la temperatura de un gas a la vez que se disminuye sin límites su densidad, puede ocurrir que la entropía no tienda a cero.

www.FreeLibros.me

forma

$$C = T\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial \ln T}.$$

Para $T \to 0$ tenemos: $\ln T \to -\infty$, y dado que S tiende a un límite constante (a cero), es claro que esta derivada tiende a cero.

Además, tiende a cero el coeficiente de dilatación térmica

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \quad \text{para} \quad T = 0 \tag{23.2}$$

En efecto, esta derivada es igual a la derivada $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$ (véase (16.4)), que tiende a cero para $T = 0$, ya que $S = 0$ para $T = 0$ y cualquiera que sea la presión.

Análogamente se comprueba que también

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0 \quad \text{para} \quad T = 0. \tag{23.3}$$

De ordinario la entropía tiende a cero, para $T \to 0$, según una ley potencial, es decir, $S = aT^n$, donde a es una función de la presión o del volumen. Es evidente que, en este caso, las capacidades caloríficas y las magnitudes $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$, $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ tienden a cero de acuerdo con la misma ley (y precisamente el mismo n).

Finalmente, puede verse que la diferencia $C_p - C_v$ tiende a cero más rápidamente que las propias capacidades caloríficas, es decir,

$$\frac{C_p - C_v}{C_p} = 0 \quad \text{para} \quad T = 0. \tag{23.4}$$

En efecto, supongamos que, cuando $T \to 0$, la entropía tiende a cero según la ley $S \sim T^n$. De la fórmula (16.9) se deduce que entonces $C_p - C_v \sim T^{2n+1}$, de modo que $(C_p - C_v)/C_p \sim T^{n+1}$ (hay que tener en cuenta que la compresibilidad $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ se mantiene, para $T = 0$, en general, finita y diferente de cero).

Si se conoce la capacidad calorífica de un cuerpo en todo el intervalo de variación de la temperatura, se puede calcular la entropía por integración, y el teorema de Nernst permite fijar el valor de la constante de integración. Así, la dependencia de la entropía con relación a la temperatura, para un valor dado de la presión, se determina mediante la fórmula

www.FreeLibros.me

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT. \tag{23.5}$$

La fórmula análoga para la entalpía se escribe:

$$W = W_0 + \int_0^T C_p\,dT, \tag{23,6}$$

donde W_0 es el valor de la entalpía cuando $T = 0$. Para el potencial termodinámico $\Phi = W - TS$ se tiene, de acuerdo con esto:

$$\Phi = W_0 + \int_0^T C_p\,dT - T\int_0^T \frac{C_p}{T}\,dT. \tag{23.7}$$

§ 24. Dependencia de las magnitudes termodinámicas con relación al número de partículas

Junto con la energía y la entropía, poseen también la propiedad aditiva las magnitudes termodinámicas tales como F, Φ y W (como se sigue inmediatamente de sus definiciones, si se tiene en cuenta que la presión y la temperatura son constantes en un cuerpo que se encuentra en equilibrio). Esta propiedad permite llegar a determinadas conclusiones acerca del carácter de la dependencia de todas estas magnitudes con relación al número de partículas en el cuerpo. Consideraremos aquí un cuerpo constituido por partículas (moléculas) idénticas; todos los resultados se pueden generalizar de manera inmediata a un cuerpo formado por partículas distintas; por ejemplo las mezclas (véase § 86).

El carácter aditivo de una magnitud significa que al variar la cantidad de materia (y con ella también el número de partículas, N) en un cierto número de veces, dicha magnitud cambia precisamente en el mismo factor. Con otras palabras, cabe decir que una magnitud termodinámica aditiva debe ser una función homogénea de grado 1 respecto de las variables aditivas.

Expresemos la energía del cuerpo como función de la entropía y del volumen, y también del número de partículas. Dado que S y V son de suyo aditivas, esta función debe tener la forma

$$E = Nf\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \tag{24.1}$$

que es la forma más general de una función de primer grado de las variables N, S y V.

www.FreeLibros.me

La energía libre es función de N, T y V. Dado que la temperatura es constante en todo el cuerpo y el volumen es aditivo, en virtud de aquellas mismas consideraciones podemos escribir:

$$F = Nf\left(\frac{V}{N}, T\right). \tag{24.2}$$

De manera completamente análoga obtenemos para la entalpía W, expresada como función de N, S y de la presión P:

$$W = Nf\left(\frac{S}{N}, P\right) \tag{24.3}$$

Finalmente, para el potencial termodinámico como función de N, P, T tenemos:

$$\Phi = Nf(P, T). \tag{24.4}$$

En el análisis que precede hemos considerado, en realidad, el número de partículas como un parámetro que para cada cuerpo posee un valor dado constante. Consideraremos ahora formalmente N como una variable independiente más. Entonces, en la expresión de las diferenciales de los potenciales termodinámicos deben añadirse términos proporcionales a dN. Por ejemplo, para la diferencial total de la energía escribiremos:

$$dE = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN \tag{24.5}$$

donde representamos por μ la derivada parcial

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{S,V}. \tag{24.6}$$

La magnitud μ se llama *potencial químico* del cuerpo. Análogamente, tenemos ahora

$$dW = T\,dS + V\,dP + \mu\,dN \tag{24.7}$$

$$dF = -S\,dT - P\,dV + \mu\,dN \tag{24.8}$$

$$d\Phi = -S\,dT + V\,dP + \mu\,dN \tag{24.9}$$

con la misma μ. De estas fórmulas se sigue que

$$\mu = \left(\frac{\partial W}{\partial N}\right)_{S,P} = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N}\right)_{P,T}, \tag{24.10}$$

www.FreeLibros.me

es decir, se puede obtener el potencial químico derivando una cualquiera de las magnitudes E, W, F, Φ respecto del número de partículas, si bien, haciéndolo así, resulta expresado en función de diferentes variables.

Derivando Φ, escrito en la forma (24.4), encontramos que :

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = f(P, T),$$

es decir,

$$\Phi = N\mu \tag{24.11}$$

De esta manera, el potencial químico de un cuerpo (constiuido por partículas idénticas) no es sino su potencial termodinámico referido a una sola molécula. Expresado como función de P y T, el potencial químico no depende de N. Para la diferencial del potencial químico podemos escribir, por lo tanto, sin más, la siguiente expresión:

$$\mathrm{d}\mu = -s\,\mathrm{d}T + v\,\mathrm{d}P, \tag{24.12}$$

donde s y v son la entropía y el volumen referidos a una sola molécula.

Si se considera (como hasta aquí hemos hecho de ordinario) una determinada cantidad de materia, el número de partículas en ella es una cantidad constante dada, mientras que su volumen es una cantidad variable. Separemos ahora dentro del cuerpo un cierto volumen y consideremos la materia encerrada en el mismo; en tal caso, el número de partículas N será una cantidad variable, mientras que el volumen V se mantendrá constante. Por ejemplo, la igualdad (24.8) se reduce entonces a

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T + \mu\,\mathrm{d}N.$$

Las variables independientes son aquí T y N; introduzcamos un potencial termodinámico tal, que la segunda variable independiente sea no N, sino μ. Para ello substituyamos

$$\mu\,\mathrm{d}N = \mathrm{d}(\mu N) - N\,\mathrm{d}\mu$$

y obtendremos:

$$\mathrm{d}(F - \mu N) = -S\,\mathrm{d}T - N\,\mathrm{d}\mu,$$

Pero $\mu N = \Phi$, y $F - \Phi = -PV$. De esta manera, el nuevo potencial termodinámico (que designaremos por Ω) es igual simplemente a

$$\Omega = -PV. \tag{24.13}$$

www.FreeLibros.me

siendo

$$d\Omega = -S\,dT - N\,d\mu. \tag{24.14}$$

El número de partículas se obtiene derivando Ω respecto del potencial químico a temperatura y volumen constantes:

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}. \tag{24.15}$$

De manera análoga a como se demostró la igualdad entre sí de las pequeñas variaciones de E, W, F y Φ (cuando se mantienen constantes los correspondientes pares de magnitudes, véase (15.12)), es fácil probar que la variación $(\delta\Omega)_{T,\mu,V}$, para T, μ, V constantes, posee la misma propiedad. Con otras palabras,

$$(\delta E)_{S,V,N} = (\delta F)_{T,V,N} = (\delta\Phi)_{T,P,N} = (\delta W)_{S,P,N} = (\delta\Omega)_{T,\mu,V}. \tag{24.16}$$

Finalmente, análogamente a como se procedió en los §§ 15 y 20 para la energía libre y el potencial termodinámico, cabe demostrar que el trabajo en un proceso reversible que tiene lugar para T, V y μ constantes es igual a la variación del potencial Ω. En un estado de equilibrio térmico, el potencial Ω posee un valor mínimo respecto de toda variación del estado para T, V, μ constantes.

PROBLEMA

Hallar la expresión de la capacidad calorífica C_v en función de las variables T, μ y V.

Solución. Transformemos la derivada $C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$ pasando a las variables T, V, μ, para lo que escribiremos (considerando siempre constante V):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_N = \frac{\partial(S,N)}{\partial(T,N)} = \frac{\dfrac{\partial(S,N)}{\partial(T,\mu)}}{\dfrac{\partial(T,N)}{\partial(T,\mu)}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\dfrac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}$$

Pero $\left(\dfrac{\partial S}{\partial\mu}\right)_T = -\dfrac{\partial^2\Omega}{\partial T\partial\mu} = \left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu$; por lo tanto

$$C_v = T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_\mu - \frac{\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu^2}{\left(\dfrac{\partial N}{\partial\mu}\right)_T}\right\}.$$

www.FreeLibros.me

§ 25. Equilibrio de un cuerpo en un campo exterior

Consideremos un cuerpo que se encuentra en un campo exterior constante (en el tiempo). Las diferentes partes del primero se encuentran en diferentes condiciones, por lo que el cuerpo no será homogéneo. Una de las condiciones de equilibrio del mismo es, por lo visto antes, la constancia de la temperatura en todo él; la presión, en cambio, será ahora diferente en los diferentes puntos.

Para deducir una segunda condición de equilibrio, separemos del cuerpo dos volúmenes en contacto e impongamos la condición de que sea máxima su entropía $S = S_1 + S_2$, manteniendo constante el estado de las restantes partes del cuerpo. Una de las condiciones necesarias para el máximo es la anulación de la derivada $\dfrac{\partial S}{\partial N_1}$. Dado que el número total de partículas $N_1 + N_2$ en las dos partes dadas del cuerpo se considera constante, tenemos:

$$\frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_1}\frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} = 0.$$

Pero de la igualdad $dE = T\,dS + \mu\,dN$, escrita en la forma

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{\mu}{T}\,dN,$$

se deduce que la derivada $\dfrac{\partial S}{\partial N}$ (para E y T constantes) es igual a $-\mu/T$. Tenemos así: $\mu_1/T_1 = \mu_2/T_2$. Pero en el equilibrio es $T_1 = T_2$, de modo que también $\mu_1 = \mu_2$. Por consiguiente, llegamos al resultado de que en el equilibrio en un campo exterior, además de la constancia de la temperatura, debe cumplirse la condición

$$\mu = \text{const}, \tag{25.1}$$

es decir, los potenciales químicos de todas las partes del cuerpo deben ser iguales entre sí. En todo esto el potencial químico de cada parte es función de su temperatura y de su presión, como también de los parámetros que determinan el campo exterior. Si éste no existe, de la constancia de μ y T se sigue automáticamente que también la presión es constante.

En un campo gravitatorio, la energía potencial u de una molécula es función solamente de las coordenadas x, y, z de su centro de masas (y no depende de la distribución de los átomos en el interior de la misma). En este caso, la variación de las magnitudes termodinámicas del cuerpo se reduce a añadir a su energía la energía potencial de las moléculas en el campo. En particular, el potencial químico (el potencial termodinámico referido a una sola molécula) tomará la forma

$$\mu = \mu_0 + u(x, y, z)$$

www.FreeLibros.me

donde μ_0 (P, T) es el potencial químico en ausencia de campo. De esta manera, la condición de equilibrio en un campo gravitatorio se puede escribir en la forma

$$\mu_0(P, T)+u(x,y,z) = \text{const.} \tag{25.2}$$

En particular, en un campo gravitatorio homogéneo será $u = mgz$ (m es la masa de una molécula, g es la aceleración de la fuerza gravitatoria, z es la coordenada vertical). Derivando la igualdad (25.2) respecto de la coordenada z para temperatura constante, obtendremos

$$v\,dP = -mg\,dz,$$

donde $v = \left(\frac{\partial \mu_0}{\partial P}\right)_T$ es el volumen específico. Para pequeñas variaciones de la presión, v se puede considerar constante. Introduciendo la densidad $\varrho = m/v$ e integrando, se obtiene:

$$P = \text{const}-\varrho gz,$$

esto es, la fórmula ordinaria para la presión hidrostática en un líquido incompresible.

§ 26. Cuerpo en rotación

En un estado de equilibrio térmico, solamente es posible, conforme vimos en el § 10, un movimiento de translación uniforme y una rotación uniforme del cuerpo como un todo. Un movimiento de translación uniforme no exige ningún estudio especial, ya que, de acuerdo con el principio de relatividad de Galileo, no puede manifestarse en las propiedades mecánicas del cuerpo, y, por consiguiente, tampoco en las termodinámicas, y las magnitudes termodinámicas ligadas al mismo cambian tan sólo en el sentido de que a la energía se añade la energía cinética del cuerpo.

Consideremos un cuerpo en rotación uniforme con velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$ en torno de un eje en reposo. Sea $E(p, q)$ la energía del mismo en un sistema de coordenadas inmóvil y $E'(p, q)$ la energía en un sistema de coordenadas que gira junto con el cuerpo. Como es sabido por mecánica, estas magnitudes están ligadas entre sí por la relación

$$E'(p,q) = E(p,q)-\boldsymbol{\Omega}\cdot\mathbf{M}(p,q) \tag{26.1}$$

donde $\mathbf{M}(p, q)$ es el momento cinético del cuerpo *.

* Véase *Mecánica*, § 39. Aunque la demostración dada allí (fórmulas (39.13)) se basaba en la mecánica clásica, sin embargo, en la teoría cuántica las mismas relaciones exactamente son válidas para los operadores de las correspondientes magnitudes. Por consiguiente, todas las relaciones termodinámicas que se deducen a continuación son independientes de cuál sea la mecánica mediante la que se describe el movimiento de las partículas del cuerpo.

www.FreeLibros.me

De esta manera, la energía $E'(p, q)$ depende de la velocidad angular $\boldsymbol{\Omega}$ considerada como parámetro, siendo

$$\frac{\partial E'(p,q)}{\partial \boldsymbol{\Omega}} = -\mathbf{M}(p,q).$$

Promediando esta igualdad según la distribución estadística y utilizando la fórmula (11.3), obtendremos:

$$\left(\frac{\partial E'}{\partial \boldsymbol{\Omega}}\right)_S = -\mathbf{M}, \tag{26.2}$$

donde $E' = \overline{E'(p, q)}$, $\mathbf{M} = \overline{\mathbf{M}(p, q)}$ son los valores medios (termodinámicos) de la energía y del momento cinético del cuerpo.

Basándonos en esta relación, podemos escribir la diferencial de la energía del cuerpo en rotación, para un valor dado del volumen, en la forma

$$\mathrm{d}E' = T\,\mathrm{d}S - \mathbf{M}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{\Omega}. \tag{26.3}$$

Para la energía libre $F' = E' - TS$ (en el sistema de coordenadas en rotación) tendremos, según esto,

$$\mathrm{d}F' = -S\,\mathrm{d}T - \mathbf{M}\cdot\mathrm{d}\boldsymbol{\Omega}. \tag{26.4}$$

Promediando la igualdad (26.1), resulta:

$$E' = E - \mathbf{M}\cdot\boldsymbol{\Omega}. \tag{26.5}$$

Derivando esta igualdad y substituyendo (26.3), se obtiene la diferencial de la energía en el sistema de coordenadas inmóvil:

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S + \boldsymbol{\Omega}\cdot\mathrm{d}\mathbf{M}. \tag{26.6}$$

Para la energía libre $F = E - TS$ tenemos, según esto,

$$\mathrm{d}F = -S\,\mathrm{d}T + \boldsymbol{\Omega}\cdot\mathrm{d}\mathbf{M}. \tag{26.7}$$

Así, pues, en estas relaciones la variable independiente es, no la velocidad angular, sino el momento cinético, de modo que

$$\boldsymbol{\Omega} = \left(\frac{\partial E}{\partial \mathbf{M}}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial \mathbf{M}}\right)_T. \tag{26.8}$$

Como es sabido por mecánica, una rotación uniforme equivale, en cierto sentido,

www.FreeLibros.me

a la aparición de dos campos de fuerza: el campo de las fuerzas centrífugas y el campo de las fuerzas de Coriolis. Las fuerzas centrífugas son proporcionales al tamaño del cuerpo (dependen de las distancias al eje de rotación); las fuerzas de Coriolis, en cambio, no dependen en modo alguno de las dimensiones del cuerpo. Gracias a esta circunstancia, la influencia de estas últimas sobre las propiedades termodinámicas de un cuerpo macroscópico en rotación es del todo despreciable comparada con la influencia de las primeras y, de ordinario, se puede prescindir por completo de ellas *. Así, pues, la condición de equilibrio térmico de un cuerpo en rotación se obtiene, simplemente, substituyendo en (25.2), en vez de u (x, y, z), la energía centrífuga de las partículas:

$$\mu_0(P, T) - \frac{m\Omega^2 r^2}{2} = \text{const} \tag{26.9}$$

donde μ_0 es el potencial químico del cuerpo en reposo, m la masa de una molécula y r la distancia al eje de rotación.

Por la misma razón se puede escribir la energía total E de un cuerpo en rotación como suma de su energía interna (que designaremos aquí por E_{int}) y la energía cinética de rotación:

$$E = E_{\text{int}} + \frac{M^2}{2I} \tag{26.10}$$

donde I es el momento de inercia del cuerpo respecto del eje de rotación. No hay que perder de vista que la rotación, en general, cambia la distribución de las masas en el cuerpo, por lo que el momento de inercia y la energía interna del mismo dependerán, en general, de Ω (o de M). Tan sólo en el caso de una rotación suficientemente lenta, se pueden considerar constantes estas cantidades, es decir, independientes de Ω.

Consideremos un sólido aislado, en rotación uniforme, con una distribución dada de masas en el mismo. Dado que la entropía del cuerpo es función de su energía interna, en este caso será

$$S = S\left(E - \frac{M^2}{2I}\right).$$

Como consecuencia de que el cuerpo se encuentra aislado, su energía y su momento cinético totales se conservan, mientras que la entropía debe poseer un valor máximo posible para los valores dados de M y E. Por lo tanto, llegamos a la conclusión de que la rotación uniforme del cuerpo tiene lugar en torno de un eje respecto del cual el momento de inercia toma un máximo valor posible. Resulta con ello auto-

* Se puede demostrar que en la estadística clásica las fuerzas de Coriolis no influyen en absoluto en las propiedades estadísticas de un cuerpo — véase § 34.

www.FreeLibros.me

máticamente que el eje de rotación es, en cualquier caso, un eje de inercia del cuerpo. Este último hecho, por lo demás, es evidente a priori: si el cuerpo gira en torno de un eje que no es uno de sus ejes de inercia, el eje de rotación, como es sabido por mecánica, se desplazará en el espacio (movimiento de precesión), es decir, la rotación no será uniforme y, por lo tanto, no corresponderá al equilibrio.

§ 27. Relaciones termodinámicas en el dominio relativista

La mecánica relativista conduce a toda una serie de modificaciones en las relaciones termodinámicas ordinarias. Consideraremos aquí aquellas que presentan un mayor interés.

Si el movimiento microscópico de las partículas que constituyen el cuerpo llega a ser relativista, las relaciones termodinámicas generales no cambian, pero la aplicación de la teoría de la relatividad a este caso permite obtener una importante desigualdad entre la presión y la energía del cuerpo:

$$P < \frac{E}{3V} \tag{27.1}$$

donde E es la energía del mismo, incluida la energía en reposo de las partículas que lo constituyen *.

Un interés fundamental lo poseen las modificaciones que introduce la teoría general de la relatividad en las condiciones de equilibrio térmico al tener en cuenta el campo gravitatorio creado por el propio cuerpo. Consideremos un cuerpo macroscópico en reposo; claro está, su campo gravitatorio será constante. En un campo gravitatorio constante hay que distinguir entre la energía E_0 de una parte cualquiera pequeña del mismo, energía que se conserva, y la energía E medida por un observador que se encuentra en el punto dado: estas dos magnitudes están ligadas entre sí por la relación **

$$E_0 = E\sqrt{(-g_{00})},$$

donde g_{00} es la componente temporal del tensor métrico. Pero por el propio sentido de la demostración, desarrollada en el § 9, de la constancia de la temperatura en un cuerpo que se encuentra en equilibrio, es claro que lo que debe ser constante es la cantidad que se obtiene al derivar la entropía respecto de la energía E_0 que se conserva. En cambio, la temperatura T, medida por el observador que se encuentra en un punto dado del espacio, se obtiene derivando la entropía respecto de la energía E y, por consiguiente, esta temperatura será distinta en diferentes puntos del cuerpo.

Para deducir una relación cuantitativa observemos que la entropía, por el propio

* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 35.

** Véase *Teoría clásica de los campos*, § 89 [fórmula (89.9) con $v = 0$ y $E = mc^2$].

www.FreeLibros.me

significado de su definición, depende exclusivamente del estado interno del cuerpo, y, por ello, no varía cuando aparece un campo gravitatorio (en la medida en la que este campo no influye sobre los estados internos de aquél — condición que de hecho siempre se cumple). Por lo tanto, la derivada de la energía E_0, que se conserva, respecto de la entropía será igual a $T\sqrt{-g_{00}}$ y, así, una de las condiciones de equilibrio térmico exige que sea constante en todo el cuerpo la magnitud

$$T\sqrt{(-g_{00})} = \text{const.} \tag{27.2}$$

De manera análoga se modifica la segunda condición de equilibrio — que impone la constancia del potencial químico. Éste se define como derivada de la energía respecto del número de partículas. Dado que, claro está, el campo gravitatorio no modifica dicho número, para el potencial químico, medido en cada punto dado, obtenemos la misma relación que para la temperatura:

$$\mu\sqrt{(-g_{00})} = \text{const.} \tag{27.3}$$

Obsérvese que las relaciones (27.2-3) se pueden escribir en la forma

$$T = \text{const}\frac{dx^0}{ds}, \qquad \mu = \text{const}\frac{dx^0}{ds} \tag{27.4}$$

que permite considerar el cuerpo no sólo en el sistema de referencia en el que se encuentra en reposo, sino también en aquéllos respecto de los cuales se mueve (girando como un todo). En este caso, la derivada dx^0/ds debe tomarse a lo largo de la línea de universo descrita por el punto dado del cuerpo.

En un campo gravitatorio débil (newtoniano) se tiene $g_{00} = -1 - \frac{2\phi}{c^2}$, donde ϕ es el potencial gravitatorio *. Substituyendo esta expresión en (27.2) y extrayendo la raíz cuadrada, encontramos, dentro de la misma aproximación,

$$T = \text{const}\left(1-\frac{\phi}{c^2}\right). \tag{27.5}$$

Teniendo en cuenta que $\phi < 0$, resulta así que, en el equilibrio, la temperatura es mayor en aquellos puntos del cuerpo en los que es mayor $|\phi|$, es decir, en las regiones profundas del mismo. Al pasar al límite de la mecánica no relativista ($c \to \infty$), (27.5) se transforma, como debía, en $T = \text{const}$.

De manera análoga se puede transformar la condición (27.3), teniendo en cuenta, sin embargo, que el potencial químico relativista, en el paso al límite de la mecánica clásica, no se transforma directamente en la expresión ordinaria (no relativista) del potencial químico cuando no existe campo, expresión que designaremos aquí

* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 87.

www.FreeLibros.me

por μ_0, sino en μ_0+mc^2, donde mc^2 es la energía en reposo de una partícula de las que forman el cuerpo. Tenemos por ello:

$$\mu\sqrt{(-g_{00})} \cong (\mu_0+mc^2)\left(1+\frac{\phi}{c^2}\right) \cong \mu_0+mc^2+m\phi,$$

de modo que la condición (27.3) se transforma en

$$\mu_0+m\phi = \text{const},$$

que coincide, como debía ocurrir, con (25.2).

Finalmente, demostraremos una relación útil que es consecuencia directa de las condiciones (27.2) y (27.3). Dividiendo la una por la otra, encontramos que $\mu/T = \text{const}$, de donde se sigue:

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dT}{T}.$$

Por otra parte, de acuerdo con (24.12), para un volumen constante (igual a la unidad) tenemos:

$$dP = S\,dT+N\,d\mu$$

donde S, N son la entropía y el número de partículas por unidad de volumen del cuerpo. Substituyendo aquí $dT = \frac{T}{\mu}\,d\mu$ y observando que $\mu N+ST = \Phi+ST = \varepsilon+P$ (ε es la energía referida a la unidad de volumen), encontramos la relación buscada *:

$$\frac{d\mu}{\mu} = \frac{dP}{\epsilon+P}. \tag{27.6}$$

* En el caso no relativista, esta relación se transforma en una identidad trivial: haciendo $\mu \cong mc^2$, $\epsilon \cong \varrho c^2 \gg P$ (ϱ es la densidad), obtenemos $d\mu = v\,dP$ ($v = m/\varrho$ es el volumen referido a una partícula), como debía ser para $T = \text{const}$.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 3

LA DISTRIBUCIÓN DE GIBBS

§ 28. La distribución de Gibbs

Pasemos ahora al problema, planteado en el capítulo 1, de hallar la función distribución para un cuerpo macroscópico arbitrario que constituye una pequeña parte (un subsistema) de un sistema aislado grande. El método más conveniente y general para abordar la resolución de este problema se basa en la aplicación de la distribución microcanónica a todo el sistema.

Separemos del sistema aislado el cuerpo que nos interesa y consideremos el sistema como constituido por dos partes: una, el cuerpo dado, y, otra, toda la región restante que, respecto del cuerpo, llamaremos *medio*.

La distribución microcanónica (6.6) se escribirá en la forma

$$dw = \text{const}\,\delta(E+E'-E^{(0)})\,d\Gamma d\Gamma' \tag{28.1}$$

donde E, $d\Gamma$ y E', $d\Gamma'$ se refieren, respectivamente, al cuerpo y al medio, y $E^{(0)}$ es el valor dado de la energía del sistema aislado; a este valor debe ser igual la suma $E+E'$ de las energías del cuerpo y del medio.

Nuestro objeto es hallar la probabilidad w_n de un estado de todo el sistema tal que, en él, el cuerpo dado se encuentra en determinado estado cuántico (con energía E_n), es decir, en un estado descrito de manera microscópica. En cambio, no nos interesa en este caso el estado microscópico del medio, es decir, consideraremos que el medio se encuentra en cierto estado descrito macroscópicamente. Sea $\Delta\Gamma'$ el peso estadístico del estado macroscópico del medio; designemos también por $\Delta E'$ el intervalo de valores de la energía del mismo que corresponde al intervalo $\Delta\Gamma'$ de estados cuánticos en el sentido indicado en el § 7.

Hallaremos la probabilidad buscada w_n substituyendo en (28.1) $d\Gamma$ por la unidad, haciendo $E = E_n$ e integrando respecto de Γ':

$$w_n = \text{const} \int \delta(E_n+E'-E^{(0)})\,d\Gamma'.$$

www.FreeLibros.me

Sea $\Gamma'(E')$ el número total de estados cuánticos del medio con una energía menor o igual a E'. Dado que el integrando depende sólo de E', cabe pasar a la integración respecto de E', escribiendo:

$$d\Gamma' = \frac{d\Gamma'(E')}{dE'} dE'.$$

Substituyamos la derivada $\frac{d\Gamma'}{dE'}$ (cf. § 7) por la relación

$$\frac{d\Gamma'}{dE'} = \frac{e^{S'(E')}}{\Delta E'},$$

donde $S'(E')$ es la entropía del medio como función de su energía (también $\Delta E'$ es, naturalmente, función de E'). De esta manera,

$$w_n = \text{const} \int \frac{e^{S'}}{\Delta E'} \delta(E' + E_n - E^{(0)})\, dE'.$$

Gracias a la presencia de la función δ, la integración se reduce a substituir E' por $E^{(0)} - E_n$, y obtenemos:

$$w_n = \text{const} \left(\frac{e^{S'}}{\Delta E'} \right)_{E' = E^{(0)} - E_n}. \tag{28.2}$$

Tengamos en cuenta ahora que, como consecuencia de que el cuerpo es pequeño, su energía E_n es pequeña compara con $E^{(0)}$. La cantidad $\Delta E'$ varía relativamente muy poco cuando el cambio de E' es insignificante; por ello, en la misma se puede hacer, simplemente, $E' = E^{(0)}$, con lo cual se transforma en una constante independiente de E_n. En cambio, en el factor exponencial $e^{S'}$ hay que desarrollar $S'(E^{(0)} - E_n)$ en potencias de E_n, conservando también el término lineal:

$$S'(E^{(0)} - E_n) = S'(E^{(0)}) - E_n \frac{dS'(E^{(0)})}{dE^{(0)}}.$$

Pero la derivada de la entropía S' respecto de la energía no es sino el valor $1/T$, donde T es la temperatura del sistema (la temperatura del cuerpo y del medio es la misma, ya que se supone que el sistema se encuentra en equilibrio). De esta manera, obtenemos finalmente para w_n la siguiente expresión:

$$w_n = Ae^{-E_n/T} \tag{28.3}$$

donde A es una constante de normalización independiente de E_n. Esta es una de

www.FreeLibros.me

las fórmulas más importantes de la estadística; ella determina la distribución estadística de un cuerpo macroscópico cualquiera que es una parte relativamente pequeña de un gran sistema aislado. La distribución (28.3) se llama *distribución de Gibbs* o *distribución canónica* (fue descubierta por Gibbs, para la estadística clásica, en 1901).

La constante de normalización A se determina por la condición $\Sigma w_n = 1$, de donde

$$\frac{1}{A} = \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{28.4}$$

El valor medio de cualquier magnitud física f propia del cuerpo en cuestión puede calcularse mediante la distribución de Gibbs de acuerdo con la fórmula

$$f = \Sigma w_n f_{nn} = \frac{\sum_n f_{nn} e^{-E_n/T}}{\sum_n e^{-E_n/T}}. \tag{28.5}$$

En la estadística clásica, para la función distribución en el espacio de las fases se obtiene una expresión que corresponde exactamente a la fórmula (28.3):

$$\varrho(p, q) = Ae^{-E(p,q)/T}, \tag{28.6}$$

donde $E(p, q)$ es la energía del cuerpo como función de sus coordenadas e impulsos *. La constante de normalización A se determina por la condición

$$\int \varrho \, dpdq = A \int e^{-E(p,q)/T} \, dpdq = 1. \tag{28.7}$$

Con frecuencia, en la práctica hay que considerar casos en que no todo el movimiento microscópico de las partículas es cuasiclásico, sino solamente el movimiento que corresponde a una parte de los grados de libertad, mientras que respecto de los demás grados el movimiento es un movimiento cuántico (así, por ejemplo, puede ser cuasiclásico el movimiento de translación de las moléculas para un carácter cuántico del movimiento intramolecular de los átomos). En tal caso, los niveles de energía del cuerpo se pueden escribir en forma de funciones de las coordenadas e impulsos «cuasiclásicos»: $E_n = E_n(p, q)$, donde n designa el conjunto de números cuánticos que determinan la «parte cuántica» del movimiento, respecto de la cual los valores p y q representan el papel de parámetros. La fórmula de la distribución de Gibbs se escribe entonces en la forma

* Para evitar interpretaciones erróneas, recordaremos una vez más que w_n (o ϱ) son funciones monótonas de la energía y no pueden en modo alguno presentar un máximo para $E = \bar{E}$. En $E = \bar{E}$ presenta un máximo acentuado la función de distribución en energía, que se obtiene multiplicando w_n por $\frac{d\Gamma(E)}{dE}$.

www.FreeLibros.me

$$dw_n(p, q) = Ae^{-E_n(p,q)/T}\, dp_{cl} dq_{cl} \tag{28.8}$$

donde $dp_{cl}dq_{cl}$ es el producto de las diferenciales de las coordenadas y de los impulsos « cuasiclásicos ».

Finalmente, hay que hacer la siguiente observación acerca del conjunto de problemas para cuya resolución puede aplicarse la distribución de Gibbs. De ésta hemos hablado siempre como de la distribución estadística para un subsistema, que es lo que realmente es. Sin embargo, es muy importante el hecho de que esta misma distribución puede, con buenos resultados, aplicarse también a la determinación de las propiedades fundamentales estadísticas de los cuerpos aislados. En efecto, propiedades de un cuerpo tales como los valores de sus magnitudes termodinámicas, o las distribuciones de probabilidades para las coordenadas y velocidades de sus partículas individuales, no dependen, evidentemente, del hecho de que consideremos el cuerpo como aislado o como colocado en un termostato imaginario (§ 7). En este último caso, sin embargo, el cuerpo pasa a ser un « subsistema », y la distribución de Gibbs es aplicable al mismo literalmente. En realidad, al aplicar la distribución de Gibbs, la diferencia entre un cuerpo aislado y un cuerpo no aislado se manifiesta tan sólo cuando se estudia el problema, relativamente poco interesante, que plantean las fluctuaciones de la energía total del cuerpo. Para la fluctuación media de esta magnitud, la distribución de Gibbs da un valor diferente de cero, lo que para un cuerpo que se encuentra en un medio tiene un sentido real, mientras que para un cuerpo aislado este resultado es completamente ficticio, ya que la energía de un tal cuerpo es, por definición, constante, y no fluctúa.

La posibilidad de aplicar (en el sentido indicado) la distribución de Gibbs a los cuerpos aislados puede verse también teniendo en cuenta que, en esencia, difiere muy poco de la distribución microcanónica (a la vez que es incomparablemente más cómoda para efectuar los cálculos concretos). En efecto, la distribución microcanónica equivale, más o menos, a atribuir la misma probabilidad a todos los microestados del cuerpo que corresponden al valor dado de la energía. La distribución canónica, en cambio, está como « difuminada » en un cierto intervalo de valores de la energía, cuya amplitud (que es del orden de magnitud de la fluctuación media de la energía), sin embargo, es del todo despreciable para un cuerpo macroscópico.

§ 29. Distribución de Maxwell

La energía $E(p, q)$ en la fórmula de la distribución de Gibbs de la estadística clásica puede representarse siempre como suma de dos partes — la energía cinética y la energía potencial. De ellas, la primera es una función cuadrática de los impulsos de los átomos * y la segunda es una función de sus coordenadas cuya forma depende de la ley de interacción de las partículas dentro del cuerpo (y del campo exterior,

* Se supone que las coordenadas utilizadas son cartesianas.

www.FreeLibros.me

si existe). Si las energías cinética y potencial se representan por $K(p)$ y $U(q)$, respectivamente, se tendrá $E(p, q) = K(p)+U(q)$, y la probabilidad $dw = \varrho(p, q)\, dpdq$ se escribirá en la forma

$$dw = Ae^{-\frac{U(q)}{T} - \frac{K(p)}{T}}\, dp\, dq,$$

es decir, se descompone en el producto de dos factores, uno de los cuales depende solamente de las coordenadas, y el otro, solamente de los impulsos. Esto significa que las probabilidades para los impulsos (o las velocidades) y para las coordenadas son independientes entre sí, en el sentido de que el imponer determinados valores a los impulsos no tiene ninguna influencia sobre las probabilidades de unos u otros valores de las coordenadas, y recíprocamente. De esta manera, la probabilidad de los diferentes valores de los impulsos se puede escribir en la forma

$$dw_p = ae^{-K(p)/T}\, dp \tag{29.1}$$

y la distribución de probabilidad para las coordenadas,

$$dw_q = be^{-U(q)/T}\, dq. \tag{29.2}$$

Dado que la suma de las probabilidades de todos los valores posibles de los impulsos (y lo mismo vale para las coordenadas) debe ser igual a la unidad, cada una de las probabilidades dw_p y dw_q debe estar normalizada, es decir, sus integrales para todos los valores posibles de los impulsos o de las coordenadas del cuerpo dado deben ser iguales a la unidad. Estas condiciones permiten determinar las constantes a y b en (29.1) y (29.2).

Pasemos al estudio de la distribución de probabilidades para los impulsos, subrayando una vez más el hecho, muy importante, de que en la estadística clásica dicha distribución no depende en modo alguno de la interacción mutua de las partículas del sistema o del tipo de campo exterior y, por consiguiente, la distribución puede expresarse en una forma útil para cuerpos cualesquiera *.

La energía cinética de todo el cuerpo es igual a la suma de las energías cinéticas de cada uno de los átomos que se encuentran en él, y la probabilidad se descompone otra vez en un producto de factores, cada uno de los cuales depende de los impulsos de uno solo de estos átomos. Esto significa nuevamente que las probabilidades de los impulsos de los diferentes átomos son independientes entre sí, es decir, el impulso de uno de ellos no afecta en modo alguno a la probabilidad de los impulsos de todos los demás. Por ello cabe escribir la distribución de probabilidades para los impulsos de cada átomo por separado.

Para un átomo de masa m la energía cinética es igual a

* Esta afirmación no es del todo correcta, hablando en general, en la estadística cuántica.

www.FreeLibros.me

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

donde p_x, p_y, p_z son las componentes cartesianas de su impulso, y la distribución de probabilidades tiene la forma

$$\mathrm{d}w_{\mathbf{p}} = ae^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z.$$

La constante a se determina por la condición de normalización. Mediante la conocida fórmula

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,\mathrm{d}x = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

encontramos:

$$a\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int\!\!\int e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\,\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y\mathrm{d}p_z = a\Big(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2/2mT}\,\mathrm{d}p\Big)^3$$
$$= a(2\pi mT)^{3/2} = 1.$$

De aquí se sigue $a = (2\pi mT)^{-3/2}$ y obtenemos finalmente la distribución de probabilidades para los impulsos en la forma

$$\mathrm{d}w_{\mathbf{p}} = \frac{1}{(2\pi mT)^{3/2}} e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mT}\,\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z. \tag{29.3}$$

Pasando de los impulsos a las velocidades ($\mathbf{p} = m\mathbf{v}$), se puede escribir la distribución análoga para las velocidades:

$$\mathrm{d}w_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2T}\,\mathrm{d}v_x\,\mathrm{d}v_y\,\mathrm{d}v_z. \tag{29.4}$$

Esta es la llamada *distribución de Maxwell* (1860). Observemos que, de nuevo, se descompone en el producto de tres factores independientes:

$$\mathrm{d}w_{v_x} = \sqrt{\frac{m}{2\pi T}} e^{-mv_x^2/2T}\,\mathrm{d}v_x, \ldots \tag{29.5}$$

cada uno de los cuales determina la distribución de probabilidades para cada una de las componentes de la velocidad.

Si el cuerpo está constituido por moléculas (por ejemplo, un gas poliatómico), junto con la distribución de Maxwell para los átomos individuales se tiene la misma

www.FreeLibros.me

distribución para el movimiento de translación de las moléculas como un todo. En efecto, de la energía cinética de una molécula se puede separar, como sumando, la energía del movimiento de translación, con lo cual la distribución buscada aparece en la forma de la expresión (29.4), en la que hay que entender por m la masa total de la molécula, y por v_x, v_y, v_z las componentes de la velocidad de su centro de masas. Subrayaremos que la distribución de Maxwell que corresponde al movimiento de translación de las moléculas, puede valer con toda independencia del carácter del movimiento intramolecular de los átomos (y de la rotación de la molécula), incluso también en el caso en el que este último debe describirse cuánticamente *.

La expresión (29.4) está escrita en coordenadas cartesianas en el « espacio de las velocidades ». Si pasamos de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas, se obtiene:

$$\mathrm{d}w_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \operatorname{sen}\theta \, \mathrm{d}\theta \, \mathrm{d}\phi \, \mathrm{d}v, \tag{29.6}$$

donde v es el módulo de la velocidad y θ y ϕ son el ángulo polar y el acimut que definen la dirección y sentido de la misma. Integrando respecto de los ángulos, se encuentra la distribución de las probabilidades para el valor absoluto de la velocidad:

$$\mathrm{d}w_v = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^2 \, \mathrm{d}v. \tag{29.7}$$

A veces resulta conveniente utilizar coordenadas cilíndricas en el espacio de las velocidades. Entonces

$$\mathrm{d}w_{\mathbf{v}} = \left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m(v_z^2+v_r^2)/2T} v_r \, \mathrm{d}v_r \, \mathrm{d}v_z \, \mathrm{d}\phi \tag{29.8}$$

donde v_z es la componente z de la velocidad, v_r es la componente perpendicular al eje z y ϕ el ángulo que determina la dirección y sentido de esta última.

Calculemos el valor medio de la energía cinética de un átomo. De acuerdo con la definición de valores medios y utilizando (29.5), encontramos para una componente cartesiana cualquiera de la velocidad

$$\overline{v_x^2} = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi T}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-mv_x^2/2T} \, \mathrm{d}v_x = \frac{T}{m}; \tag{29.9}$$

* La distribución de Maxwell vale también, evidentemente, para el llamado movimiento browniano de partículas en suspensión en un líquido.

www.FreeLibros.me

Por ello,* el valor medio de la energía cinética de un átomo es igual a $\frac{3T}{2}$ (es decir, $\frac{3kT}{2}$ si la temperatura se mide en grados). Podemos decir, por consiguiente, que la energía cinética media de todas las partículas de un cuerpo es siempre igual a $\frac{3NT}{2}$ en la estadística clásica, donde N es el número total de átomos.

PROBLEMAS

1. Hallar el valor medio de la potencia n-ésima del módulo de la velocidad.
Solución. Utilizando (29.7), encontramos:

$$\overline{v^n} = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv^2/2T}\, v^{n+2}\, dv = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{n/2}\Gamma\left(\frac{n+3}{2}\right).$$

* Con carácter informativo, damos los valores de las integrales de la forma

$$I_n = \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n\, dx.$$

que se encuentran frecuentemente en las aplicaciones de la distribución de Maxwell. La substitución $ax^2 = y$ da:

$$I_n = \tfrac{1}{2}\alpha^{-(n+1)/2}\int_0^\infty e^{-y} y^{(n-1)/2}\, dy = \tfrac{1}{2}\alpha^{-(n+1)/2}\Gamma\left(\frac{n+1}{2}\right)$$

donde $\Gamma(x)$ es la función gamma. En particular, si $n = 2r$, $r > 0$, es

$$I_{2r} = \frac{(2r-1)!!}{2^{r+1}}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^{2r+1}}}$$

donde $(2r-1)!! = 1.3.5 \ldots (2r-1)$. Si $r = 0$, se tiene

$$I_0 = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

En cambio, si $n = 2r+1$, es

$$I_{2r+1} = \frac{r!}{2\alpha^{r+1}}.$$

La misma integral entre los límites $-\infty$ y $+\infty$ es igual a cero en el último caso, y en los dos primeros es igual al doble de la integral entre 0 e ∞.

www.FreeLibros.me

En particular, si n es un número par ($n = 2r$), es

$$\overline{v^{2r}} = \left(\frac{T}{m}\right)^r (2r+1)!!.$$

Si, en cambio, $n = 2r+1$, resulta

$$\overline{v^{2r+1}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2T}{m}\right)^{(2r+1)/2} (r+1)!.$$

2. Hallar el valor medio del cuadrado de la fluctuación de la velocidad.
Solución. Tenemos:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \overline{(v-\bar{v})^2} = \overline{v^2} - \bar{v}^2.$$

Utilizando los resultados del problema 1 para $n = 1$ y $n = 2$, encontramos:

$$\overline{(\Delta v)^2} = \frac{T}{m}\left(3 - \frac{8}{\pi}\right).$$

3. Hallar la energía media, el valor medio del cuadrado de la energía y el valor medio del cuadrado de la fluctuación de la energía cinética de un átomo.
Solución. Utilizando los resultados del problema 1, encontramos:

$$\bar{\epsilon} = \frac{m}{2}\overline{v^2} = \frac{3T}{2}, \quad \overline{\epsilon^2} = \frac{m^2}{4}\overline{v^4} = \frac{15}{4}T^2$$

$$\overline{(\Delta\epsilon)^2} = \overline{\epsilon^2} - \bar{\epsilon}^2 = \frac{3}{2}T^2.$$

4. Hallar la distribución de probabilidades para la energía cinética de un átomo.
Solución.

$$dw_\epsilon = \frac{2}{\sqrt{\pi T^3}} e^{-\epsilon/T}\sqrt{\epsilon}\, d\epsilon.$$

5. Hallar la distribución de probabilidades para las velocidades angulares de rotación de las moléculas.
Solución. Por las mismas razones que en el caso del movimiento de translación, podemos escribir (en la estadística clásica) la distribución de velocidades para la rotación de cada molécula por separado. La energía cinética de rotación de una molécula, considerada como un sólido (lo que es posible en virtud de que las oscilaciones intramoleculares de los átomos son pequeñas), es igual a

$$\epsilon_{rot} = \tfrac{1}{2}(I_1\Omega_1^2 + I_2\Omega_2^2 + I_3\Omega_3^2) = \frac{1}{2}\left(\frac{M_1^2}{I_1} + \frac{M_2^2}{I_2} + \frac{M_3^2}{I_3}\right)$$

donde I_1, I_2, I_3 son los momentos principales de inercia, Ω_1, Ω_2, Ω_3 las proyecciones de la velocidad

www.FreeLibros.me

angular sobre los ejes principales de inercia, y

$$M_1 = I_1\Omega_1, \quad M_2 = I_2\Omega_2, \quad M_3 = I_3\Omega_3$$

son las componentes del momento cinético, que representan el papel de impulsos generalizados con relación a las velocidades Ω_1, Ω_2, Ω_3. La distribución de probabilidades normalizada para las componentes del momento cinético es

$$dw_M = (2\pi T)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{-1/2}e^{-\frac{1}{2T}\left(\frac{M_1^2}{I_1}+\frac{M_2^2}{I_2}+\frac{M_3^2}{I_3}\right)}\,dM_1\,dM_2\,dM_3$$

y para las velocidades angulares

$$dw_\Omega = (2\pi T)^{-3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2}e^{-\frac{1}{2T}(I_1\Omega_1^2+I_2\Omega_2^2+I_3\Omega_3^2)}\,d\Omega_1\,d\Omega_2\,d\Omega_3.$$

6. Hallar los valores medios de los cuadrados de los módulos de la velocidad angular y del momento cinético de rotación de una molécula.

Solución. Mediante las distribuciones halladas obtenemos:

$$\overline{\Omega^2} = T\left(\frac{1}{I_1}+\frac{1}{I_2}+\frac{1}{I_3}\right), \qquad \overline{M^2} = T(I_1+I_2+I_3).$$

§ 30. Distribución de probabilidades para un oscilador

Consideremos un cuerpo cuyos átomos efectúan pequeñas oscilaciones respecto de ciertas posiciones de equilibrio. Puede tratarse de las vibraciones de los átomos de un cristal o de las vibraciones de los átomos en las moléculas de un gas (en este último caso, el movimiento de la molécula como un todo no influye en las vibraciones de sus átomos y no se refleja en los resultados).

Como es sabido por mecánica, la función de Hamilton (la energía) de un sistema constituido por un número arbitrario de partículas que efectúan pequeñas vibraciones, se puede representar en forma de suma

$$E(p, q) = \tfrac{1}{2}\sum_\alpha (p_\alpha^2+q_\alpha^2\omega_\alpha^2)$$

donde q_α son las llamadas coordenadas normales de las vibraciones (en los puntos de equilibrio se tiene $q_\alpha = 0$), $p_\alpha = \dot{q}_\alpha$ son los correspondientes impulsos generalizados y ω_α las frecuencias de las vibraciones. Con otras palabras, $E(p, q)$ se descompone en suma de términos independientes, cada uno de los cuales corresponde a una vibración normal (o, como suele decirse, a un « oscilador »). En la mecánica cuántica ocurre lo mismo para el operador de Hamilton del sistema, de modo que cada oscilador se cuantifica independientemente y los niveles de energía del sistema son sumas de la forma

www.FreeLibros.me

$$\sum_{\alpha} \hbar\omega_{\alpha}(n_{\alpha}+\tfrac{1}{2}).$$

(n_{α} son números enteros).

Debido a estas circunstancias, la distribución de Gibbs para el sistema en conjunto se descompone en un producto de factores independientes, cada uno de los cuales determina la distribución estadística para un oscilador individual. Sobre esta base, consideraremos en lo que sigue un sólo oscilador.

Determienemos la distribución de probabilidades para la coordenada q de un oscilador * (en lo que sigue prescindimos del subíndice α, que indica el número del oscilador). En la estadística clásica este problema se resolvería de una manera muy simple: dado que la energía potencial del oscilador es $^1/_2\omega^2q^2$, la distribución de probabilidades viene dada por la fórmula

$$dw_q = Ae^{-\omega^2q^2/2T}\,dq,$$

o bien, determinando A a partir de la condición de normalización:

$$dw_q = \frac{\omega}{\sqrt{2\pi T}}e^{-\omega^2q^2/2T}\,dq. \tag{30.1}$$

(la integración respecto de q puede efectuarse entre $-\infty$ y $+\infty$ gracias a la rápida convergencia de la integral).

Pasemos a la resolución del problema planteado en el caso cuántico. Sean $\psi_n(q)$ las funciones de onda de los estados estacionarios de un oscilador correspondientes a los niveles de energía

$$\epsilon_n = \hbar\omega(n+\tfrac{1}{2}).$$

Si el oscilador se encuentra en el n-ésimo estado, la distribución de probabilidades para su coordenada se determina en mecánica cuántica por el cuadrado ψ_n^2 (en el presente caso, las funciones ψ_n son reales, y por ello hemos escrito simplemente ψ_n^2 en vez del cuadrado del módulo $|\psi_n|^2$). La distribución estadística de probabilidades buscada se obtiene si se multiplica ψ_n^2 por la probabilidad w_n de encontrar el oscilador en el n-ésimo estado y se suma luego con relación a todos los estados posibles.

Según la distribución de Gibbs, w_n es de la forma

$$w_n = ae^{-\epsilon_n/T}$$

donde a es una constante. De esta manera, obtenemos la fórmula:

---

* La coordenada normal q tiene la dimensión $\text{cm}\cdot\text{g}^{1/2}$.

www.FreeLibros.me

$$dw_q = a\,dq \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/T}\psi_n^2 \tag{30.2}$$

que, por supuesto, concuerda del todo con la fórmula general (5.8).

Para calcular la suma que aquí aparece cabe aplicar el siguiente método. Introduzcamos la notación $dw_q = \varrho_q\,dq$ y formemos la derivada

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = 2a\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\epsilon_n/T}\psi_n\frac{d\psi_n}{dq}.$$

Introduciendo el operador de impulso $\hat{p} = -i\hbar\,d/dq$ y recordando que el impulso de un oscilador posee elementos de matriz distintos de cero tan sólo para las transiciones con $n \to n \pm 1$ *, escribiremos:

$$\frac{d\psi_n}{dq} = \frac{i}{\hbar}\hat{p}\psi_n = \frac{i}{\hbar}(p_{n-1,n}\,\psi_{n-1}+p_{n+1,n}\,\psi_{n+1}) = \frac{\omega}{\hbar}(q_{n-1,n}\,\psi_{n-1}-q_{n+1,n}\,\psi_{n+1}).$$

Hemos utilizado las relaciones

$$p_{n-1,n} = -i\omega q_{n-1,n}, \qquad p_{n+1,n} = i\omega q_{n+1,n}$$

entre los elementos de matriz del impulso y de la coordenada. Tenemos así:

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = \frac{2a\omega}{\hbar}\left\{\sum_{n=0}^{\infty} q_{n-1,n}\,\psi_n\,\psi_{n-1}e^{-\epsilon_n/T} - \sum_{n=0}^{\infty} q_{n+1,n}\,\psi_n\,\psi_{n+1}e^{-\epsilon_n/T}\right\}.$$

En la primera suma cambiemos el índice de sumación ($n \to n+1$) y, teniendo en cuenta las relaciones

$$\epsilon_{n+1} = \epsilon_n+\hbar\omega, \qquad q_{n+1,n} = q_{n,n+1}, \qquad q_{-1,0} = 0$$

encontraremos:

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = -\frac{2a\omega}{\hbar}(1-e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\epsilon_n/T}.$$

De manera por completo análoga se llega a la igualdad

$$q\varrho_q = a(1+e^{-\hbar\omega/T})\sum_{n=0}^{\infty} q_{n,n+1}\psi_n\psi_{n+1}e^{-\epsilon_n/T}.$$

* Véase *Mecánica cuántica*, § 21.

www.FreeLibros.me

Comparando ambas igualdades, obtenemos la ecuación

$$\frac{d\varrho_q}{dq} = -\left(\frac{2\omega}{\hbar}\ \mathrm{tgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\right)q\varrho_q$$

de donde

$$\varrho_q = \mathrm{const}\exp\left\{-q^2\frac{\omega}{\hbar}\ \mathrm{tgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}.$$

Determinando la constante a partir de la condición de normalización, obtendremos finalmente la siguiente fórmula (F. BLOCH, 1932):

$$dw_q = \left(\frac{\omega}{\pi\hbar}\ \mathrm{tgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{1/2}\exp\left\{-q^2\frac{\omega}{\hbar}\ \mathrm{tgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}dq. \qquad (30.3)$$

Así, pues, también en el caso cuántico las probabilidades de los diferentes valores de la coordenada de un oscilador se distribuyen según una ley de la forma $e^{-\alpha q^2}$, pero con otro valor del coeficiente α respecto de la estadística clásica. En el caso límite $\hbar\omega \ll T$, cuando la cuantificación no representa ya ningún papel, la fórmula (30.3) se transforma en la fórmula (30.1), como era de esperar.

En el otro caso extremo, $\hbar\omega \gg T$, la fórmula (30.3) pasa a ser

$$dw_q = \sqrt{\frac{\omega}{\pi\hbar}}\,e^{-q^2\omega/\hbar}\,dq,$$

es decir, se transforma en la distribución puramente cuántica de las probabilidades de la coordenada en el estado normal del oscilador *. Esto se debe al hecho de que para $T \ll \hbar\omega$ las vibraciones del oscilador prácticamente no están excitadas.

La distribución de probabilidades para el impulso de un oscilador se puede escribir por analogía con (30.3), sin efectuar de nuevo el cálculo. Esto es así porque el problema de la cuantificación de un oscilador es completamente simétrico respecto de la coordenada y del impulso, y las funciones de onda de un oscilador en la representación-p coinciden con sus funciones de onda de la coordenada ordinarias (cambiando q por p/ω) **. Por ello, la distribución buscada es

$$dw_p = \left(\frac{1}{\pi\hbar\omega}\ \mathrm{tgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\right)^{\frac{1}{2}}\exp\left\{-\frac{p^2}{\hbar\omega}\ \mathrm{tgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\right\}dp. \qquad (30.4)$$

* Este valor es precisamente el cuadrado del módulo de la función de onda del estado normal de un oscilador.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 21, problema 1.

www.FreeLibros.me

En el caso límite clásico ($\hbar\omega \ll T$), esta distribución pasa a ser la distribución de Maxwell ordinaria

$$dw_p = (2\pi T)^{-\frac{1}{2}} e^{-p^2/2T}\, dp. \tag{30.5}$$

§ 31. La energía libre en la distribución de Gibbs

De acuerdo con la fórmula (7.9) la entropía de un cuerpo se puede calcular como valor medio del logaritmo de su función de distribución:

$$S = -k\,\overline{\ln w_n}.$$

Substituyendo aquí la distribución de Gibbs (28.3), se obtiene:

$$S = -k\,\ln A + \frac{\bar{E}}{T}$$

de donde $\ln A = (\bar{E} - TS)/T$. Pero la energía media $\bar{E}$ es precisamente lo que se entiende por energía en termodinámica, por lo cual $\bar{E} - TS = F$ y $\ln A = F/T$, es decir, la constante de normalización de la distribución está ligada directamente con la energía libre del cuerpo.

Así, pues, la distribución de Gibbs se puede escribir en la forma

$$w_n = e^{(F-E_n)/T}, \tag{31.1}$$

que es precisamente aquella en la que se aplica con mayor frecuencia. De esta misma manera obtendremos en el caso clásico, mediante (7.12), la expresión

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[F-E(p,\,q)]/T}. \tag{31.2}$$

La condición de normalización para la distribución (31.1) es:

$$\sum_n w_n = e^{F/T} \sum_n e^{-E_n/T} = 1,$$

de donde

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

o bien, tomando logaritmos:

$$F = -T\,\ln \sum_n e^{-E_n/T}. \tag{31.3}$$

Esta fórmula es fundamental para las aplicaciones termodinámicas de la distribución

www.FreeLibros.me

de Gibbs. En principio, permite calcular las funciones termodinámicas de un cuerpo cualquiera si se conoce su espectro energético.

La suma que aparece en (31.3) después del símbolo de logaritmo se suele llamar *suma estadística* *. Esta suma no representa sino la traza del operador $e^{-\hat{H}/T}$ donde $\hat{H}$ es el hamiltoniano del cuerpo dado **:

$$Z = \sum_n e^{-E_n/T} = \mathrm{Tr}(e^{-\hat{H}/T}). \tag{31.4}$$

Esta notación posee la ventaja de que para el cálculo de la traza se puede aplicar cualquier sistema completo de funciones de onda.

Una fórmula análoga se obtiene, en la estadística clásica, a partir de la condición de normalización para la distribución (31.2). Sin embargo, antes es necesario tener en cuenta la siguiente circunstancia, que hasta aquí no era esencial porque nos interesaba la función de distribución como a tal, y no ligábamos el coeficiente de normalización con una determinada característica cuantitativa del cuerpo — su energía libre. Si, por ejemplo, se permutan las posiciones de dos átomos idénticos, después de esta permutación el microestado del cuerpo se representará por otro punto del espacio de las fases que se obtiene a partir del primero substituyendo las coordenadas y los impulsos de uno de los átomos por las coordenadas y los impulsos del otro. Por otra parte, teniendo en cuenta la identidad de los átomos permutados, ambos estados del cuerpo son físicamente idénticos. De esta manera, a un mismo microestado físico del cuerpo corresponde toda una serie de puntos en el espacio de las fases. Pero al integrar la distribución (31.2) cada estado debe contarse, claro está, una sola vez***. Con otras palabras, hemos de integrar solamente en los dominios del espacio de las fases que corresponden a estados del cuerpo físicamente distintos; caracterizaremos este hecho mediante un apóstrofo en el símbolo de integral.

Obtendremos así la fórmula

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,\,q)/T}\, d\Gamma; \tag{31.5}$$

aquí y en lo que sigue, representaremos en casos análogos por $d\Gamma$ el elemento de volumen del espacio de las fases dividido por $(2\pi\hbar)^s$:

---

* O suma de estados (*Zustandssume*, Planck) o función de partición (*partition function*, Fowler). — *N. del T.*

** De acuerdo con las reglas generales, se entiende por $e^{-\hat{H}/T}$ el operador cuyas funciones propias coinciden con las funciones propias del operador $\hat{H}$ y cuyos valores propios son iguales a $e^{-E_n/T}$.

*** Este hecho resulta particularmente evidente si se considera la integral estadística clásica como límite de la suma estadística cuántica. En esta última, la suma se extiende a todos los estados cuánticos diferentes y no se plantea problema ninguno (recordemos que, en virtud del principio cuántico de simetría de las funciones de onda, un estado cuántico no varía al permutar partículas idénticas).

Desde un punto de vista puramente clásico, la necesidad de esta manera de interpretar la integración estadística está ligada con el hecho de que, de no ser así, se violaría la multiplicatividad del peso estadístico y, con ello, también el carácter aditivo de la entropía y de las otras magnitudes termodinámicas.

www.FreeLibros.me

$$d\Gamma = \frac{dp\, dq}{(2\pi\hbar)^s}. \tag{31.6}$$

De esta manera, la suma estadística de la fórmula cuántica (31.3) se substituye por una *integral estadística*. Como ya se indicó en el § 29, la energía clásica $E(p, q)$ se puede siempre representar como suma de las energías cinética, $K(p)$, y potencial, $U(q)$. La energía cinética es una función cuadrática de los impulsos y la integración respecto de los mismos se puede efectuar de manera general. En consecuencia, el problema de calcular la integral estadística se reduce, en realidad, al problema de integrar la función $e^{-U(q)/T}$ respecto de las coordenadas.

En el cálculo efectivo de la integral estadística, resulta de ordinario conveniente ampliar el dominio de integración introduciendo un factor correctivo adecuado. Supongamos, por ejemplo, que se trata de un gas constituido por N átomos idénticos. Entonces, se puede efectuar la integración respecto de las coordenadas de cada átomo independientemente, extendiendo la integración a todo el volumen ocupado por el gas; el resultado, sin embargo, deberá dividirse por el número de permutaciones posibles de los N átomos, es decir, por $N!$ Con otras palabras, la integral $\int'$ se puede substituir por la integral extendida a todo el espacio de las fases y dividida por $N!$:

$$\int' \ldots d\Gamma = \frac{1}{N!} \int \ldots d\Gamma. \tag{31.7}$$

De manera análoga conviene ampliar el dominio de integración para un gas constituido por N moléculas idénticas: al integrar respecto de las coordenadas de las moléculas como un todo (esto es, respecto de las coordenadas de sus centros de masas) integraremos independientemente en todo el volumen, y al hacerlo respecto de las coordenadas intramoleculares de los átomos, para cada molécula se integrará en su propio « volumen » (es decir, en la pequeña región en la que pueden encontrarse, con probabilidad todavía apreciable, los átomos que constituyen la molécula); hecho esto, la integral debe dividirse, como antes, por $N!$

PROBLEMAS

1. La energía potencial de interacción de las partículas de un cuerpo es una función homogénea de n-ésimo grado de sus coordenadas. Mediante consideraciones de semejanza, determinar qué forma debe tener la energía libre de dicho cuerpo en la estadística clásica.

Solución. En la integral estadística

$$Z = \int' e^{-[K(p)+U(q)]/T} d\Gamma$$

substituyamos todas las q por λq y todas las p por $\lambda^{n/2} p$ (donde λ es una constante arbitraria). Si a la vez se cambia T por $\lambda^n T$, el integrando se conserva invariable. Cambian, sin embargo, los límites de integración respecto de las coordenadas — las dimensiones lineales del dominio de inte-

www.FreeLibros.me

gración quedan multiplicadas por $1/\lambda$, lo que conduce a una variación semejante del volumen, que queda multiplicado por λ^{-3}; para que los límites de esta integración se mantengan invariables, es necesario, por consiguiente, substituir a la vez V por $\lambda^3 V$. Tras todas estas substituciones, la integral queda aun multiplicada por $\lambda^{3N(1+n/2)}$ debido a la transformación de las variables en $d\Gamma$ ($s = 3N$ coordenadas y otros tantos impulsos; N es el número de partículas en el cuerpo). Llegamos así a la conclusión de que en la substitución

$$V \to \lambda^3 V, \qquad T \to \lambda^n T$$

la integral estadística se transforma de acuerdo con

$$Z \to \lambda^{3N(1+n/2)} Z.$$

La forma más general de una función $Z(V, T)$ que goce de esta propiedad es

$$Z = T^{3N(\frac{1}{2}+\frac{1}{n})} f(VT^{-3/n})$$

donde f es una función arbitraria de una sola variable.

De aquí se sigue para la energía libre una expresión de la forma

$$F = -3\left(\frac{1}{2}+\frac{1}{n}\right)NT\ln T + NT\phi\left(\frac{VT^{-3/n}}{N}\right), \tag{1}$$

en la que interviene una sola función incógnita de una variable (el número N se ha introducido en el segundo miembro de (1) de manera que F posea la necesaria propiedad aditiva).

2. Deducir el teorema del virial para un cuerpo macroscópico en el que la energía potencial de interacción de las partículas es una función homogénea de n-ésimo grado de sus coordenadas.

Solución. Siguiendo el método para deducir el teorema del virial en mecánica *, calculemos la derivada respecto del tiempo de la suma $\Sigma\, \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$, donde $\mathbf{r}$ y $\mathbf{p}$ son los vectores posición y los impulsos de las partículas del cuerpo. Teniendo en cuenta que $\dot{\mathbf{r}} = \dfrac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}}$ y que $K(p)$ es función homogénea de segundo grado de los impulsos, encontramos:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\sum \mathbf{r}\cdot\mathbf{p} = \sum \mathbf{p}\cdot\frac{\partial K(p)}{\partial \mathbf{p}} + \sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}} = 2K(p) + \sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}.$$

Las partículas del cuerpo se mueven en un dominio finito del espacio con velocidades que se conservan finitas. Por ello, la magnitud $\Sigma\, \mathbf{r}\cdot\mathbf{p}$ está acotada y el valor medio de su derivada respecto del tiempo se anula, de modo que

$$2K + \overline{\Sigma\, \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}} = 0$$

(donde $K = \overline{K(p)}$). Las derivadas $\dot{\mathbf{p}}$ vienen determinadas por las fuerzas que actúan sobre las partículas del cuerpo. Al sumar respecto de todas las partículas, hay que tener en cuenta, junto con las fuerzas de interacción de éstas entre sí, también las fuerzas que actúan sobre el cuerpo (sobre su superficie) debidas a los cuerpos que lo rodean:

* Véase *Mecánia*, § 14.

www.FreeLibros.me

$$\overline{\sum \mathbf{r}\cdot\dot{\mathbf{p}}} = -\overline{\sum \mathbf{r}\frac{\partial U(q)}{\partial \mathbf{r}}} - p\oint \mathbf{r}\cdot d\mathbf{f}$$
$$= -nU - 3PV$$

(transformamos la integral de superficie en integral de volumen y observamos que div $\mathbf{r} = 3$) De esta manera se obtiene $2K - nU - 3PV = 0$ o bien, introduciendo la energía total $E = U + K$:

$$(n+2)K = nE + 3PV. \tag{2}$$

Este es precisamente el teorema en cuestión. No solamente es válido en la teoría clásica, sino también en la cuántica. En el caso clásico, la energía cinética media es $K = 3/2\ NT$ y la relación (2) da:

$$E + \frac{3}{n}PV = 3\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{n}\right)NT\ . \tag{3}$$

Esta fórmula se podría deducir también de la expresión (1) para la energía libre obtenida en el problema 1.

En el caso en que la interacción de las partículas obedece a la ley de Coulomb ($n = -1$), en virtud de (2) tenemos:

$$K = -E + 3PV.$$

Esta relación es un caso límite de la relación relativista *

$$E - 3PV = \sum mc^2 \sqrt{\left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)},$$

en la que la energía E incluye también la energía en reposo de las partículas del cuerpo.

§ 32. Teoría termodinámica de perturbaciones

En el cálculo concreto de las magnitudes termodinámicas se presentan casos en los que en la energía $E(p, q)$ del cuerpo se pueden separar términos relativamente pequeños de los que es posible prescindir en primera aproximación. El papel de dichos términos puede representarlo, por ejemplo, la energía potencial de las partículas del cuerpo en un campo exterior (acerca de las condiciones que permiten considerar como pequeños algunos términos, véase más adelante).

En estos casos se puede desarrollar un tipo de « teoría de perturbaciones » para el cálculo de las magnitudes termodinámicas (R. PEIERLS, 1932). Veamos primero cómo hay que proceder en el caso en que es aplicable la distribución clásica de Gibbs.

Escribamos la energía $E(p, q)$ en la forma

$$E(p, q) = E_0(p, q) + V(p, q) \tag{32.1}$$

* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 35.

www.FreeLibros.me

donde V representa el conjunto de los términos pequeños. Para el cálculo de la energía libre del cuerpo escribiremos:

$$e^{-F/T} = \int' e^{-[E_0(p,\,q)+V(p,\,q)]/T}\,d\Gamma$$

$$\cong \int' e^{-E_0/T}\left(1-\frac{V}{T}+\frac{V^2}{2T^2}\right)d\Gamma. \qquad (32.2)$$

limitándonos, aquí y en lo que sigue, a los términos de segundo orden en el desarrollo en potencias de V, ya que se trata de calcular solamente correcciones de primero y segundo orden de aproximación. Tomando logaritmos y desarrollando de nuevo en serie, se tendrá, con la misma precisión:

$$F = F_0+\int'\left(V-\frac{V^2}{2T}\right)e^{[F_0-E_0(p,\,q)]/T}\,d\Gamma+$$

$$+\frac{1}{2T}\left[\int' Ve^{[F_0-E_0(p,\,q)]/T}\,d\Gamma\right]^2,$$

donde F_0 representa la energía libre « no perturbada », calculada para $V = 0$.

Las integrales así obtenidas representan los valores medios de las correspondientes magnitudes calculados mediante la distribución de Gibbs « no perturbada ». Representando este promedio mediante un trazo sobre el correspondiente símbolo y observando que $\overline{V^2} - \bar{V}^2 = \overline{(V-\bar{V})^2}$, escribiremos finalmente:

$$F = F_0+\bar{V}-\frac{1}{2T}\overline{(V-\bar{V})^2}. \qquad (32.3)$$

De esta manera, la corrección de primer orden a la energía libre es igual, simplemente, al valor medio de la energía de perturbación V. La corrección de segundo orden, en cambio, es siempre negativa y se determina por el valor medio del cuadrado de la desviación de V respecto de su valor medio. En particular, si el valor medio $\bar{V}$ se anula, la energía libre disminuye como resultado de la perturbación.

La comparación del término de segundo orden con el término de primero en (32.3) permite poner en claro las condiciones de aplicabilidad de este método de perturbaciones. No hay que perder de vista que tanto el valor medio $\bar{V}$ como el cuadrado medio $\overline{(V-\bar{V})^2}$ son ambos, hablando grosso modo, proporcionales al número de partículas (véase lo dicho en el § 2 acerca de las fluctuaciones cuadráticas medias de las magnitudes termodinámicas de los cuerpos macroscópicos). Por ello, podemos formular la condición buscada en el sentido de que la energía

www.FreeLibros.me

de perturbación referida a una partícula debe ser pequeña comparada con T (kT cuando la temperatura se mide en grados) *.

Efectuemos ahora los cálculos análogos para el caso cuántico. En vez de (32.1) hay que escribir aquí la expresión correspondiente del operador de Hamilton:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}.$$

Según la teoría cuántica de perturbaciones, los niveles de energía del sistema perturbado se determinan, con una precisión de segundo orden, por la expresión **

$$E_n = E_n^{(0)} + V_{nn} + \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}, \tag{32.4}$$

donde $E_n^{(0)}$ son los niveles de energía no perturbados (por hipótesis, no degenerados); el apóstrofo en el símbolo de suma significa que se debe omitir el término con $m = n$.

Hay que substituir esta expresión en la fórmula

$$e^{-F/T} = \sum_n e^{-E_n/T}$$

y efectuar el mismo desarrollo que anteriormente. Un cálculo sencillo conduce al siguiente resultado:

$$F = F_0 + \sum_n V_{nn} w_n + \sum_n \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} w_n - \\ - \frac{1}{2T} \sum_n V_{nn}^2 w_n + \frac{1}{2T} \left(\sum_n V_{nn} w_n \right)^2, \tag{32.5}$$

donde $w_n = \exp\{(F_0 - E_n^{(0)})/T\}$ es la distribución de Gibbs no perturbada.

El elemento de matriz diagonal V_{nn} no es sino el valor medio de la energía de perturbación V en el estado cuántico dado (el n-ésimo). Por ello, la suma

$$\sum_n w_n V_{nn}$$

es el valor medio completo de V — promediado tanto con relación al estado cuántico del cuerpo, como respecto de la distribución estadística (« no perturbada ») según los diferentes estados cuánticos. Representando este promedio por un trazo sobre el símbolo correspondiente, encontramos que la corrección de primer orden a la energía libre es igual a $\bar{V}$ — resultado que coincide formalmente con el resultado clásico antes obtenido.

La fórmula (32.5) se puede escribir también en la forma

* Al desarrollar el integrando en (32.2) hemos desarrollado, en rigor, respecto de la cantidad V/T, que es proporcional al número de partículas y, por consiguiente, en modo alguno pequeña. Sin embargo, el tomar logaritmos y desarrollar de nuevo conduce a una compensación mutua de términos grandes, como resultado de la cual se tiene una serie de potencias de una cantidad pequeña.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 38.

www.FreeLibros.me

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2}\sum_n \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2(w_m - w_n)}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}} - \frac{1}{2T}\overline{(V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2}. \qquad (32.6)$$

Todos los términos de segundo orden en esta expresión son negativos (ya que $w_m - w_n$ tiene el mismo signo que $E_n^{(0)} - E_m^{(0)}$). De esta manera, la corrección de segundo orden a la energía libre es negativa también en el caso cuántico.

Como en el caso clásico, la condición de aplicabilidad de este método consiste en que la energía de perturbación sea pequeña (referida a una partícula) comparada con T. En cambio, la condición de aplicabilidad de la teoría de perturbaciones cuántica ordinaria (que da la expresión (32.4) para E_n) postula, como es sabido, que sean pequeños los elementos de matriz de la perturbación comparados con las distancias entre los correspondientes niveles de energía; más o menos, esto es como decir que la energía de perturbación debe ser pequeña comparada con las distancias de aquellos niveles de energía entre los que son esencialmente posibles las transiciones *.

Estas dos condiciones no coinciden, en absoluto — la temperatura no tiene nada que ver con los niveles de energía del cuerpo. Puede ocurrir que la energía de perturbación sea pequeña comparada con T, pero a la vez no pequeña, o incluso grande, en comparación con las diferencias de niveles de energía que importan. En tales casos, la « teoría de perturbaciones » para las magnitudes termodinámicas (es decir, la fórmula (32.6) será aplicable, mientras que la teoría de perturbaciones para los propios niveles de energía (es decir, la fórmula (32.4) resulta inaplicable; con otras palabras, los límites de convergencia del desarrollo representado por la fórmula (32.6), pueden resultar más amplios que los límites de convergencia del desarrollo (32.4) del que ha sido deducido.

Son también posibles, claro está, los casos contrarios (para temperaturas suficientemente bajas).

La fórmula (32.6) se simplifica considerablemente si no sólo la energía de perturbación, sino también las diferencias de niveles de energía son pequeñas comparadas con T. Desarrollando en (32.6) la diferencia $w_m - w_n$ en potencias de $(E_n^{(0)} - E_m^{(0)})/T$, encontramos en este caso:

$$F = F_0 + \bar{V}_{nn} - \frac{1}{2T}\left[\sum_m{}' \overline{|V_{nm}|^2} + \overline{(V_{nn} - \bar{V}_{nn})^2}\right].$$

Pero según la regla de multiplicación de matrices, tenemos:

$$\sum_m{}' |V_{nm}|^2 + V_{nn}^2 = \sum_m |V_{nm}|^2 = \sum_m V_{nm}V_{mn} = (V^2)_{nn}$$

y se obtiene una expresión que formalmente coincide por completo con la fórmula (32.3).

* Estas son, hablando en general, las transiciones en las que varían los estados de sólo un pequeño número de partículas del cuerpo.

www.FreeLibros.me

En este caso, pues, la fórmula cuántica se transforma formalmente en la clásica.

§ 33. Desarrollo en potencias de $\hbar$

La fórmula (31.5) representa esencialmente el primer término, el principal, de un desarrollo de la expresión cuántica (31.3) para la energía libre en potencias de $\hbar$ en el caso cuasiclásico. Tiene considerable interés el cálculo del siguiente término no nulo de este desarrollo (WIGNER, UHLENBECK y GROPPER, 1932).

El problema de calcular la energía libre se reduce al cálculo de la suma estadística. Con este fin, partamos del hecho de que esta última representa la traza del operador $e^{-\beta\hat{H}}$ (véase (31.4); introducimos la notación $\beta = 1/T$ para simplificar la escritura de las largas expresiones que siguen. En cuanto al cálculo de la traza del operador, es posible efectuarlo mediante un sistema completo cualquiera de funciones de onda ortogonales y normalizadas. Conviene elegir para ellas las funciones de onda del movimiento libre del sistema formado por N partículas que no interactúan entre sí y que se encuentran en un volumen V grande (pero finito).

Estas funciones tienen la forma

$$\psi_p = \frac{1}{V^{N/2}} e^{(i/\hbar)\sum_i p_i q_i} \tag{33.1}$$

donde q_i son las coordenadas cartesianas de las partículas y p_i los correspondientes impulsos; numeraremos unas y otros mediante un índice que toma los valores $i = 1, 2, ..., s$, donde $s = 3N$ es el número de grados de libertad del sistema de N partículas.

Los cálculos que siguen se refieren en igual medida tanto a sistemas que contienen partículas (átomos) idénticas, como a los que contienen partículas distintas. Para tener en cuenta de modo general la posible diferencia de las partículas, afectaremos la masa de una partícula de un índice que indique el número del grado de libertad a que se asocia: m_i (claro está, los valores de las tres m_i que corresponden a una misma partícula son siempre iguales).

La existencia de partículas idénticas en un cuerpo conduce en la teoría cuántica a la necesidad de tener en cuenta los llamados *efectos de intercambio*. Esto significa, ante todo, que las funciones de onda (33.1) deberían estar simetrizadas o antisimetrizadas respecto de las coordenadas de las partículas — y ello según la estadística a que obedecen. Sin embargo, el hecho es que este efecto conduce solamente a que en la energía libre aparezcan términos exponencialmente pequeños y, por ello, carece de interés. Además, la identidad cuántica de las partículas se manifiesta en el modo como debe efectuarse la suma respecto de los diferentes valores de los impulsos de las mismas — con esto nos encontraremos más adelante, por ejemplo, al calcular las sumas estadísticas para un gas cuántico perfecto. Este efecto conduce a que en la energía libre aparezca un término que es de tercer orden respecto de $\hbar$

www.FreeLibros.me

(véase más adelante) y, por consiguiente, tampoco se manifiesta en los términos del orden de $\hbar^2$, que son los que calcularemos aquí. De este modo, podemos prescindir de manera general de todos los efectos de intercambio en los cálculos que siguen.

En cada una de las funciones de onda (33.1) los impulsos p_i tienen determinados valores constantes. Todos los valores posibles de cada uno de los p_i forman una tupida sucesión discreta (las distancias entre valores consecutivos son inversamente proporcionales a las dimensiones lineales del volumen ocupado por el cuerpo) *. En consecuencia, la suma de los elementos de matriz $(e^{-\beta\hat{H}})_{pp}$ respecto de todos los valores posibles de los impulsos, se puede substituir por una integración respecto de p, con $\mathrm{d}p = \mathrm{d}p_1\mathrm{d}p_2 \ldots \mathrm{d}p_s$, teniendo en cuenta al hacerlo que el número de estados cuánticos que « corresponden » al volumen $V^N\,\mathrm{d}p$ del espacio de las fases (todos los valores de las coordenadas de cada partícula en el volumen V y los valores de los impulsos en $\mathrm{d}p$), es igual a

$$\frac{V^N\,\mathrm{d}p}{(2\pi\hbar)^s}.$$

Introduzcamos la notación

$$I = e^{-(i/\hbar)\sum p_i q_i} e^{-\beta\hat{H}} e^{(i/\hbar)\sum p_i q_i}. \tag{33.2}$$

Los elementos de matriz que nos interesan se obtienen integrando respecto de todas las coordenadas:

$$(e^{-\beta\hat{H}})_{pp} = \frac{1}{V^N}\int I\,\mathrm{d}q. \tag{33.3}$$

En cuanto a la suma estadística buscada, se obtiene de aquí integrando además respecto de los impulsos.

Por consiguiente, en total hay que integrar I en el espacio de las fases, más exactamente, en aquellos dominios del mismo que corresponden a los estados físicamente distintos del cuerpo, conforme se explicó en el § 31; como allí, distingamos esta circunstancia mediante un apóstrofo en el signo de integral:

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} = \int' I\,\mathrm{d}\Gamma. \tag{33.4}$$

Comencemos por calcular la magnitud I, aplicando para ello el siguiente método. Formemos la derivada

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -e^{-(i/\hbar)\sum p_i q_i}\hat{H}\left(e^{(i/\hbar)\sum p_i q_i} I\right).$$

* Véase *Mecánica cuántica*, § 22.

www.FreeLibros.me

Desarrollemos el segundo miembro de la igualdad utilizando la expresión explícita del hamiltoniano del cuerpo:

$$\hat{H} = \sum_i \frac{\hat{p}_i^2}{2m_i} + U = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{1}{m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + U, \tag{33.5}$$

donde $U = U(q_1, q_2, ..., q_s)$ es la energía potencial de interacción de todas las partículas del mismo. Mediante (33.5) obtenemos, después de un cálculo sencillo, la siguiente expresión para I:

$$\frac{\partial I}{\partial \beta} = -E(p,q)I + \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left(\frac{2i}{\hbar} p_i \frac{\partial I}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 I}{\partial q_i^2} \right),$$

donde

$$E(p,q) = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + U \tag{33.6}$$

es la expresión clásica ordinaria para la energía del cuerpo.

Esta ecuación debe resolverse bajo la condición evidente de que sea $I = 1$ para $\beta = 0$. La substitución

$$I = e^{-\beta E(p,q)} \chi \tag{33.7}$$

la reduce a la forma

$$\frac{\partial \chi}{\partial \beta} = \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \left[-\frac{2i\beta p_i}{\hbar} \frac{\partial U}{\partial q_i} \chi + \frac{2ip_i}{\hbar} \frac{\partial \chi}{\partial q_i} - \beta \chi \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta^2 \chi \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 - 2\beta \frac{\partial \chi}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_i} + \frac{\partial^2 \chi}{\partial q_i^2} \right] \tag{33.8}$$

con la condición de contorno $\chi = 1$ para $\beta = 0$.

Con vistas a obtener un desarrollo en potencias de $\hbar$, resolvamos la ecuación (33.8) siguiendo el método de las aproximaciones sucesivas:

$$\chi = 1 + \hbar \chi_1 + \hbar^2 \chi_2 + \cdots \tag{33.9}$$

donde $\chi_1 = 0$, $\chi_2 = 0$, ... para $\beta = 0$. Substituyendo este desarrollo en la ecuación (33.8) y separando los términos con diferentes potencias de $\hbar$, obtenemos las ecuaciones

$$\frac{\partial \chi_1}{\partial \beta} = -i\beta \sum_i \frac{p_i}{m_i} \frac{\partial U}{\partial q_i}$$

www.FreeLibros.me

$$\frac{\partial \chi_2}{\partial \beta} = \sum_i \frac{1}{2m_i}\left[-2i\beta p_i \frac{\partial U}{\partial q_i}\chi_1 + 2ip_i \frac{\partial \chi_1}{\partial q_i} - \beta \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} + \beta\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2\right].$$

La primera de ellas determina χ_1, y, luego, de la segunda se obtiene χ_2. Como resultado de un cálculo simple obtenemos:

$$\left.\begin{aligned} \chi_1 &= -\frac{i\beta^2}{2}\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}, \\ \chi_2 &= -\frac{\beta^4}{8}\left(\sum_i \frac{p_i}{m_i}\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 + \frac{\beta^3}{6}\sum_i \sum_k \frac{p_i}{m_i}\frac{p_k}{m_k}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \\ &\quad + \frac{\beta^3}{6}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 - \frac{\beta^2}{4}\sum \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (33.10)$$

La suma estadística buscada (33.4) es igual a la integral

$$Z = \int' (1+\hbar\chi_1+\hbar^2\chi_2)e^{-\beta E(p,\,q)}\,d\Gamma. \qquad (33.11)$$

Es fácil ver que en esta integral se anula el término de primer orden en ħ. En efecto, en este término el integrando $\chi_1 e^{-\beta E(p,q)}$ es una función impar de los impulsos ($E(p, q)$ es una función cuadrática de los impulsos, y χ_1, de acuerdo con (33.10), es función lineal de los mismos) y por ello al integrar respecto de éstos la integral se anula. De esta manera, escribiremos (33.11) en la forma

$$Z = (1+\hbar^2\bar{\chi}_2)\int' e^{-\beta E(p,\,q)}\,d\Gamma,$$

donde hemos introducido el valor χ_2 promediado mediante la distribución clásica de Gibbs:

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\int' \chi_2 e^{-\beta E(p,\,q)}\,d\Gamma}{\int' e^{-\beta E(p,\,q)}\,d\Gamma},$$

Substituyendo esta expresión para la suma estadística en la fórmula (31.3), se obtiene para la energía libre:

$$F = F_{\text{cl}} - \frac{1}{\beta}\ln(1+\hbar^2\bar{\chi}_2)$$

www.FreeLibros.me

o, con la misma precisión:

$$F = F_{\text{cl}} - \frac{\hbar^2}{\beta}\bar{\chi}_2. \tag{33.12}$$

Hemos designado aquí mediante F_{cl} la expresión de la energía libre en la estadística clásica (fórmula (31.5)).

Así, pues, el término que sigue al término clásico en el desarrollo de la energía libre resulta ser de segundo orden respecto de $\hbar$. Esta circunstancia no es casual. En la ecuación (33.8), que resolvemos siguiendo el método de las aproximaciones sucesivas, la constante cuántica aparece solamente en la forma $i\hbar$; por ello, también el desarrollo que se obtiene es un desarrollo en potencias de $i\hbar$. Pero en la energía libre, que es una magnitud real, pueden figurar solamente potencias reales de $i\hbar$. Por consiguiente, el desarrollo que hemos efectuado aquí de la energía libre (que no tiene en cuenta efectos de intercambio) es un desarrollo en potencias pares de $\hbar$.

Nos falta calcular el valor medio χ_2. Vimos en el § 29, que en la estadística clásica las distribuciones de probabilidad para las coordenadas y los impulsos son independientes. Por ello, se puede promediar separadamente respecto de los impulsos y respecto de las coordenadas.

El valor medio del producto de dos impulsos diferentes es, evidentemente, igual a cero: $\overline{p_i p_k} = \bar{p}_i \bar{p}_k = 0$. En cambio, el valor medio del cuadrado $\overline{p_i^2}$ es igual a m_i/β. Cabe escribir, por lo tanto:

$$\overline{p_i p_k} = \frac{m_i}{\beta}\delta_{ik}$$

donde $\delta_{ik} = 1$ para $i = k$ y 0 para $i \neq k$. Una vez efectuado, mediante esta fórmula, el promedio con relación a los impulsos, obtenemos para χ_2 la expresión siguiente:

$$\bar{\chi}_2 = \frac{\beta^3}{24}\sum_i \frac{1}{m_i}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2} - \frac{\beta^2}{12}\sum_i \frac{1}{m_i}\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}. \tag{33.13}$$

Ambos términos se pueden aquí reunir en uno, ya que los valores medios que aquí aparecen están ligados por la relación

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}} = \beta\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}. \tag{33.14}$$

Es fácil cerciorarse de la validez de esta igualdad observando que

www.FreeLibros.me

$$\int \frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2} e^{-\beta U}\, dq_i = \frac{\partial U}{\partial q_i} e^{-\beta U}\Big| + \beta \int \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2 e^{-\beta U}\, dq_i.$$

En el cálculo de $\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}}$ el primer término del segundo miembro dará una expresión que es un efecto de superficie; en virtud del carácter macroscópico del cuerpo, podemos despreciarlo completamente frente al segundo término, que da un efecto de volumen.

Una vez substituida la expresión obtenida así para χ_2 en la fórmula (33.12) y substituyendo β por $1/T$, encontraremos la siguiente expresión final para la energía libre:

$$F = F_{cl} + \frac{\hbar^2}{24T^2} \sum_i \frac{1}{m_i} \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}. \tag{33.15}$$

Vemos que la corrección al valor clásico resulta ser una cantidad siempre positiva, que se determina por los valores medios de los cuadrados de las fuerzas que actúan sobre las partículas. Esta corrección disminuye al aumentar la masa de las partículas y al crecer la temperatura.

De acuerdo con lo dicho más arriba, el término siguiente del desarrollo que aquí efectuamos sería de cuarto orden. Esta circunstancia ofrece la posibilidad de calcular, de modo por completo independiente, el término de orden $\hbar^3$ que aparece en la energía libre debido a las características peculiares de la suma respecto de los impulsos y ligadas con la identidad mecanicocuántica de las partículas. Este término coincide formalmente con el término correctivo que aparece en el cálculo análogo para un gas perfecto, y viene determinado por la fórmula (55.14)

$$F^{(3)} = \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2 \hbar^3}{V T^{1/2} m^{3/2}} \tag{33.16}$$

(para un cuerpo constituido por N partículas idénticas). El signo superior corresponde a la estadística de Fermi, y el inferior, a la estadística de Bose; g es la multiplicidad total de la degeneración asociada con las posibles direcciones de los momentos cinéticos — tanto el electrónico como el nuclear.

Las fórmulas obtenidas permiten también calcular los términos correctivos en las funciones de distribución de las probabilidades de las coordenadas y de los impulsos de los átomos del cuerpo. De acuerdo con los resultados generales obtenidos en el § 5, la distribución de probabilidades de los impulsos se obtiene integrando I respecto de dq (véase (5.10)):

$$dw_p = \text{const}\, dp \int I\, dq.$$

www.FreeLibros.me

El término $\chi_1 e^{-\beta E(p,\,q)}$ en I contiene una derivada total respecto de las coordenadas, y al integrar con relación a éstas da una cantidad que constituye un efecto de superficie y que se puede omitir. De esta manera tenemos:

$$dw_p = \text{const}\, e^{-\beta \sum_i (p_i^2/2m_i)}\, dp \int (1+\hbar^2\chi_2) e^{-\beta U}\, dq.$$

Los términos tercero y cuarto en la expresión (33.10) para χ_2 darán una pequeña cantidad constante (que no contiene los impulsos) como resultado de la integración respecto de las coordenadas, cantidad que se puede despreciar dentro de la misma aproximación. Agrupando también en el coeficiente constante el factor $\int e^{-\beta U}\, dq$, obtendremos:

$$dw_p = \text{const}\, e^{-\beta \sum_i (p_i^2/2m_i)} \left[1 - \hbar^2 \frac{\beta^4}{8} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} + \right.$$
$$\left. + \hbar^2 \frac{\beta^3}{6} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k} \right] dp.$$

Los valores medios que aquí intervienen están ligados por las relaciones

$$\overline{\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k}} = \beta \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i}} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_k}}$$

(análogas a las (33.14)). Por ello se tiene:

$$dw_p = \text{const}\, e^{-\beta \sum_i (p_i^2/2m_i)} \left[1 + \frac{\hbar^2 \beta^4}{24} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \overline{\frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k}} \right] dp. \qquad (33.17)$$

Esta expresión conviene escribirla finalmente en la forma que sigue:

$$dw_p = \text{const} \cdot \exp \left\{ -\frac{1}{T} \left[\sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} - \frac{\hbar^2}{24\, T^3} \sum_i \sum_k \frac{p_i p_k}{m_i m_k} \frac{\partial U}{\partial q_i} \frac{\partial U}{\partial q_k} \right] \right\} dp. \qquad (33.18)$$

substituyendo, con la misma precisión, los paréntesis rectos en (33.17) por la correspondiente expresión exponencial.

Vemos así que la corrección a la función de distribución clásica de los impulsos se reduce a que a la energía cinética se añade en el exponente una expresión cuadrática respecto de los impulsos, con coeficientes que dependen de la ley de interacción de las partículas del cuerpo.

www.FreeLibros.me

Si queremos hallar la distribución de probabilidades para uno cualquiera de los impulsos p_i, hay que integrar (33.17) con relación a todos los demás impulsos. Al hacerlo, todos los términos con cuadrados p^2_k, $k \neq i$, dan cantidades constantes que se pueden despreciar por comparación con la unidad, y los términos que contienen productos de impulsos diferentes se anulan. En definitiva, obtenemos, pasando de nuevo a la forma exponencial:

$$dw_{p_i} = \text{const} \cdot \exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_i T}\left[1-\frac{\hbar^2}{12\,T^3 m_i}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}\right]\right\} dp_i. \qquad (33.19)$$

Vemos así que la expresión obtenida difiere de la maxwelliana tan sólo en la substitución de la temperatura real T por una cierta « temperatura efectiva » más alta:

$$dw_{p_i} = \text{const}\exp\left\{-\frac{p_i^2}{2m_i T_{\text{eff}}}\right\} dp_i,$$

donde

$$T_{\text{ef}} = T+\frac{\hbar^2}{12T^2 m_i}\overline{\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2}.$$

De manera análoga se puede calcular la función distribución de las coordenadas corregida. Se obtiene ésta integrando I respecto de los impulsos:

$$dw_q = \text{const}\, dq \int I\, dp.$$

Los mismos cálculos mediante los cuales se obtuvo la expresión (33.13) conducen al siguiente resultado:

$$dw_q = \text{const}\, e^{-\beta U}\left[1+\frac{\hbar^2\beta^3}{24}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2-\frac{\hbar^2\beta^2}{12}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right] dq,$$

o bien, en forma exponencial:

$$dw_q = \text{const}\cdot\exp\left\{-\frac{1}{T}\left[U-\frac{\hbar^2}{24T^2}\sum_i \frac{1}{m_i}\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)^2+\right.\right.$$

$$\left.\left.+\frac{\hbar^2}{12T}\sum_i \frac{1}{m_i}\frac{\partial^2 U}{\partial q_i^2}\right]\right\} dq. \qquad (33.20)$$

www.FreeLibros.me

§ 34. La distribución de Gibbs para cuerpos en rotación

El problema de las relaciones termodinámicas para cuerpos en rotación se consideró ya en el § 26. Veamos ahora cómo debe formularse para ellos la distribución de Gibbs; con esto quedará por completo resuelto el problema que plantean sus propiedades estadísticas. En lo que concierne a un movimiento de translación uniforme, en virtud del principio de relatividad de Galileo dicho movimiento, conforme se indicó ya en el § 26, influye sobre las propiedades estadísticas tan sólo de manera trivial y, por consiguiente, no merece un análisis particular.

En un sistema de coordenadas que gira con el cuerpo vale la distribución ordinaria de Gibbs; en la estadística clásica

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[F' - E'(p,\, q)]/T} \tag{34.1}$$

donde $E'(p, q)$ es la energía del cuerpo en este sistema como función de las coordenadas y de los impulsos de sus partículas, y F' es la energía libre en este mismo sistema (¡que en absoluto coincide, sin embargo, con la energía libre del cuerpo en reposo!). La energía $E'(p, q)$ está ligada con la energía $E(p, q)$ en el sistema inmóvil por la relación

$$E'(p,q) = E(p,q) - \boldsymbol{\Omega}\cdot\mathbf{M}(p,q) \tag{34.2}$$

donde $\boldsymbol{\Omega}$ es la velocidad angular de rotación, y $\mathbf{M}(p, q)$, el momento cinético del cuerpo (véase § 26). Substituyendo (34.2) en (34.1) hallaremos la distribución de Gibbs para el cuerpo en rotación en la forma *

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[F' - E(p,\, q) + \boldsymbol{\Omega}\cdot\mathbf{M}(p,\, q)]/T} \tag{34.3}$$

En la estadística clásica, la distribución de Gibbs para un cuerpo en rotación se puede representar también en otra forma. Utilicemos para ello la expresión siguiente de la energía del cuerpo en el sistema de coordenadas en rotación:

$$E' = \sum \frac{mv'^2}{2} - \frac{1}{2}\sum m(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r})^2 + U, \tag{34.4}$$

donde $\mathbf{v}'$ son las velocidades de las partículas respecto de dicho sistema y $\mathbf{r}$ sus vectores posición**. Representando por

---

* La distribución (34.3), al igual que la distribución ordinaria de Gibbs, está por completo de acuerdo con el resultado obtenido en el § 4 partiendo del teorema de Liouville [fórmula (4.2)]: el logaritmo de la función de distribución es función lineal de la energía y del momento cinético del cuerpo.

** Véase *Mecánica*, § 39.

www.FreeLibros.me

$$E_0(\mathbf{v}',\mathbf{r}) = \sum \frac{mv'^2}{2} + U \tag{34.5}$$

la parte de la energía que no depende de Ω, obtenemos la distribución de Gibbs en la forma

$$\varrho = (2\pi\hbar)^{-s} \exp\left\{\frac{F' - E_0(\mathbf{v}',\mathbf{r}) + \frac{1}{2}\sum m(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r})^2}{T}\right\}.$$

La función ϱ determina la probabilidad referida al elemento de volumen del espacio de las fases

$$dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dp'_{1x}\, dp'_{1y}\, dp'_{1z} \ldots,$$

donde $\mathbf{p}' = m\mathbf{v}' + m(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r})$ son los impulsos de las partículas del cuerpo *. Dado que al hallar las diferenciales de los impulsos deben considerarse constantes las coordenadas, se tendrá $d\mathbf{p}' = m\, d\mathbf{v}'$ y podemos escribir como sigue la distribución de probabilidades expresada en función de las coordenadas y de las velocidades de las partículas:

$$dw = C \exp\left\{\frac{F'}{T} - \frac{1}{T}\left[E_0(\mathbf{v}',\mathbf{r}) - \sum \frac{m}{2}(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r})^2\right]\right\} \times \tag{34.6}$$
$$\times\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dv'_{1x}\, dv'_{1y}\, dv'_{1z},$$

donde hemos designado por C, para abreviar, el factor $(2\pi\hbar)^{-s}$ junto con el producto de las masas de las partículas, que resulta al pasar de las diferenciales de los impulsos a las diferenciales de las velocidades.

Para un cuerpo en reposo tendríamos

$$dw = Ce^{[F - E_0(\mathbf{r},\mathbf{r})]/T}\; dx_1\, dy_1\, dz_1 \ldots dv_{1x}\, dv_{1y}\, dv_{1z} \tag{34.7}$$

con exactamente la misma expresión (34.5) para $\mathbf{E}_0(\mathbf{v}, \mathbf{r})$ — ahora como función de las velocidades en el sistema de coordenadas inmóvil. Vemos de esta manera que, en el caso de un cuerpo en rotación, la distribución de Gibbs para las coordenadas y las velocidades difiere de la distribución para un cuerpo en reposo solamente en una energía potencial suplementaria, igual a

$$-\tfrac{1}{2}\sum m(\boldsymbol{\Omega}\times\mathbf{r})^2.$$

Con otras palabras, para las propiedades estadísticas de un cuerpo, la rotación resulta equivalente a la aparición de un cierto campo exterior, que corresponde a las fuerzas centrífugas. Las fuerzas de Coriolis, en cambio, no influyen sobre estas propiedades.

* Véase *Mecánica*, § 39.

www.FreeLibros.me

Sin embargo, hay que subrayar que este último resultado se refiere solamente a la estadística clásica. En el caso cuántico, el operador estadístico para un cuerpo en rotación viene dado por la expresión

$$\hat{w} = e^{(F'-\hat{H}+\boldsymbol{\Omega}\cdot\hat{\mathbf{M}})/T} \tag{34.8}$$

análoga a la expresión (34.3). Este operador se puede reducir formalmente a una expresión que corresponde a la (34.6), en la que las velocidades $\mathbf{v}'$ se substituyen por los operadores $\hat{\mathbf{v}}' = (\hat{\mathbf{p}}'/m) - \boldsymbol{\Omega} \times \mathbf{r}$. Sin embargo, las componentes de este operador vectorial no conmutarán ya entre sí, como ocurría para el operador $\hat{\mathbf{v}}$ de la velocidad en el sistema inmóvil; como consecuencia, los operadores estadísticos que corresponden a las expresiones (34.6) y (34.7), en general, diferirán fundamentalmente entre sí, incluso aparte de la existencia de la energía centrífuga en uno de ellos.

§ 35. La distribución de Gibbs cuando varía el número de partículas

Hasta aquí siempre hemos supuesto, implícitamente, que el número de partículas en el cuerpo es una cantidad constante dada. Al hacerlo, a propósito dejábamos a un lado el hecho de que, en realidad, entre diferentes subsistemas puede tener lugar un intercambio de partículas. Con otras palabras, el número de partículas N en un subsistema fluctuará inevitablemente, oscilando en torno de su valor medio. Para formular correctamente qué entendemos aquí por número de partículas, llamaremos subsistema a la parte de un sistema que ocupa un determinado volumen; entenderemos entonces por N el número de partículas que se encuentran en este volumen *.

Se plantea así la cuestión de generalizar la distribución de Gibbs al caso de cuerpos con un número variable de partículas. Daremos aquí las fórmulas para cuerpos constituidos por partículas idénticas; la generalización ulterior a sistemas que contienen partículas diferentes, es obvia (§ 86).

La función distribución depende ahora no solamente de la energía del estado cuántico, sino también del número de partículas N en el cuerpo, siendo, claro está, también los propios niveles de energía E_{nN} diferentes para diferentes N (este hecho se indica mediante el subíndice N). La probabilidad de que el cuerpo contenga N partículas a la vez que se encuentra en el n-ésimo estado se representará por w_{nN}.

La forma de esta función se puede determinar siguiendo exactamente el mismo método que se aplicó para obtener la función w_n en el § 28. La única diferencia consiste en que la entropía del medio será ahora función, no sólo de su energía E', sino también del número de partículas N' en el mismo: $S' = S'(E', N')$. Haciendo $E' = E^{(0)} - E_{nN}$ y $N' = N^{(0)} - N$ (N es el número de partículas en el cuerpo, $N^{(0)}$

* Ya al deducir la distribución de Gibbs en el § 28, considerábamos en realidad los subsistemas precisamente en este sentido; al pasar de la fórmula (28.2) a la (28.3), derivábamos la entropía suponiendo constante el volumen del cuerpo (por consiguiente, también el del medio).

www.FreeLibros.me

es el número total dado de partículas en todo el sistema aislado, grande comparado con N), tendremos, según (28.2):

$$w_{nN} = \text{const}\cdot\exp\left\{S'(E^{(0)}-E_{nN},\, N^{(0)}-N)\right\}$$

(como en el § 28, consideramos constante la cantidad $\Delta E'$).

Desarrollemos ahora S' en potencias de E_{nN} y N, limitándonos de nuevo a los términos lineales. De la igualdad (24.5), escrita en la forma

$$dS = \frac{dE}{T}+\frac{P}{T}dV-\frac{\mu}{T}dN,$$

se sigue que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} = -\frac{\mu}{T},$$

Por ello,

$$S'(E^{(0)}-E_{nN},\, N^{(0)}-N) \cong S'(E^{(0)}, N^{(0)})-\frac{E_{nN}}{T}+\frac{\mu N}{T},$$

donde el potencial químico μ (como también la temperatura) es el mismo para el cuerpo y el medio en virtud de las condiciones de equilibrio.

Obtenemos así para la función distribución la expresión siguiente:

$$w_{nN} = Ae^{(\mu N-E_{nN})/T}. \tag{35.1}$$

La constante de normalización A se puede expresar en función de magnitudes termodinámicas de manera análoga a como se procedió en el § 31. Calculemos la entropía del cuerpo:

$$S = -\overline{\ln w_{nN}} = -\ln A-\frac{\mu\bar{N}}{T}+\frac{\bar{E}}{T},$$

de donde

$$T\ln A = \bar{E}-TS-\mu\bar{N}.$$

Pero $\bar{E}-TS = F$, y la diferencia $F-\mu\bar{N}$ es el potencial termodinámico Ω. De esta manera, $T\ln A = \Omega$, y podemos escribir (35.1) también en la forma

$$w_{nN} = e^{(\Omega+\mu N-E_{nN})/T}. \tag{35.2}$$

www.FreeLibros.me

Esta es la fórmula final de la distribución de Gibbs cuando es variable el número de partículas.

La condición de normalización para la distribución (35.2) exige que se haga igual a la unidad el resultado de sumar w_{nN}, primero, con relación a todos los estados cuánticos (para un N dado) y, luego, respecto de todos los valores de N:

$$\sum_N \sum_n w_{nN} = e^{\Omega/T} \sum_N \left(e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}\right) = 1.$$

A partir de aquí obtenemos para el potencial termodinámico Ω la siguiente expresión

$$\Omega = -T \ln \sum_N \left[e^{\mu N/T} \sum_n e^{-E_{nN}/T}\right]. \tag{35.3}$$

Esta fórmula, junto con la fórmula (31.3), puede servir para calcular las temperaturas termodinámicas de los diferentes cuerpos. La fórmula (31.3) da la energía libre del cuerpo en función de T, N y V, y (35.3), el potencial Ω como función de T, μ y V.

En la estadística clásica escribiremos la distribución de probabilidades en la forma

$$dw_N = \varrho_N \, dp^{(N)} dq^{(N)},$$

donde

$$\varrho_N = (2\pi\hbar)^{-s} e^{[\Omega + \mu N - E_N(p, q)]/T}. \tag{35.4}$$

Representaremos la variable N como subíndice en la función distribución; este mismo subíndice atribuimos al elemento de volumen del espacio de las fases, subrayando con esto que a cada valor N corresponde su propio espacio de las fases (con su número de dimensiones $2s$). La fórmula para Ω se escribirá, de acuerdo con esto, en la forma

$$\Omega = -T \ln \left\{ \sum_N e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p, q)/T} \, d\Gamma_N \right\}. \tag{35.5}$$

Finalmente, algunas palabras acerca de la relación entre la distribución de Gibbs con un número variable de partículas (35.2) deducida aquí y la distribución anterior (31.1). Es claro, ante todo, que en la determinación de todas las propiedades estadísticas de un cuerpo, salvo únicamente las fluctuaciones del número total de partículas en el mismo, ambas distribuciones son del todo equivalentes. Prescindiendo de las fluctuaciones del número N, obtenemos $\Omega + \mu N = F$ y la distribución (35.2) coincide exactamente con (31.1).

La relación entre las distribuciones (31.1) y (35.2) es análoga, en cierto sentido, a la que existe entre las distribuciones microcanónica y canónica. Describir un

www.FreeLibros.me

subsistema mediante la distribución microcanónica equivale a despreciar las fluctuaciones de su energía total; la distribución canónica, en cambio, tiene en cuenta estas fluctuaciones en su forma ordinaria (31.1). Al mismo tiempo, esta última no tiene en cuenta las fluctuaciones del número de partículas; cabe decir de ella que es « microcanónica respecto del número de partículas ». La distribución (35.2), en cambio, es « canónica » tanto con relación a la energía como al número de partículas.

De esta manera, las tres distribuciones — la microcanónica y las dos formas de la distribución de Gibbs — son útiles, en principio, para determinar las propiedades termodinámicas de un cuerpo. Desde este punto de vista, la única diferencia consiste en el grado matemático de conveniencia. La distribución microcanónica es, de hecho, la más incómoda y nunca se aplica a dicho fin. La más conveniente, en cambio, es de ordinario la distribución de Gibbs con un número variable de partículas

§ 36. Deducción de las relaciones termodinámicas a partir de la distribución de Gibbs

La distribución de Gibbs desempeña un papel fundamental en toda la estadística, por lo que presentaremos aquí otro método todavía para justificarla. En esencia, esta distribución se dedujo ya en los §§ 4 y 6 directamente a partir del teorema de Liouville. Vimos que la aplicación de este teorema (junto con ciertas consideraciones acerca de la multiplicabilidad de las funciones distribución de los subsistemas) permite llegar a la conclusión que el logaritmo de la función distribución de un subsistema debe ser función lineal de su energía:

$$\log w_n = \alpha + \beta E_n \tag{36.1}$$

siendo iguales los coeficientes β para todos los subsistemas del sistema aislado en cuestión (véase (6.4), y en el caso clásico, la correspondiente relación (4.5)). De aquí se sigue

$$w_n = e^{\alpha+\beta E_n};$$

si se introducen de manera formal las notaciones

$$\beta = -\frac{1}{T}, \qquad \alpha = \frac{F}{T}$$

esta expresión coincide en forma con la distribución de Gibbs (31.1). Queda por demostrar que de la propia distribución de Gibbs, es decir, de manera puramente estadística, es posible deducir las relaciones termodinámicas fundamentales.

Vimos ya que la cantidad β y, por consiguiente, también T, debe ser la misma para todas las partes de un sistema que se encuentra en equilibrio. Además, es evi-

www.FreeLibros.me

dente que ha de ser $\beta < 0$, es decir, $T > 0$; de lo contrario la suma de normalización Σw_n divergiría necesariamente (ya que, debido a la existencia de la energía cinética de las partículas, la energía E_n puede tomar valores tan grandes cuanto se quiera). Todas estas propiedades coinciden con las propiedades fundamentales de la temperatura termodinámica.

Para deducir una relación cuantitativa partiremos, en cambio, de la condición de normalización

$$\sum_n e^{(F-E_n)/T} = 1.$$

Derivemos esta igualdad considerando el primer miembro como función de T y de ciertas cantidades λ_1, λ_2, ... que caracterizan las condiciones externas en que se encuentra el cuerpo considerado; estas magnitudes pueden determinar, por ejemplo, la forma y las dimensiones del volumen ocupado por el cuerpo. Los niveles de energía E_n dependen paramétricamente de los valores λ_1, λ_2, ...

Efectuando la derivación, escribiremos:

$$\sum \frac{w_n}{T}\left[dF - \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} d\lambda - \frac{F-E_n}{T} dT\right] = 0$$

(para abreviar, consideramos aquí tan sólo un parámetro externo λ). De aquí resulta

$$dF \sum_n w_n = d\lambda \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} + \frac{dT}{T}\left(F - \sum_n w_n E_n\right).$$

En el primer miembro de la igualdad es $\Sigma w_n = 1$, y en el segundo,

$$\sum_n w_n E_n = \bar{E}, \qquad \sum_n w_n \frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}}.$$

Teniendo también en cuenta que $F - \bar{E} = -TS$ y que *

$$\overline{\frac{\partial E_n}{\partial \lambda}} = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}, \tag{36.2}$$

* Si el hamiltoniano H (y con él también sus valores propios E_n) depende de un parámetro λ, se tiene

$$\frac{\partial E_n}{\partial \lambda} = \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}\right)_{nn}$$

(véase *Mecánica cuántica*, § 11, problema), de donde resulta la fórmula (36.2), una vez efectuado el promedio estadístico.

www.FreeLibros.me

obtenemos finalmente:

$$dF = -S\,dT + \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda}}\,d\lambda.$$

Ésta es precisamente la forma general de la diferencial de la energía libre.

De esta misma manera se puede obtener también la distribución de Gibbs con un número variable de partículas. Si se considera este número como una variable dinámica, es claro que también ella será una « integral del movimiento » (para un sistema aislado) y, además, aditiva. Por ello, deberemos escribir:

$$\log w_{nN} = \alpha + \beta E_n + \gamma N \tag{36.3}$$

donde γ, al igual que β, debe ser la misma para todas las partes del sistema en equilibrio. Haciendo

$$\alpha = \frac{\Omega}{T}, \qquad \beta = -\frac{1}{T}, \qquad \gamma = \frac{\mu}{T},$$

obtenemos una distribución de la forma (35.2), y luego, siguiendo el mismo método empleado más arriba, se puede obtener la expresión correspondiente para la diferencial del potencial Ω.

www.FreeLibros.me

Capítulo 4

EL GAS PERFECTO

§ 37. La distribución de Boltzmann

Uno de los más importantes objetos de estudio de la estadística física es el llamado *gas perfecto*. Con este nombre se entiende un gas en el cual la interacción entre sus partículas (moléculas) es tan débil que se puede despreciar. Esta posibilidad de prescindir de la interacción puede estar justificada físicamente bien porque la interacción de las partículas sea pequeña, cualquiera que sea la distancia entre ellas, bien porque el gas está suficientemente enrarecido. En este último caso, que es el más importante, el enrarecimiento del gas conduce a que sus moléculas se encuentren casi siempre a considerables distancias unas de otras, de modo que a tales distancias las fuerzas de interacción son ya prácticamente nulas.

La ausencia de interacción entre las moléculas permite reducir el problema cuántico de determinar los niveles de energía E_n de todo el gas en conjunto al problema de determinar los niveles de energía de una molécula individual. Estos niveles los designaremos por ε_k, donde el subíndice k representa el conjunto de los números cuánticos que determinan el estado de una molécula. Las energías E_n se expresan entonces como suma de las energías de cada una de las moléculas.

Sin embargo, no hay que perder de vista que incluso cuando no existe una interacción dinámica directa, en la mecánica cuántica encontramos una peculiar influencia mutua de las partículas que está ligada con su identidad (los llamados *efectos de intercambio*). Así, si las partículas « obedecen a la estadística de Fermi », dicha influencia se manifiesta en que en cada estado cuántico no pueden encontrarse simultáneamente más de una partícula *; una influencia análoga, pero que se manifiesta de otra manera, tiene lugar también en el caso de las partículas que « obedecen a la estadística de Bose ».

---

* Haremos notar que cuando se hable de estado cuántico de una partícula individual, nos referiremos siempre a estados completamente determinados por un conjunto de valores de todos los números cuánticos (incluida la orientación del momento cinético de la partícula, si es que ésta lo posee). No hay que confundir esos estados con los niveles cuánticos de energía — a un mismo nivel energético puede corresponder toda una serie de diferentes estados cuánticos (si el nivel es degenerado).

www.FreeLibros.me

Designemos por n_k el número de partículas del gas que se encuentran en el k-ésimo estado cuántico; los números n_k se llaman a veces *números de ocupación* de los diferentes estados cuánticos. Planteémos el problema de calcular los valores medios $\bar{n}_k$ de estos números, estudiando con detalle el caso extraordinariamente importante en que todos los números

$$\bar{n}_k \ll 1 \tag{37.1}$$

Este caso corresponde físicamente al de un gas suficientemente enrarecido. En lo que sigue se establecerá un criterio que garantiza el cumplimiento de esta condición, pero ya ahora indicaremos que, de hecho, se cumple para todos los gases moleculares o atómicos ordinarios. Esta condición se violaría solamente para densidades tan grandes, que la materia en modo alguno se podría considerar entonces efectivamente como un gas perfecto.

La condición $\bar{n}_k \ll 1$ para los números de ocupación medios significa que, en cada instante, en cada estado cuántico no se encuentra de hecho más de una partícula. Debido a ello se puede prescindir no solamente de las fuerzas de interacción directa de las partículas, sino también de la influencia mutua cuántica indirecta que hemos recordado más arriba. Esta circunstancia permite a su vez aplicar a las moléculas individuales la fórmula de distribución de Gibbs.

En efecto, la distribución de Gibbs se dedujo para cuerpos que son relativamente pequeños, aunque a la vez partes macroscópicas de grandes sistemas aislados. El carácter macroscópico de los cuerpos ofrecía la posibilidad de considerarlos como cuasiaislados, es decir, de prescindir, en cierto sentido, de sus interacciones con otras partes del sistema. En el caso considerado, las moléculas individuales del gas son sistemas cuasiaislados, aunque de ninguna manera se pueden considerar como cuerpos macroscópicos.

Aplicando a las moléculas del gas la fórmula de distribución de Gibbs, podemos afirmar que la probabilidad de que una molécula se encuentre en el k-ésimo estado, y por ello también el número medio $\bar{n}_k$ de moléculas en este estado, es proporcional a $e^{-\epsilon_k/T}$, es decir,

$$\bar{n}_k = ae^{-\epsilon_k/T}, \tag{37.2}$$

donde a es una constante que se determina por la condición de normalización

$$\sum_k \bar{n}_k = N \tag{37.3}$$

(N es el número total de partículas del gas). La distribución de moléculas de un gas perfecto entre los diferentes estados determinada por la fórmula (37.2) se llama *distribución de Boltzmann* (fue descubierta por BOLTZMANN para la estadística clásica en 1877).

El coeficiente constante en (37.2) se puede expresar en función de las magnitudes

www.FreeLibros.me

termodinámicas del gas. Para ello daremos todavía otra demostración de dicha fórmula basada en la aplicación de la distribución de Gibbs al conjunto de todas las partículas del gas que se encuentran en un estado cuántico dado. Es válido proceder así (incluso si los números n_k no son pequeños), ya que no existen fuerzas de interacción directa entre estas partículas y las restantes (al igual que no existen entre las partículas del gas perfecto en general) y los efectos cuánticos de intercambio se presentan solamente para partículas que se encuentran en un mismo estado. Suponiendo en la fórmula general de la distribución de Gibbs con un número variable de partículas (35.2) que $E = n_k\varepsilon_k$, $N = n_k$ y añadiendo el subíndice k a la magnitud Ω, obtenemos la distribución de probabilidades de los diferentes valores n_k en la forma

$$w_{nk} = e^{[\Omega_k + n_k(\mu - \varepsilon_k)]/T}. \tag{37.4}$$

En particular, $w_0 = e^{\Omega_k/T}$ es la probabilidad de que ninguna partícula se encuentre en el estado considerado. En el caso que aquí nos interesa, en el que $\bar{n}_k \ll 1$, la probabilidad w_0 es próxima a la unidad; por consiguiente, en la expresión

$$w_1 = e^{(\Omega_k + \mu - \varepsilon_k)/T}$$

para la probabilidad de encontrar una partícula en el k-ésimo estado, se puede hacer, prescindiendo de términos de orden superior de pequeñez, $e^{\Omega_k/T} = 1$. Entonces

$$w_1 = e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}.$$

En lo que concierne a las probabilidades de los valores $n_k \gg 1$, en esta misma aproximación deben hacerse iguales a cero. Por ello,

$$\bar{n}_k = \Sigma\, w_{nk} n_k = w_1 . 1$$

y obtenemos la distribución de Boltzmann en la forma

$$\bar{n}_k = e^{(\mu - \varepsilon_k)/T}. \tag{37.5}$$

De esta manera, el coeficiente en la fórmula (37.2) se expresa en función del potencial químico del gas.

§ 38. La distribución de Boltzmann en la estadística clásica

Si el movimiento de las moléculas del gas (y de los átomos que las forman) obedeciera a la mecánica clásica, en vez de la distribución en estados cuánticos podría-

www.FreeLibros.me

mos introducir la distribución de las moléculas en el espacio de las fases, es decir, según los impulsos y las coordenadas. Sea dN el número medio de moléculas « incluidas » en un elemento de volumen del espacio de las fases de una molécula $dp\,dq = dp_1 \ldots dp_r\,dq_1 \ldots dq_r$ (r es el número de grados de libertad de una molécula). Escribiremos este número en la forma

$$dN = n(p,q)\,d\tau, \qquad d\tau = \frac{dp\,dq}{(2\pi\hbar)^r} \tag{38.1}$$

y llamaremos a $n(p, q)$ *densidad en el espacio de las fases* (aunque $d\tau$ difiere de un elemento de volumen de dicho espacio en el factor $(2\pi\hbar)^{-r}$). En vez de (37.5) obtenemos ahora

$$n(p,q) = e^{[\mu-\varepsilon(p,\,q)]/T} \tag{38.2}$$

donde $\varepsilon(p, q)$ es la energía de una molécula en función de las coordenadas y de los impulsos de sus átomos.

Sin embargo, por lo general no todo el movimiento de la molécula resulta ser cuasiclásico, sino solamente el movimiento que corresponde a una parte de sus grados de libertad. En particular, en un gas que no se encuentre en un campo exterior, es siempre cuasiclásico el movimiento de translación de las moléculas. La energía cinética del movimiento de translación aparece entonces en la energía ε_k de una molécula como un sumando independiente, y la parte restante de la energía no contiene ni las coordenadas x, y, z ni los impulsos p_x, p_y, p_z del centro de masas de la misma. Esta circunstancia permite separar en la fórmula general de la distribución de Boltzmann un factor que determina la distribución de las moléculas del gas respecto de dichas variables. Es evidente que la distribución de las moléculas en el volumen ocupado por el gas será uniforme, simplemente, y el número de moléculas que, por unidad de volumen, tienen impulsos (del movimiento de translación) en intervalos dados dp_x, dp_y, dp_z toma la forma de la distribución de Maxwell

$$dN_{\mathrm{p}} = \frac{N}{V(2\pi mT)^{3/2}} e^{-(p_x^2+p_y^2+p_z^2)/2mT}\,dp_x\,dp_y\,dp_z, \tag{38.3}$$

$$dN_{\mathrm{v}} = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2T}\,dv_x\,dv_y\,dv_z \tag{38.4}$$

(m es la masa de una molécula), normalizada a N/V partículas por unidad de volumen.

Consideremos ahora un gas que se encuentra en un campo exterior en el que la energía potencial de una molécula es función sólo de las coordenadas de su centro de masas: $u = u(x, y, z)$ (tal es, por ejemplo, el campo gravitatorio). Si, como ocurre casi siempre en la práctica, el movimiento de translación en este campo es cuasi-

www.FreeLibros.me

clásico, $u(x, y, z)$ aparece en la energía de una molécula como sumando independiente. La distribución de Maxwell de las moléculas según las velocidades se conserva invariable, claro está, mientras que la distribución según las coordenadas del centro de masas se determina por la fórmula

$$dN_r = n_0 e^{-u(x, y, z)/T}\, dV. \tag{38.5}$$

Esta fórmula da el número de moléculas en el elemento de volumen espacial $dV = dx\, dy\, dz$; la cantidad

$$n(\mathbf{r}) = n_0 e^{-u(x, y, z)/T} \tag{38.6}$$

por lo tanto, representa la densidad de partículas. La constante n_0 es la densidad en los puntos en los que $u = 0$. La fórmula (38.6) se llama *fórmula de Boltzmann.*

En particular, en un campo gravitatorio uniforme dirigido a lo largo del eje z, es $u = mgz$ y la distribución de densidad del gas viene determinada por la llamada *fórmula barométrica*

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/T}, \tag{38.7}$$

donde n_0 es la densidad al nivel $z = 0$.

A grandes distancias de la Tierra, su campo gravitatorio debe representarse por su expresión newtoniana exacta, con lo que la energía potencial u tiende a cero en el infinito. Según la fórmula (38.6), la densidad del gas debería tender entonces en el infinito a un valor finito no nulo. Sin embargo, una cantidad finita de gas no se puede distribuir en un volumen infinito con una densidad que no se anule en ninguna parte. Esto significa que, en el campo gravitatorio, un gas (la atmósfera) no puede encontrarse en equilibrio y debe difundirse continuamente en el espacio.

Problemas

1. Hallar la densidad de un gas en un cilindro de radio R y longitud l que gira en torno de un eje con velocidad Ω (en el cilindro hay en total N moléculas).

Solución. En el § 34 se indicó que la rotación de un cuerpo como un todo es equivalente a un campo exterior con una energía poencial $-{}^1/_2 m\Omega^2 r^2$ (r es la distancia al eje de rotación). Por ello, la densidad del gas es

$$n(r) = Ae^{m\Omega^2 r^2/2T}.$$

La normalización da:

$$n(r) = \frac{Nm\Omega^2 e^{m\Omega^2 r^2/2T}}{2\pi Tl\,(e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1)}.$$

2. Hallar la distribución de las partículas según sus impulsos para un gas perfecto relativista.

www.FreeLibros.me

Solución. La energía de una partícula relativista se expresa en función de su impulso mediante la igualdad $\varepsilon = c\sqrt{m^2c^2+p^2}$ (c es la velocidad de la luz). La distribución en impulsos normalizada es

$$dN_p = \frac{N}{V} \frac{\exp\left\{-\dfrac{c\sqrt{(m^2c^2+p^2)}}{T}\right\}}{2\left(\dfrac{T}{mc^2}\right)^2 K_1\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)+\dfrac{T}{mc^2}K_0\left(\dfrac{mc^2}{T}\right)} \frac{dp_x\,dp_y\,dp_z}{4\pi(mc)^3}$$

donde K_0, K_1 son las funciones de McDonald (funciones de Hankel de argumento imaginario). En el cálculo de la integral de normalización se han utilizado las fórmulas:

$$\int_0^\infty e^{-z\cosh t}\,\operatorname{senh}^2 t\,dt = \frac{1}{z}K_1(z),$$

$$K_1'(z) = -\frac{1}{z}K_1(z) - K_0(z).$$

§ 39. Colisiones de las moléculas

Las moléculas de un gas encerrado en una vasija chocan en su movimiento con las paredes de la misma. Calculemos el número medio de choques de las moléculas del gas por unidad de superficie de pared y por unidad de tiempo.

Elijamos un elemento cualquiera de superficie de pared del recipiente e introduzcamos un sistema de coordenadas con el eje z dirigido perpendicularmente a este elemento de superficie (que podemos ahora escribir en la forma $dx\,dy$). De las moléculas del gas, en la unidad de tiempo llegan hasta la pared del recipiente, es decir, chocan con ella, únicamente aquéllas cuyas coordenadas z no son mayores que la componente v_z de su velocidad respecto de dicho eje (la cual, claro está, debe, además, estar dirigida hacia la pared, y no en sentido opuesto).

El número $d\nu_v$ de choques de las moléculas por unidad de tiempo (referido a la unidad de superficie de la pared), en los cuales las componentes de la velocidad se encuentran en intervalos dados dv_x, dv_y, dv_z se obtiene, por consiguiente, multiplicando la distribución (38.4) por el volumen del cilindro de base 1 cm^2 y altura igual a v_z. Obtenemos entonces:

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2T}\,v_z\,dv_x\,dv_y\,dv_z. \tag{39.1}$$

A partir de aquí es fácil hallar el número total ν de choques de las moléculas del gas con la unidad de superficie de pared del recipiente y en la unidad de tiempo. Para ello integremos (39.1) respecto de todas las velocidades v_z de 0 a ∞ y respecto de v_x y v_y de $-\infty$ a $+\infty$ (al integrar respecto de v_z no hay que hacerlo de $-\infty$

www.FreeLibros.me

a 0, ya que para $v_z < 0$ la molécula se aparta del elemento de pared considerado, y, por consiguiente, no choca con él). Esto da:

$$\nu = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{T}{2\pi m}} = \frac{P}{\sqrt{(2\pi m T)}} \tag{39.2}$$

(hemos expresado la densidad del gas en función de su presión de acuerdo con la ecuación de Clapeyron).

La fórmula (39.1) se puede escribir en coordenadas esféricas en el « espacio de las velocidades » introduciendo en vez de v_x, v_y, v_z el valor absoluto de la velocidad, v, y los ángulos polares θ y ϕ, que determinan su dirección y sentido. Si se elige como eje polar el eje z, se tendrá $v_z = v\cos\theta$ y

$$\mathrm{d}\nu_v = \frac{N}{V}\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2T} v^3 \operatorname{sen}\theta\cos\theta\,\mathrm{d}\theta\,\mathrm{d}\phi\,\mathrm{d}v. \tag{39.3}$$

Consideremos ahora las colisiones de las moléculas del gas entre sí. Para ello es necesario hallar, ante todo, la distribución de las moléculas según sus velocidades relativas (la velocidad es siempre la velocidad del centro de masas). Elijamos una cualquiera de las moléculas del gas y consideremos el movimiento de todas las restantes moléculas con relación a ésta, es decir, para cada molécula consideramos, no su velocidad absoluta v (respecto de las paredes del recipiente), sino la velocidad v' relativa a otra molécula dada. Con otras palabras, en vez de considerar las moléculas individualmente, consideramos cada vez el movimiento relativo de un par de moléculas, sin que nos interese el movimiento de su centro de masas común.

Se sabe por mecánica que la energía del movimiento relativo de dos partículas materiales (de masas m_1 y m_2) es igual a $\frac{1}{2}m'v'^2$, donde $m' = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ es su « masa reducida », y v' la velocidad relativa. Por ello, la distribución de las moléculas de un gas perfecto según sus velocidades relativas tiene la misma forma que la distribución según las velocidades absolutas, salvo que en vez de m aparece la masa reducida m'. Dado que todas las moléculas son idénticas, es $m' = m/2$, y para el número de moléculas que, por unidad de volumen, poseen una velocidad relativa a la molécula dada comprendida entre v' y $v' + \mathrm{d}v'$, obtenemos la expresión

$$\mathrm{d}N_{v'} = \frac{N}{V}\frac{\pi}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2} e^{-mv'^2/4T} v'^2\,\mathrm{d}v'. \tag{39.4}$$

Las colisiones de las moléculas entre sí pueden ir acompañadas de diferentes procesos: de su desviación (dispersión) en un cierto ángulo, de su desintegración en átomos, etc. Los procesos que ocurren en las colisiones se suelen caracterizar por sus « secciones eficaces ». Se llama *sección eficaz* de un cierto proceso que puede ocurrir en la colisión de una partícula dada con otras a la razón de la probabilidad

www.FreeLibros.me

de que dicha colisión se produzca en la unidad de tiempo a la densidad de flujo de partículas (densidad de flujo se llama al número de partículas de que se trate por unidad de volumen multiplicado por su velocidad). Por ello, el número de colisiones (por unidad de tiempo) de la partícula dada con otras en las que tiene lugar un cierto proceso cuya sección eficaz es σ, es igual a

$$\nu' = \frac{N\pi}{V}\frac{1}{2}\left(\frac{m}{\pi T}\right)^{3/2}\int_0^\infty e^{-mv'/4T}\sigma v'^3\,dv'. \tag{39.5}$$

El número total de tales colisiones que, por unidad de tiempo, ocurren en todo el volumen del gas es igual, evidentemente, a $\nu' N/2$.

PROBLEMAS

1. Hallar el número de choques de las moléculas de un gas con la unidad de área de pared en la unidad de tiempo para los que el ángulo entre la velocidad de la molécula y la normal a la superficie se encuentra entre θ y $\theta+d\theta$.

Solución.

$$d\nu_\theta = \frac{N}{V}\left(\frac{2T}{m\pi}\right)^{1/2}\operatorname{sen}\theta\cos\theta\,d\theta.$$

2. Hallar el número de choques de las moléculas de un gas con la unidad de área de pared en la unidad de tiempo para los que el valor absoluto de la velocidad se encuentra entre v y $v+dv$.

Solución.

$$d\nu_v = \frac{N}{V}\pi\left(\frac{m}{2\pi T}\right)^{3/2}e^{-mv^2/2T}v^3\,dv.$$

3. Hallar la energía cinética total E_{ch} de las moléculas de un gas que chocan con la unidad de área de pared en la unidad de tiempo.

Solución.

$$E_{\text{ch}} = \frac{N}{V}\sqrt{\frac{2T^3}{m\pi}} = P\sqrt{\frac{2T}{m\pi}}.$$

4. Hallar el número de colisiones de una molécula dada con las restantes en la unidad de tiempo. Las moléculas se consideran en este caso esferas rígidas de radio r.

Solución. La sección eficaz para las colisiones de moléculas entre sí será ahora

$$\sigma = \pi(2r)^2 = 4\pi r^2$$

(ya que la colisión tiene lugar cada vez que las moléculas pasan una por delante de otra a una distancia menor que $2r$). Substituyendo este valor en (39.5), se encuentra:

$$\nu = 16r^2\frac{N}{V}\sqrt{\frac{\pi T}{m}} = 16r^2 P\sqrt{\frac{\pi}{mT}}.$$

www.FreeLibros.me

§ 40. El gas perfecto no en equilibrio

La distribución de Boltzmann se puede deducir también siguiendo un método totalmente distinto a partir directamente de la condición de que la entropía de un gas como un todo, considerado como sistema aislado, debe ser máxima. Esta demostración posee de por sí un interés fundamental, ya que se basa en un método que hace posible calcular la entropía de un gas que se encuentra en un estado arbitrario macroscópico que no es de equilibrio.

Todo estado macroscópico de un gas perfecto se puede caracterizar de la siguiente manera. Distribuyamos todos los estados cuánticos de una partícula individual del gas en grupos, cada uno de los cuales está formado por estados próximos entre sí (en particular, con energías próximas), siendo en todo caso muy grande tanto el número de estados en cada grupo como también el número de partículas que se encuentran en ellos. Numeremos estos grupos de estados mediante el índice $j = 1, 2, \ldots$, y sea G_j el número de estados en el j-ésimo grupo y N_j el número de partículas en estos estados. El conjunto de números N_j caracterizará entonces por completo el estado macroscópico del gas.

El problema de calcular la entropía del gas se reduce al problema de determinar el peso estadístico $\Delta\Gamma$ del estado macroscópico dado, es decir, el número de maneras microscópicas que permiten realizar este estado. Considerando cada grupo de N_j partículas como un sistema independiente y designando por $\Delta\Gamma_j$ su peso estadístico, podemos escribir:

$$\Delta\Gamma = \prod_j \Delta\Gamma_j \tag{40.1}$$

De esta manera, el problema queda reducido al cálculo de $\Delta\Gamma_j$.

En la estadística de Boltzmann los números de ocupación medios de todos los estados cuánticos son pequeños comparados con la unidad. Esto significa que los números N_j de partículas deben ser pequeños respecto de los números G_j de estados ($N_j \ll G_j$), aunque, naturalmente, en cualquier caso sean de suyo muy grandes. Conforme se explicó en el § 37, el hecho de que los números medios de ocupación sean pequeños permite suponer que todas las partículas se distribuyen entre los diferentes estados con total independencia unas de otras. Colocando cada una de las N_j partículas en uno de los G_j estados, obtenemos en total $G_j^{N_j}$ distribuciones posibles, entre las que, sin embargo, las hay idénticas, ya que algunas difieren solamente en una permutación de las partículas entre sí (todas las partículas son idénticas). El número de permutaciones de N_j partículas es $N_j!$, y así el peso estadístico de la distribución de N_j partículas en G_j estados es igual a

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j^{N_j}}{N_j!}. \tag{40.2}$$

La entropía del gas se calcula como logaritmo de su peso estadístico

www.FreeLibros.me

$$S = \ln \Delta\Gamma = \sum \ln \Delta\Gamma_j$$

Substituyendo (40.2), tenemos:

$$S = \sum_j (N_j \ln G_j - \ln N_j!).$$

Teniendo presente que los números N_j son grandes, utilicemos para $\ln N_j!$ la fórmula aproximada $\ln N_j! = N_j \ln \left(\frac{N_j}{e}\right)$ * y obtendremos:

$$S = \sum_j N_j \ln \frac{eG_j}{N_j}. \tag{40.3}$$

Esta fórmula resuelve el problema planteado, ya que determina la entropía de un gas perfecto que se encuentra en un estado macroscópico arbitrario fijado por el conjunto de números N_j. Escribámosla introduciendo los números medios $\bar{n}_j$ de partículas en cada uno de los estados cuánticos del j-ésimo grupo:

$$\bar{n}_j = \frac{N_j}{G_j}. \tag{40.4}$$

Entonces

$$S = \sum_j G_j \bar{n}_j \ln \frac{e}{\bar{n}_j}. \tag{40.5}$$

Si el movimiento de las partículas es cuasiclásico, en esta fórmula se puede pasar a la distribución de las partículas en el espacio de las fases. Dividamos el espacio de las fases de una partícula en celdas $\Delta p^{(j)}\, \Delta q^{(j)}$ cada una de las cuales es pequeña, pero aun así contiene un número grande de partículas. El número de estados cuánticos « correspondientes » a estas celdas es igual a

$$G_j = \frac{\Delta p^{(j)} \Delta q^{(j)}}{(2\pi\hbar)^r} = \Delta\tau^{(j)} \tag{40.6}$$

(r es el número de grados de libertad de una partícula) y escribiremos el número de partículas en estos estados en la forma $N_j = n(p, q)\, \Delta\tau^{(j)}$, donde $n(p, q)$ es la densidad de distribución de las partículas en el espacio de las fases. Substituyamos estas expresiones en (40.5) y, luego, teniendo en cuenta que las celdas $\Delta\tau^{(j)}$ son

* Para N grande, la suma $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ldots + \ln N$ se puede substituir aproximadamente por la integral

$$\int_0^N \ln x \, dx = N \ln \frac{N}{e}$$

www.FreeLibros.me

pequeñas y que su número es grande, reemplacemos la suma respecto de j por una integración en todo el espacio de las fases de una partícula:

$$S = \int n \ln \frac{e}{n} d\tau. \tag{40.7}$$

En el estado de equilibrio la entropía debe tener un valor máximo (aplicada a un gas perfecto, esta proposición se llama a veces *teorema H de Boltzmann*). Veamos cómo se puede hallar, partiendo de esta condición, la función distribución de las partículas del gas en un estado de equilibrio estadístico. El problema consiste en hallar los valores n_j para los que la suma (40.5) presenta un máximo que sea posible cumpliéndose las condiciones adicionales

$$\sum_j N_j = \sum_j G_j \bar{n}_j = N$$

$$\sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j \epsilon_j G_j \bar{n}_j = E,$$

que expresan la constancia del número total de partículas N y de la energía total E del gas. Siguiendo el conocido método de los factores indeterminados de Lagrange, hay que igualar a cero las derivadas

$$\frac{\partial}{\partial \bar{n}_j}\left(S + \alpha N + \beta E \right) = 0, \tag{40.8}$$

donde α, β son ciertas constantes. Efectuando la derivación, se encuentra:

$$G_j(- \ln \bar{n}_j + \alpha + \beta\epsilon_j) = 0,$$

de donde $\ln \bar{n}_j = \alpha + \beta\varepsilon_j$, o bien

$$\bar{n}_j = e^{\alpha+\beta\epsilon_j}.$$

Ésta no es sino la distribución de Boltzmann que ya conocemos; las constantes α y β están ligadas con T y μ por las relaciones $\alpha = \mu/T$, $\beta = -1/T$ *.

* Estos valores de α y β podían haberse previsto ya: las ecuaciones (40.8) se pueden escribir en forma de relación entre diferenciales

$$dS + \alpha\, dN + \beta\, dE = 0,$$

relación que debe coincidir con la diferencial de la energía interna (para un volumen dado) $dE = T\,dS + \mu\, dN$.

www.FreeLibros.me

§ 41. Energía libre de un gas perfecto de Boltzmann

Apliquemos la fórmula general (31.3)

$$F = -T \ln \sum_n e^{-E_n/T} \tag{41.1}$$

al cálculo de la energía libre de un gas perfecto que obedece a la estadística de Boltzmann.

Escribiendo la energía E_n como suma de energías ε_k podemos reducir la suma respecto de todos los estados del gas a una suma con relación a todos los estados de una molécula individual. Cada estado del gas se determinará por un sistema de N valores ε_k (N es el número de moléculas del gas) que, en el caso de Boltzmann, se pueden considerar todos distintos entre sí (en cada estado molecular no hay más de una molécula). Excribiendo $e^{-E_n/T}$ en forma de producto de los factores $e^{-\varepsilon_k/T}$ para cada una de las moléculas y sumando independientemente respecto de todos los estados de cada una, obtendríamos la expresión

$$\left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\right)^N. \tag{41.2}$$

El conjunto de posibles valores ε_k es el mismo para todas las moléculas del gas, y por ello son también las mismas las sumas $\Sigma\, e^{-\varepsilon_k/T}$.

Sin embargo, es necesario no perder de vista el siguiente hecho. Todos los sistemas de N valores ε_k distintos que difieren tan sólo en la distribución de las moléculas idénticas del gas entre los niveles ε_k, corresponden a un mismo estado cuántico del gas. En la suma estadísticas de la fórmula (41.1), en cambio, cada uno de los estados debe tenerse en cuenta tan sólo una vez *. Por consiguiente, hay que dividir todavía la expresión (41.2) por el número de las posibles permutaciones de N moléculas entre sí, es decir, por $N!$ **. De esta manera,

$$\sum_n e^{-E_n/T} = \frac{1}{N!}\left(\sum_k e^{-\varepsilon_k/T}\right)^N \tag{41.3}$$

Substituyendo esta expresión en (41.1), obtenemos:

$$F = -NT \ln \sum_k e^{-\varepsilon_k/T} + T \ln N!$$

Dado que N es un número muy grande, para $\ln N!$ se puede utilizar la fórmula

$$\ln N! \cong N \ln \frac{N}{e}$$

---

* Cf. la nota en la pág.105.

** Es importante el hecho de que en la estadística de Boltzmann es relativamente pequeño el papel que representan los términos que en (41.2) contienen los mismos valores ε_k.

www.FreeLibros.me

(véase la nota en la pág. 135). Como resultado se obtiene la siguiente fórmula:

$$F = -NT \ln\left[\frac{e}{N}\sum_k e^{-\epsilon_k/T}\right], \tag{41.4}$$

que permite calcular la energía libre de cualquier gas constituido por moléculas idénticas y que obecece a la estadística de Boltzmann.

En la estadística clásica la fórmula (41.4) debe escribirse en la forma

$$F = -NT \ln\frac{e}{n}\int e^{-\epsilon(p,\,q)/T}\,d\tau, \tag{41.5}$$

donde la integración se efectúa en el espacio de las fases de una molécula, y $d\tau$ se ha definido en (38.1).

§ 42. La ecuación de estado de un gas perfecto

En el § 38 se hizo ya notar que el movimiento de translación de las moléculas de un gas es siempre cuasiclásico, pudiéndose escribir la energía de una molécula en la forma

$$\epsilon_k(p_x,p_y,p_z) = \frac{p_x^2+p_y^2+p_z^2}{2m}+\epsilon_k' \tag{42.1}$$

donde el primer término es su energía cinética de translación y por ε'_k se han designado los niveles de energía que corresponden a la rotación de la molécula y a su estado interno; ε'_k no depende ni de las velocidades ni de las coordenadas del centro de masas de la molécula (suponemos que no existe ningún campo exterior).

La suma estadística que sigue al símbolo de logaritmo en la fórmula (41.4) hay que substituirla ahora por la expresión

$$\sum_k \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} e^{-\epsilon'_k/T}\int_V\int\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\frac{1}{2mT}(p_x^2+p_y^2+p_z^2)}\,dp_x\,dp_y\,dp_z\,dV$$
$$= V\left(\frac{m\,T}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_k e^{-\epsilon_k'/T}. \tag{42.2}$$

(la integración respecto de x, y, z se extiende a todo el volumen del gas, V). Para la energía libre obtenemos:

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_k e^{-\epsilon_k'/T}\right]. \tag{42.3}$$

www.FreeLibros.me

La suma que aquí aparece no se puede calcular, claro está, de manera general, sin hacer alguna hipótesis acerca de las propiedades de las moléculas. Sin embargo, es esencial el hecho de que esta suma es función sólo de la temperatura. Por consiguiente, la dependencia de la energía libre respecto del volumen está completamente determinada por la fórmula (42.3), lo que hace posible obtener, a partir de ella, toda una serie de importantes resultados fundamentales acerca de las propiedades de un gas perfecto (que no se encuentre en un campo exterior).

Separando en (42.3) el término que contiene el volumen, escribiremos esta fórmula en la forma

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) \tag{42.4}$$

donde $f(T)$ es una cierta función de la temperatura.

De aquí se deduce para la presión del gas:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V},$$

o bien

$$PV = NT. \tag{42.5}$$

Hemos obtenido así la conocida ecuación de estado de un gas perfecto. Si la temperatura se mide en grados, entonces *

$$PV = NkT \tag{42.5a}$$

Conociendo F, es posible hallar también las otras magnitudes termodinámicas. Así, el potencial termodinámico es igual a

$$\Phi = -NT \ln \frac{eV}{N} + Nf(T) + PV.$$

Substituyendo V en función de P y T de acuerdo con (42.5) (Φ debe expresarse como función de P y T) e introduciendo una nueva función de la temperatura $\chi(T) = f(T) - T \ln T$, obtenemos

$$\Phi = NT \ln P + N\chi(T). \tag{42.6}$$

* Para una molécula-grado de gas ($N = 6{,}023 \cdot 10^{23}$ es el número de Avogrado) el producto $R = Nk$ se llama *constante de los gases:*

$$R = 8{,}314 \cdot 10^7 \text{ erg/grado.}$$

www.FreeLibros.me

La entropía se determina por

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N \ln \frac{eV}{N} - Nf'(T). \tag{42.7}$$

o bien, en función de P y T:

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -N \ln P - N\chi'(T). \tag{42.8}$$

Finalmente, la energía es igual a

$$E = F + TS = Nf(T) - NTf'(T). \tag{42.9}$$

Vemos así que la energía es función solamente de la temperatura del gas (lo mismo vale para la entalpía $W = E + PV = E + NT$). Esta circunstancia es, por lo demás, a priori obvia: dado que se ha supuesto que las moléculas de un gas perfecto no interactúan entre sí, la variación de su distancia mutua media al variar el volumen total del gas no puede manifestarse en su energía.

Junto con E y W, son también función solamente de la temperatura las capacidades caloríficas $C_v = (\partial E/\partial T)_V$ y $C_p = (\partial W/\partial T)_p$. En lo que sigue nos resultará conveniente utilizar las capacidades caloríficas referidas a una molécula; las designaremos por las letras minúsculas c:

$$C_v = Nc_v, \quad C_p = Nc_p \tag{42.10}$$

Dado que para un gas perfecto es $W - E = NT$, la diferencia $c_p - c_v$ posee un valor universal

$$c_p - c_v = 1 \tag{42.11}$$

(en unidades ordinarias, $c_p - c_v = k$) *.

PROBLEMAS

1. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas perfecto en la variación isotérmica de su volumen desde V_1 a V_2 (o de la presión de P_1 a P_2).

Solución. El trabajo buscado R es igual a la variación de la energía libre del gas, y según (42.4) tenemos:

* Puesto que la capacidad calorífica es la derivada de la energía (cantidad de calor) respecto de la temperatura, al pasar a unidades ordinarias (grados) hay que efectuar en las fórmulas la substitución:

$$C \to \frac{C}{k}.$$

www.FreeLibros.me

$$R = F_2 - F_1 = NT \ln \frac{V_1}{V_2} = NT \ln \frac{P_2}{P_1},$$

La cantidad de calor que se absorbe en este mismo proceso, es

$$Q = T(S_2 - S_1) = NT \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Por lo demás, esta última relación se sigue directamente también del hecho de que $R+Q$ es la variación de la energía, igual a cero para un gas perfecto en un proceso isotérmico.

2. Dos gases perfectos idénticos con idénticas temperaturas T e igual número de partículas N, pero a presiones diferentes P_1 y P_2, se encuentran en dos vasijas. Éstas se ponen luego en comunicación; determinar la variación de entropía.

Solución. Antes de unir las dos vasijas, la entropía de ambos gases, que es igual a la suma de sus entropías, vale $S_0 = -N \ln P_1 P_2 - 2N\chi'(T)$. Después de unirlas, la temperatura de los gases sigue siendo la misma (como se deduce de la conservación de la energía de los dos gases). En cambio, la presión se determina a partir de la relación

$$\frac{1}{P} = \frac{V_1+V_2}{2NT} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{P_1}+\frac{1}{P_2}\right).$$

La entropía es ahora igual a

$$S = 2N \ln \frac{P_1+P_2}{2P_1P_2} - 2N\chi'(T).$$

De esta manera, la variación de entropía es

$$\Delta S = N \ln \frac{(P_1+P_2)^2}{4P_1P_2}.$$

3. Hallar la energía de un gas perfecto que se encuentra en un recipiente cilíndrico (de radio R y altura h) que gira en torno de su eje con velocidad angular Ω.

Solución. De acuerdo con el § 34, la rotación equivale a la aparición de un campo «centrífugo» exterior con una energía potencial $u = -{}^1/_2 m\Omega^2 r^2$ (r es la distancia de la partícula al eje de rotación).

Cuando existe un campo exterior, en el integrando de la expresión (42.2) aparece un factor más, $e^{-u/T}$, debido a lo cual en el argumento del logaritmo en (42.3) el volumen V se substituye por la integral $\int e^{-u/T}\,dV$. Tenemos, por ello, la siguiente fórmula:

$$F = F_0 - NT \ln \frac{1}{V}\int e^{-u/T}\,dV,$$

donde F_0 es la energía libre del gas cuando no existe campo exterior.

En el presente caso, mediante esta fórmula resulta para la energía libre (en el sistema de coor-

www.FreeLibros.me

denadas en rotación):

$$F' = F_0 - NT \ln \frac{1}{\pi R^2 h} \int_0^h \int_0^R e^{m\Omega^2 r^2/2T} 2\pi r \, dr dz$$

$$= F_0 - NT \ln \left[\frac{2T}{m\Omega^2 R^2} (e^{m\Omega^2 R^2/2T} - 1) \right].$$

El momento cinético de rotación del gas es

$$M = -\frac{\partial F'}{\partial \Omega} = -\frac{2NT}{\Omega} + \frac{NmR^2\Omega}{1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T}}.$$

La energía en el sistema que gira con el cuerpo vale

$$E' = F' - T\frac{\partial F'}{\partial T} = E_0 - \frac{NmR^2\Omega^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} + NT,$$

y la energía en el sistema de coordenadas en reposo (véase 26.5),

$$E = E' + M\Omega = E_0 + \frac{NmR^2\Omega^2}{2(1 - e^{-m\Omega^2 R^2/2T})} - NT$$

(E_0 es la energía del gas en reposo).

§ 43. Gas perfecto con capacidad calorífica constante

Veremos en lo que sigue que en toda una serie de casos importantes la capacidad calorífica del gas es — en intervalos de temperatura más o menos amplios — una cantidad constante, independiente de la temperatura. Teniendo en cuenta esta circunstancia, calcularemos aquí de manera general las magnitudes termodinámicas de un gas de estas características.

Derivando la expresión (42.9) para la energía, se encuentra que la función $f(T)$ está ligada con el calor específico c_v por $-Tf''(T) = c_v$. Integrando esta relación, obtendremos:

$$f(T) = -c_v T \ln T - \zeta T + \epsilon_0$$

donde ζ y ε_0 son constantes. Substituyendo en (42.4), se obtiene para la energía libre la siguiente expresión final:

www.FreeLibros.me

$$F = N\epsilon_0 - NT \ln \frac{eV}{N} - Nc_v T \ln T - N\zeta T. \tag{43.1}$$

La constante ζ se llama *constante química* del gas. Para la energía tenemos:

$$E = N\epsilon_0 + Nc_v T, \tag{43.2}$$

es decir, una función lineal de la temperatura.

El potencial termodinámico Φ del gas se obtiene añadiendo a (43.2) la magnitud $PV = NT$, siendo necesario todavía expresar el volumen del gas en función de la presión y la temperatura. Se obtiene así:

$$\Phi = N\epsilon_0 + NT \ln P - Nc_p T \ln T - N\zeta T. \tag{43.3}$$

La entalpía $W = E + PV$ es igual a

$$W = N\epsilon_0 + Nc_p T. \tag{43.4}$$

Finalmente, derivando (43.1) y (43.3) respecto de la temperatura, obtenemos la entropía expresada en función de T y V o de T y P, respectivamente:

$$S = N \ln \frac{eV}{N} + Nc_v \ln T + (\zeta + c_v)N, \tag{43.5}$$

$$S = -N \ln P + Nc_p \ln T + (\zeta + c_p)N. \tag{43.6}$$

De estas expresiones para la entropía se puede obtener directamente, en particular, la dependencia que liga el volumen, la temperatura y la presión de un gas perfecto (con calor específico constante) en su expansión o compresión adiabática (esta es la llamada *adiabática de Poisson*). Dado que en un proceso adiabático la entropía se mantiene constante, de (43.6) se deduce: $-N \ln P + Nc_p \ln T = \text{const}$, de donde $T^{c_p}/P = \text{const}$ o bien, utilizando (42.11):

$$T^{\gamma} P^{1-\gamma} = \text{const}, \tag{43.7}$$

donde γ designa la razón constante

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v}. \tag{43.8}$$

Utilizando también la ecuación de estado $PV = NT$, obtenemos las relaciones entre T y V y entre P y V:

$$TV^{\gamma-1} = \text{const}, \qquad PV^{\gamma} = \text{const}. \tag{43.9}$$

www.FreeLibros.me

PROBLEMAS

1. Dos gases idénticos, con idénticas presiones P e igual número de partículas N, pero a temperaturas distintas T_1 y T_2, se encuentran en sendas vasijas cuyos volúmenes son V_1 y V_2. Éstas se ponen luego en comunicación. Hallar la variación de entropía.

Solución. Antes de unir las dos vasijas, la entropía de ambos gases (igual a la suma de sus entropías) era, según (42.6) $S_0 = -2N \ln P + Nc_p \ln T_1T_2$ *. Después de unirlas, se igualan las temperaturas de uno y otro gas. La suma de las energías de ambos gases permanece constante. Utilizando la expresión (43.3) para la energía, encontraremos:

$$T = {}^1/_2(T_1+T_2)$$

(T es la temperatura final, después de la igualación).

Una vez unidos los dos recipientes, el gas tiene $2N$ partículas y ocupa un volumen

$$V_1+V_2 = N(T_1+T_2)/P.$$

Su presión es ahora igual a $2NT/(V_1+V_2) = P$, es decir, sigue siendo la misma. Con ello la entropía es igual a

$$S = -2N \ln P + 2Nc_p \ln \frac{T_1+T_2}{2}.$$

La variación de la entropía vale

$$\Delta S = S-S_0 = Nc_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}.$$

2. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas perfecto en una compresión adiabática.

Solución. En un proceso adiabático la cantidad de calor $Q = 0$, de modo que $R = E_2 - E_1$, donde $E_2 - E_1$ es la variación de energía en el proceso. De acuerdo con (43.2), se encuentra: $R = Nc_v(T_2 - T_1)$, donde T_2 y T_1 son las temperaturas del gas después y antes del proceso; R se puede expresar en función de los volúmenes inicial y final, V_1 y V_2, utilizando la relación (43.10):

$$R = Nc_vT_1\left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}-1\right] = Nc_vT_2\left[1-\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right].$$

3. Hallar la cantidad de calor absorbida por un gas en un proceso que tiene lugar a volumen constante (proceso isocórico).

Solución. Dado que en el presente caso el trabajo $R = 0$, tenemos:

$$Q = E_2-E_1 = Nc_v(T_2-T_1)$$

4. Hallar el trabajo y la cantidad de calor en un proceso que tiene lugar a presión constante (proceso isobárico).

* Omitimos aquí todos los términos constantes de la entropía y de la energía que carecen de importancia para la solución del problema.

www.FreeLibros.me

Solución. A presión constante, tenemos:

$$R = -P(V_2 - V_1), \qquad Q = (W_2 - W_1)$$

de donde

$$R = N(T_1 - T_2), \qquad Q = Nc_p(T_2 - T_1)$$

5. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas y la cantidad de calor que éste absorbe cuando se le comprime del volumen V_1 al volumen V_2 de acuerdo con la ecuación $PV^n = a$ (proceso politrópico).

Solución. El trabajo es

$$R = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV = \frac{a}{n-1}(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

Dado que la suma de la cantidad de calor y del trabajo es igual a la variación total de energía, tenemos: $Q = Nc_v(T_2 - T_1) - R$, y dado que $T = PV/N = (a/N)V^{1-n}$, será

$$Q = a\left(c_v + \frac{1}{1-n}\right)(V_2^{1-n} - V_1^{1-n}).$$

6. Hallar el trabajo efectuado sobre un gas perfecto y la cantidad de calor que éste absorbe cuando el gas realiza un proceso cíclico (es decir, después del proceso vuelve al estado inicial) constituido por dos procesos isocóricos y dos isobáricos: el gas pasa de un estado a la presión y volumen P_1, V_1 a un estado con P_1, V_2, luego a un estado con P_2, V_2, luego a otro con P_2, V_1 y, finalmente, de nuevo al estado con P_1, V_1.

Solución. La variación de energía en el proceso cíclico es igual a cero, ya que el estado final coincide con el inicial. Por ello, el trabajo y la cantidad de calor recibidos por el gas en este proceso son iguales entre sí y de signos contrarios ($R = -Q$). Para hallar R en el caso considerado, observemos que en los procesos isocóricos el trabajo es igual a cero, mientras que en los dos procesos isobáricos vale $-P_1(V_2 - V_1)$ y $-P_2(V_1 - V_2)$, respectivamente. De esta manera,

$$R = (V_2 - V_1)\,(P_2 - P_1)$$

7. El mismo problema para un proceso cíclico constituido por dos isocoras y dos isotermas (los estados sucesivos del gas tienen los volúmenes y las temperaturas siguientes: 1) V_1, T_1; 2) V_1, T_2; 3) V_2, T_2; 4) V_2, T_1; 5) V_1, T_1).

Solución.

$$R = (T_2 - T_1)N \ln V_1/V_2$$

8. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isotérmicos y dos adiabáticos (los sucesivos estados tienen la entropía, la temperatura y la presión siguientes: 1) S_1, T_1, P_1; 2) S_1, T_2; 3) S_2, T_2, P_2; 4) S_2, T_1; 6) S_1, T_1, P_1).

Solución.

$$Q = (T_2 - T_1)(S_2 - S_1) = (T_2 - T_1)\left(N \ln \frac{P_1}{P_2} + Nc_p \ln \frac{T_2}{T_1}\right).$$

9. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isobáricos y dos isotérmicos (estados sucesivos: 1) P_1, T_1; 2) P_1, T_2; 3) P_2, T_2; 4) P_2, T_1; 5) P_1, T_1).

www.FreeLibros.me

Solución. El trabajo efectuado sobre el gas en los procesos isobáricos es igual a (véase problema 4) $N(T_1 - T_2)$ y $N(T_2 - T_1)$, y en los dos isotérmicos, a $NT_2 \ln P_2/P_1$ y $NT_1 \ln P_1/P_2$. Su suma es igual a

$$R = N(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

10. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isobáricos y dos adiabáticos (estados sucesivos del gas: 1) P_1, S_1, T_1; 2) P_1, S_2; 3) P_2, S_2, T_2; 4) P_2, S_1; 5) P_1, T_1, S_1).

Solución. La temperatura en el segundo estado es $T_2(P_2/P_1)^{(1-\gamma)/\gamma}$, y en el cuarto $T_1(P_1/P_2)^{(1-\gamma)/\gamma}$ (es posible hallarlas a partir de T_1 y T_2 mediante la relación (43.7)). La cantidad de calor absorbida por el gas en los procesos adiabáticos es igual a cero, y en los isobáricos vale (véase problema 4)

$$Nc_p\left[T_2\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} - T_1\right] \quad \text{y} \quad Nc_p\left[T_1\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} - T_2\right].$$

De esta manera

$$Q = Nc_pT_1\left[\left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1\right] + Nc_pT_2\left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{(1-\gamma)/\gamma} - 1\right].$$

11. El mismo problema para un ciclo formado por dos procesos isocóricos y dos adiabáticos (estados sucesivos: 1) V_1, S_1, T_1; 2) V_1, S_2; 3) V_2, S_2, T_2; 4) V_2, S_1; 5) V_1, S_1, T_1).

Solución. Mediante el resultado del problema 2, se encuentra:

$$R = Nc_vT_2\left[1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}\right] + Nc_vT_1\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right].$$

12. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener al poner en comunicación dos vasijas que contienen dos gases perfectos idénticos a igual temperatura T_0 y con igual número de partículas N, pero diferentes volúmenes V_1 y V_2.

Solución. El trabajo máximo se efectúa si el proceso tiene lugar de manera reversible, es decir, si se mantiene constante la entropía; el trabajo es entonces igual a la diferencia de energías antes y después del proceso (§ 19). Antes de unir los dos recipientes, la entropía de ambos gases, igual a la suma de sus entropías, valía según (43.5)

$$S_0 = N \ln \frac{e^2V_1V_2}{N^2} + 2Nc_v \ln T_0.$$

Después de conectarlos, tenemos un gas constituido por $2N$ partículas que ocupa un volumen $V_1 + V_2$ a una cierta temperatura T. Su entropía es

$$S = 2N \ln \frac{e(V_1+V_2)}{2N} + 2Nc_v \ln T.$$

A partir de la condición $S_0 = S$, se encuentra para la temperatura T:

www.FreeLibros.me

$$T = T_0\left[\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right]^{(\gamma-1)/2}.$$

La energía de ambos gases antes de unir las dos vasijas era $E_0 = 2Nc_vT_0$. Por ello, el trabajo máximo es

$$R_{\max} = E_0 - E = 2Nc_v(T_0 - T)$$
$$= 2Nc_vT_0\left[1-\left(\frac{4V_1V_2}{(V_1+V_2)^2}\right)^{(\gamma-1)/2}\right].$$

13. El mismo problema que en el caso anterior si antes de unir las vasijas los gases tenían la misma presión P_0 y diferentes temperaturas T_1 y T_2.

Solución. Análogamente a cómo se resolvió el problema 12, se encuentra:

$$R_{\max} = Nc_v\left\{T_1+T_2-2\gamma\sqrt{T_1T_2}\left[\frac{T_1T_2}{(T_1+T_2)^2}\right]^{(\gamma-1)/2}\right\}.$$

14. Hallar el trabajo mínimo que hay que efectuar sobre un gas perfecto para comprimirlo de la presión P_1 a la presión P_2 manteniendo constante la temperatura, igual a la temperatura del medio ($T = T_0$).

Solución. Según (20.2), el trabajo mínimo es $R_{\min} = (E_2 - E_1) - T_0(S_2 - S_1) + P_0(V_2 - V_1)$, donde los subíndices 1 y 2 indican que las magnitudes se refieren al gas antes y después de la compresión. En el caso presente, la energía E no varía (ya que la temperatura es constante), es decir, $E_2 - E_1 = 0$. Utilizando (43.6), se encuentra la variación de entropía al variar la presión de P_1 a P_2: $S_2 - S_1 = N \ln P_1/P_2$, mientras que la variación del volumen es: $V_2 - V_1 = NT_0(1/P_2 - 1/P_1)$. De aquí se sigue

$$R_{\min} = NT_0\left[\ln\frac{P_2}{P_1} + P_0\left(\frac{1}{P_2}-\frac{1}{P_1}\right)\right].$$

15. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener mediante un gas perfecto al enfriarlo desde la temperatura T a la temperatura del medio T_0 manteniendo constante el volumen.

Solución. Según la fórmula general (20.3), se encuentra:

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + Nc_vT_0 \ln\frac{T_0}{T}$$

16. El mismo problema para un gas que se enfría de la temperatura T a la temperatura del medio T_0 a la vez que se expande de tal manera que su presión pasa de P a la presión del medio P_0.

Solución.

$$R_{\max} = Nc_v(T - T_0) + NT_0 \ln\frac{P}{P} + Nc_pT_0 \ln\frac{T_0}{T} + N\left(T\frac{P_0}{P} - T_0\right).$$

17. De un gran depósito, térmicamente aislado, fluye un gas a temperatura T_0 que pasa a

www.FreeLibros.me

una vasija vacía asimismo térmicamente aislada, manteniéndose constante la presión del gas en el depósito. Hallar la variación de temperatura del gas en este proceso.

Solución. La energía E del gas en la vasija es la suma de la energía E_0 que tenía en el depósito y el trabajo efectuado sobre el gas en la « eyección » de éste. Dado que el estado del gas en el depósito se puede considerar estacionario, obtenemos la condición $W_0 = E$ (cf. § 18). De aquí se sigue para la temperatura del gas en la vasija

$$T = \gamma T_0.$$

§ 44. Ley de equipartición

Antes de pasar al cálculo detallado de las magnitudes termodinámicas de los gases teniendo en cuenta los diferentes efectos cuánticos, es útil considerar este mismo problema desde el punto de vista de la estadística puramente clásica. Veremos en lo que sigue en qué casos y hasta qué punto los resultados que así se obtienen pueden aplicarse a los gases reales.

Una molécula es una configuración de átomos que efectúan pequeñas oscilaciones en torno de determinadas posiciones de equilibrio que corresponden a un mínimo de su energía potencial de interacción. Esta última tiene entonces la forma

$$u = \epsilon_0 + \sum_{i,k=1}^{r_{vib}} a_{ik} q_i q_k,$$

donde ε_0 es la energía potencial de interacción de los átomos cuando todos ellos se encuentran en sus posiciones de equilibrio; el segundo término, en cambio, es una función cuadrática de las coordenadas que determinan las desviaciones de los átomos respecto de las posiciones de equilibrio. El número r_{vib} de coordenadas en esta función es el número de grados de libertad vibratorios de la molécula.

Este último se puede determinar a partir del número n de átomos en la misma. En efecto, una molécula n-atómica posee en total $3n$ grados de libertad. De ellos, tres corresponden al movimiento de translación de la molécula como un todo, y tres, a su rotación en conjunto. Si todos los átomos están situados sobre una misma recta (en particular, en una molécula diatómica), el número de grados de rotación es de dos en total. Así, pues, una molécula n-atómica no lineal posee $3n - 6$ grados de libertad vibratorios, y una molécula lineal, $3n - 5$. Para $n = 1$ no existen, claro está, grados de libertad vibratorios, ya que los tres grados de libertad del átomo corresponden al movimiento de translación.

La energía total ε de una molécula es la suma de las energías potencial y cinética Esta última es función cuadrática de todos los impulsos, cuyo número es igual al número total $3n$ de grados de libertad de la molécula. Por consiguiente, la energía ε es de la forma $\varepsilon = \varepsilon_0 + f_{II}(p, q)$, donde $f_{II}(p, q)$ es una función cuadrática (homogénea) de los impulsos y de las coordenadas; el número total de variables en esta función es $l = 6n - 6$ (para una molécula no lineal) o $l = 6n - 5$ (para una lineal);

www.FreeLibros.me

en un gas monoatómico se tiene $l = 3$, de modo que las coordenadas no figuran en absoluto en la expresión de la energía.

Substituyendo esta expresión de la energía en la fórmula (41.5), tenemos:

$$F = -NT \ln \frac{e \cdot e^{-\varepsilon_0/T}}{N} \int e^{-f_{II}(p,q)/T} \, d\tau.$$

Para determinar la dependencia de la integral que aquí aparece en función de la temperatura, efectuemos la substitución $p = p'\sqrt{T}$, $q = q'\sqrt{T}$ para todas las l variables de que depende la función $f_{II}(p, q)$. Dado el carácter cuadrático de esta función, se tendrá:

$$f_{II}(p, q) = T f_{II}(p', q'),$$

con lo que desaparece T en el exponente del integrando. En cambio, la transformación de las diferenciales de estas variables, que figuran en $d\tau$, dará un factor $T^{l/2}$, que pasa fuera del signo de integral. La integración respecto de las coordenadas vibratorias q se extiende al dominio de valores que corresponde a las vibraciones de los átomos dentro de la molécula. Sin embargo, dado que el integrando disminuye rápidamente al aumentar q, la integración se puede extender a todo el dominio de $-\infty$ a $+\infty$, al igual que para todos los impulsos. El cambio de variable que hemos efectuado no modifica entonces los límites de integración y toda la integral será una cierta constante que no depende de la temperatura. Teniendo también en cuenta que la integración respecto de las coordenadas del centro de masas de la molécula da el volumen V ocupado por el gas, obtenemos en definitiva para la energía libre una expresión de la forma

$$F = -NT \ln \frac{AVe^{-\varepsilon_0/T} T^{l/2}}{N}$$

(A es una constante). Desarrollando el logaritmo, obtenemos exactamente una expresión del tipo (43.1) con una capacidad calorífica constante igual a

$$c_v = \frac{l}{2} \tag{44.1}$$

El correspondiente valor de la capacidad calorífica $c_p = c_v + 1$ es igual a

$$c_p = \frac{l+2}{2} \tag{44.2}$$

Vemos así que un gas perfecto puramente clásico debe poseer una capacidad calorífica constante. La fórmula (44.1) permite en este caso enunciar la siguiente

www.FreeLibros.me

regla: a cada variable que aparece en la energía $\varepsilon(p, q)$ de una molécula corresponde una igual aportación, $^1/_2$, a la capacidad calorífica c_v del gas ($k/2$ en unidades ordinarias), o bien, lo que es lo mismo, una igual aportación $T/2$ a su energía. Esta regla se llama *ley de equipartición.*

Teniendo presente que de los grados de libertad de translación y de rotación intervienen en la energía $\varepsilon(p, q)$ solamente los correspondientes impulsos, podemos decir que cada uno de estos grados de libertad aporta a la capacidad calorífica una contribución igual a $^1/_2$. En cambio, cada grado de libertad vibratorio interviene en la energía $\varepsilon(p, q)$ con dos variables (una coordenada y un impulso) y su contribución a la capacidad calorífica es igual a 1.

Para el modelo considerado, es fácil hallar de forma general la distribución de las moléculas del gas según sus energías. Por comodidad, convengamos ahora en contar la energía de una molécula a partir del valor ε_0, es decir, excluyamos esta constante de la expresión para $\varepsilon(p. q)$. Consideremos el volumen del espacio de las fases de una molécula cuyos puntos corresponden a valores $\varepsilon(p, q)$ menores que (o iguales a) cierto valor dado ε. Con otras palabras, determinemos la integral $\tau(\varepsilon) = \int d\tau$, extendida al dominio $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$. De acuerdo con lo dicho antes, $\varepsilon(p, q)$ es función cuadrática de l variables. En vez de las l magnitudes, de entre las p, q, de que depende la energía $\varepsilon(p, q)$, introduzcamos nuevas variables $p' = p/\sqrt{\varepsilon}$, $q' = q/\sqrt{\varepsilon}$. Entonces la condición $\varepsilon(p, q) \leqslant \varepsilon$ pasa a ser

$$\epsilon(p', q') \leqslant 1,$$

y $\int d\tau$ se transforma en $\varepsilon^{l/2} \int d\tau'$. La integral $\int d\tau'$ no depende de ε, evidentemente, de modo que $\tau = \text{const}\, \varepsilon^{l/2}$. De aquí se sigue

$$d\tau(\epsilon) = \text{const}\, \epsilon^{(l/2)-1}\, d\epsilon$$

y la distribución de probabilidades para la energía

$$dw_\epsilon = Ae^{-\epsilon/T}\epsilon^{(l/2)-1}\, d\epsilon.$$

Determinando A a partir de la condición de normalización, encontramos:

$$dw_\epsilon = \frac{1}{T^{l/2}\Gamma(l/2)} e^{-\epsilon/T}\epsilon^{(l/2)-1}\, d\epsilon. \tag{44.3}$$

PROBLEMA

Hallar la capacidad calorífica de un gas perfecto en el caso ultrarrelativista (la energía de la partícula esté ligada con su impulso por la relación $\varepsilon = cp$, donde c es la velocidad de la luz).

www.FreeLibros.me

Solución. De acuerdo con (41.5) tenemos:

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int_0^\infty e^{-cp/T} 4\pi p^2 \, dp.$$

Efectuando la integración, resulta:

$$F = -NT \ln \frac{AVT^3}{N}$$

(A es una constante). A partir de aquí se obtiene para la capacidad calorífica el valor

$$c_v = 3$$

dos veces mayor que la de un gas monoatómico no relativista.

§ 45. Gas perfecto monoatómico

Un cálculo completo de la energía libre (y con ella, el de las restantes magnitudes termodinámicas) de un gas perfecto exige el cálculo efectivo de la suma estadística que aparece como argumento del logaritmo en la fórmula (42.3)

$$Z = \sum_k e^{-\varepsilon'_k/T} .$$

Aquí ε_k' representa los niveles de energía de un átomo o de una molécula (se excluye la energía cinética del movimiento de translación de la partícula). Si se efectúa la suma tan sólo respecto de los distintos niveles de energía, hay que tener en cuenta que un nivel puede ser degenerado y que entonces el término correspondiente debe figurar en la suma para todos los estados, tantas veces cuantas corresponda a la multiplicidad de la degeneración. Designemos esta última por g_k; en relación con esto, la multiplicidad de la degeneración de un nivel se suele llamar su *peso estadístico*. Omitiendo, para abreviar, el apóstrofo en ε_k', escribiremos la suma estadística que nos interesa en la forma

$$Z = \sum_k g_k e^{-\varepsilon_k/T} . \tag{45.1}$$

La energía libre del gas es

$$F = -NT \ln \left[\frac{eV}{N} \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2} Z \right]. \tag{45.2}$$

www.FreeLibros.me

Pasando a considerar los gases monoatómicos, haremos, ante todo, la siguiente observación fundamental. A medida que crece la temperatura del gas, aumenta el número de átomos que se encuentran en estados excitados, incluyendo entre ellos estados del espectro continuo que corresponden a la ionización del átomo. Para temperaturas no demasiado elevadas, el número de átomos ionizados en el gas es, hasta cierto punto, del todo insignificante. Pero lo que sí importa, sin embargo, es que el gas se encuentra prácticamente del todo ionizado ya para temperaturas para las que T es del orden de magnitud de la energía de ionización I_{ion} (y no solamente para $T \gg I_{ion}$ [véase acerca de esto § 106]). Por ello, sólo tiene sentido considerar un gas como no ionizado para aquellas temperaturas que cumplen la condición $T \ll I_{ion}$ *.

Como es sabido, los términos atómicos (prescindiendo de su estructura fina) se distribuyen de tal manera que la distancia del nivel fundamental al primer nivel excitado es comparable en magnitud con la energía de ionización. En consecuencia, para temperaturas $T \ll I_{ion}$, no sólo no se encontrarán en el gas átomos ionizados, sino ni tan sólo átomos excitados, de modo que se puede considerar que todos los átomos se encuentran en su estado normal.

Consideremos, en primer lugar, el caso más simple de los átomos que en su estado fundamental carecen de momento cinético, tanto orbital como de spin ($L = S = 0$); tales son, por ejemplo, los átomos de los gases nobles. En tal caso, el nivel normal no es degenerado y la suma estadística se reduce a un solo término: $Z = e^{-\varepsilon_0/T}$. Para los gases monoatómicos se suele hacer $\varepsilon_0 = 0$, es decir, se cuenta la energía a partir del nivel normal del átomo; entonces es $Z = 1$. Desarrollando el logaritmo en (45.2) en suma de términos, obtenemos para la energía libre una expresión del tipo (43.1) con calor específico constante

$$c_v = \tfrac{3}{2} \tag{45.3}$$

y constante química igual a

$$\zeta = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}, \tag{45.4}$$

El valor obtenido del calor específico se debe enteramente a los grados de libertad translatorios del átomo — a razón de $^1/_2$ para cada grado de libertad; recordemos que el movimiento de translación de las partículas de un gas es siempre cuasiclásico. Naturalmente, los « grados de libertad electrónicos » no influyen, en estas condicio-

* Para diferentes átomos los valores de la temperatura I_{ion}/k se encuentran entre $5 \cdot 10^4$° (átomos de los metales alcalinos) y $28 \cdot 10^4$° (helio).

www.FreeLibros.me

nes (ausencia en el gas de átomos excitados), sobre las magnitudes termodinámicas* .

Las expresiones obtenidas permiten deducir un criterio de aplicabilidad de la estadística de Boltzmann. En esta estadística se supone que son pequeños los números

$$\bar{n}_k = e^{(\mu-\epsilon_k)/T} \ll 1$$

[véase (37.1)]. Basta, evidentemente, exigir que se cumpla la condición

$$e^{\mu/T} \ll 1$$

Para el potencial químico $\mu = \Phi/N$ se tiene, a partir de (43.3) con los valores c_v y ζ dados en (45.3-4):

$$\mu = T \ln\left[\frac{P}{T^{5/2}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\right] = T \ln\left[\frac{N}{V}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right]. \tag{45.5}$$

Obtenemos así el criterio

$$\frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} \ll 1. \tag{45.6}$$

Esta condición exige, para una temperatura dada, un enrarecimiento suficiente del gas. La substitución de valores numéricos pone de manifiesto que para todos los gases atómicos (y moleculares) esta condición podría de hecho ser violada tan sólo para densidades tales que se manifestarían ya de manera esencial las interacciones de las partículas y, por ello, sería imposible, de todas formas, considerar el gas como perfecto.

Es útil indicar la siguiente interpretación intuitiva del criterio obtenido. Dado que la mayoría de los átomos poseen una energía del orden de T, y por ello un impulso del orden de $\sqrt{mT}$, cabe decir que todos los átomos ocupan en el espacio de las fases un volumen que es del orden de $V(mT)^{3/2}$. A este volumen « corresponden » $\sim V(mT)^{3/2}/\hbar^3$ estados cuánticos. En el caso de Boltzmann, este número debe

* Es claro que la « parte electrónica » de las magnitudes termodinámicas no se puede considerar de manera clásica, cualesquiera que sean las condiciones. Con relación a esto hagamos observar el hecho (que en esencia hemos supuesto implícitamente ya antes) de que en la estadística clásica los átomos deben considerarse como partículas que no poseen una estructura interna. La imposibilidad de aplicar la estadística a los fenómenos intraatómicos cuando aquélla se basa en la mecánica clásica se manifiesta también en el absurdo a que conduciría el substituir en las fórmulas clásicas para la distribución en energía las interacciones de los electrones con el núcleo del átomo. La energía de estas últimas es de la forma $-a/r$, donde r es la distancia de un electrón al núcleo y a una constante. Si efectuáramos la substitución, obtendríamos en la distribución un factor $e^{a/rT}$ que tiende a infinito cuando $r = 0$; esto significaría que en el equilibrio térmico todos los electrones deberían « caer » sobre el núcleo.

www.FreeLibros.me

ser grande comparado con el número N de partículas, de donde se sigue precisamente (45.6).

Finalmente, haremos la siguiente observación. A primera vista, las fórmulas obtenidas en este párrafo se encuentran en contradicción con el teorema de Nernst: ni la entropía ni el calor específico tienden a cero para $T = 0$. Sin embargo, no hay que olvidar que en aquellas condiciones en las que se formula el teorema de Nernst todos los gases reales se condensan ya para temperaturas suficientemente bajas. En efecto, el teorema de Nernst exige que la entropía del cuerpo, para un valor dado de su volumen, tienda a cero cuando $T \to 0$. Pero cuando $T \to 0$ la tensión de vapor saturado de todas las substancias llega a ser tan pequeña cuanto se quiera, de modo que una cantidad dada finita de materia en un volumen finito dado no puede mantenerse en forma gaseosa para $T \to 0$.

Si, por otra parte, se considera un modelo de gas, en principio posible, constituido por partículas que se repelen entre sí, aunque este gas nunca se condensará, de todas formas y para temperaturas suficientemente bajas dejará de ser válida la estadística de Boltzmann; la aplicación de la estadística de Fermi o de la de Bose, en cambio, conduce a expresiones que satisfacen al teorema de Nernst conforme veremos más adelante.

§ 46. Gas monoatómico. Influencia del momento cinético electrónico

Si en el estado normal de un átomo es diferente de cero uno de los momentos cinéticos L o S, el nivel normal carece, como antes, de estructura fina. De hecho, el que no exista estructura fina del nivel normal está siempre ligado con la anulación del momento cinético orbital L; en cambio, el spin S puede ser diferente de cero (por ejemplo, los átomos en los vapores de metales alcalinos).

Un nivel con spin S es degenerado con multiplicidad $2S+1$. La única diferencia en comparación con el caso considerado en el párrafo que precede estriba solamente en que la suma estadística Z pasa a ser igual a $2S+1$ (en vez de 1), como resultado de lo cual a la constante química (45.4) se añade la cantidad *

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \tag{46.1}$$

Si el término normal de un átomo presenta estructura fina, hay que tener en cuenta que los intervalos de esta estructura pueden, en general, ser comparables

* Como referencia escribiremos la fórmula para el potencial químico de un gas perfecto monoatómico con un peso estadístico (multiplicidad de la degeneración) del estado fundamental igual a g:

$$\mu = T \ln\left[\frac{P}{gT^{5/2}}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{m}\right)^{3/2}\right] = T \ln\left[\frac{N}{gV}\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}\right]. \tag{46.1 a}$$

Esta fórmula se aplica también a un gas de Boltzmann de partículas elementales; así, para un gas electrónico es $g = 2$.

www.FreeLibros.me

con T; por ello, en la suma estadística deben tenerse en cuenta todas las componentes de estructura fina del término normal.

Como es sabido, las componentes de estructura fina difieren entre sí en los valores del momento cinético total del átomo (para los mismos momentos cinéticos orbital L y de spin S). Designemos estos niveles, contándolos a partir del más bajo de ellos, por ε_J. Cada nivel con un valor J dado es degenerado según las direcciones del momento cinético total, con una multiplicidad $2J+1$ *. Por consiguiente, la suma estadística toma la forma

$$Z = \sum_J (2J+1)e^{-\varepsilon_J/T}; \tag{46.2}$$

la suma se extiende a todos los valores posibles de J (para L y S dados). Para la energía libre obtenemos:

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum_J (2J+1)e^{-\varepsilon_J/T}\right]. \tag{46.3}$$

Esta expresión se simplifica considerablemente en dos casos límite. Supongamos que la temperatura es tan elevada que T resulta grande comparada con todos los intervalos de estructura fina:

$$T \gg \epsilon_J.$$

Entonces se puede hacer $e^{-\varepsilon_J/T} \cong 1$ y Z pasa a ser igual, simplemente, al número total de componentes de estructura fina $(2S+1)(2L+1)$. En la expresión para la energía libre figurará la capacidad calorífica constante antes introducida $c_v = 3/2$, y a la constante química (45.4) se añade la cantidad

$$\zeta_{SL} = \ln(2S+1)(2L+1). \tag{46.4}$$

Las mismas expresiones para las magnitudes termodinámicas (con otro valor de ζ) se obtienen también en el caso límite opuesto, es decir, cuando T es pequeña comparada con los intervalos de estructura fina**. En este caso se pueden omitir en la suma (46.2) todos los términos salvo aquél para el que $\varepsilon_J = 0$ (la más baja componente de estructura fina, es decir, el nivel normal del átomo). En definitiva, el término complementario con relación a (45.4) en la constante química

* Suponemos que al átomo es aplicable el llamado enlace de Russell-Saunders — véase *Mecánica cuántica*, § 72.

** Como ejemplo indicaremos que las cantidades ε_J/k para las componentes del término normal triplete del átomo de oxígeno son iguales a 230 y 320°, para las componentes del término normal quintuplete del átomo de hierro, tienen valores entre 600 y 1400°, y para el término normal doblete del átomo de cloro, es igual a 1300°.

www.FreeLibros.me

resulta igual a

$$\zeta_J = \ln (2J+1) \tag{46.5}$$

donde J es el momento cinético total del átomo en el estado normal.

De esta manera, cuando existe estructura fina del término fundamental de un átomo, la capacidad calorífica del gas toma un mismo valor constante para temperaturas suficientemente bajas y suficientemente elevadas, y en el intervalo entre unas y otras depende de la temperatura, pasando por un máximo. Además, no hay que perder de vista que para aquellos gases de los que de hecho cabe hablar aquí (vapores de metales pesados, oxígeno atómico, etc.), es importante tan sólo la región de altas temperaturas, en la que la capacidad calorífica del gas es ya constante.

Hasta aquí hemos prescindido por completo de la posible existencia en el átomo de un spin nuclear i diferente de cero. Como es sabido, la existencia del spin nuclear conduce al llamado desdoblamiento hiperfino de los niveles atómico. Los intervalos de esta estructura son, sin embargo, tan extremadamente estrechos que se les puede considerar pequeños comparados con T para absolutamente todas las temperaturas a las que el gas existe como gas *. Por ello, al calcular la suma estadística, se puede prescindir por completo de las diferencias de energía entre las componentes de un multiplete hiperfino y tener en cuenta este desdoblamiento tan sólo como un aumento de la multiplicidad de la degeneración de todos los niveles (y, por lo tanto, también de la suma Z) en un múltiplo $2i+1$. De acuerdo con esto, en la energía libre aparece un término complementario « nuclear »

$$F_{nuc} = - NT \ln (2i+1) \tag{46.6}$$

Este término no cambia la capacidad calorífica del gas (la correspondiente energía es $E_{\text{nuc}} = 0$) y conduce solamente a cambiar la entropía en $S_{\text{nuc}} = N \ln (2i+1)$, es decir, la constante química en $\zeta_{\text{nuc}} = \ln (2i+1)$.

Teniendo en cuenta que la interacción del spin nuclear con la envuelta electrónica es extraordinariamente débil, la parte « nuclear » de las magnitudes termodinámicas no representa de ordinario ningún papel en los diferentes procesos térmicos, desapareciendo totalmente de las ecuaciones. En consecuencia, prescindiremos de estos términos, como se hace de ordinario; con otras palabras, convendremos en contar la entropía no a partir del valor 0, sino a partir del valor S_{nuc} debido a los spins nucleares.

* Las temperaturas que corresponden a los intervalos de estructura hiperfina de los diferentes átomos se encuentran entre los límites de 0,1 a 1,5°.

www.FreeLibros.me

§ 47. Gases diatómicos con moléculas de átomos distintos. Rotación de las moléculas

Pasando al cálculo de las magnitudes termodinámicas de un gas diatómico, indicaremos ante todo que, de manera análoga a como tenía sentido considerar los gases monoatómicos tan sólo para temperaturas T que son pequeñas comparadas con la energía de ionización, los gases diatómicos se pueden considerar tales únicamente bajo la condición de que T sea pequeña comparada con la energía de disociación de la molécula *. Esta circunstancia, a su vez, conduce a que en la suma estadística hay que tener en cuenta solamente el término electrónico normal de la molécula.

Comenzaremos el estudio por el caso más importante, aquél en que la molécula del gas, en su estado normal electrónico, no posee ni spin ni momento cinético orbital de rotación respecto del eje ($S = 0$, $\Lambda = 0$); este término electrónico carece, claro está, de estructura fina. Además, hay que distinguir el caso de las moléculas constituidas por átomos diferentes (en particular, por diferentes isótopos de un mismo elemento), y las moléculas formadas por átomos idénticos, ya que el último caso presenta características específicas propias. En este párrafo supondremos que la molécula está formada por átomos diferentes.

Como es sabido, un nivel de energía de una molécula diatómica se compone, dentro de cierta aproximación, de tres partes independientes: la energía electrónica (en la que se incluye también la energía de interacción coulombiana de los núcleos en su posición de equilibrio, y que contaremos a partir de la suma de las energías de los dos átomos separados), la energía de rotación y la energía de las vibraciones de los núcleos dentro de la molécula. Para un término electrónico singlete, estos niveles pueden escribirse en la forma **

$$\epsilon_{vK} = \epsilon_0 + \hbar\omega(v+\tfrac{1}{2}) + \frac{\hbar^2}{2I}K(K+1) \tag{47.1}$$

Aquí ε_0 es la energía electrónica, $\hbar\omega$ el cuanto vibratorio, v el número cuántico vibratorio, K el número cuántico de rotación (momento cinético de rotación de la molécula), $I = m'r_0^2$ el momento de inercia de la molécula ($m' = \dfrac{m_1 m_2}{m_1+m_2}$ es la masa reducida de los dos átomos, r_0 es el valor de equilibrio de la distancia entre núcleos).

Al substituir la expresión (47.1) en la suma estadística, ésta se descompone, evidentemente, en tres factores independientes:

$$Z = e^{-\epsilon_0/T} Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} \tag{47.2}$$

---

* Indicaremos como ejemplo las temperaturas I_{dis}/k para algunas moléculas diatómicas: H_2:52000°; N_2:85000°; O_2:59000°; Cl_2:29000°; NO:61000°; CO:98000°.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 82.

www.FreeLibros.me

donde las sumas « rotatoria » y « vibratoria » se definen por

$$Z_{\text{rot}} = \sum_{K=0}^{\infty}(2K+1)e^{-(\hbar^2/2TI)K(K+1)}, \tag{47.3}$$

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega/T)(v+1/2)}, \tag{47.4}$$

y el factor $2K+1$ en Z_{rot} tiene en cuenta la degeneración de los niveles rotatorios según las direcciones del momento cinético **K**. Según esto, la energía libre se representa como suma de tres partes:

$$F = -NT \ln\left[\frac{eV}{N}\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] + F_{\text{rot}} + F_{\text{vib}} + N\epsilon_0 \tag{47.5}$$

($m = m_1+m_2$ es la masa de la molécula). El primer término se puede llamar parte *translatoria* F_{tr} (ya que está ligada con los grados de libertad del movimiento de translación de la molécula), y

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln Z_{\text{rot}}, \qquad F_{\text{vib}} = -NT \ln Z_{\text{vib}} \tag{47.6}$$

las partes *rotatoria* y *vibratoria*. La parte translatoria se expresa siempre por una fórmula del tipo (43.1) con una capacidad calorífica constante $c_{tr} = 3/2$ y una constante química igual a

$$\zeta_{\text{tr}} = \frac{3}{2} \ln \frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{47.7}$$

La capacidad calorífica total del gas se escribirá como suma de varios términos:

$$c_v = c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}}, \qquad c_p = c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}} + c_{\text{vib}} + 1, \tag{47.8}$$

cada uno de los cuales está ligado, respectivamente, con la excitación térmica del movimiento de translación de la molécula, de su rotación y de las vibraciones de los átomos dentro de ella.

Calculemos ahora la energía libre de rotación. Si la temperatura es tan elevada que

$$T \gg \frac{\hbar^2}{2I}$$

(« el cuanto de rotación » $\hbar^2/2I$ es pequeño comparado con T) *, los términos con

* De hecho, esta condición siempre se cumple para todos los gases, excluidos los dos isótopos del hidrógeno. Como ejemplo daremos los valores de $\hbar^2/2\,kI$ para algunas moléculas: H_2:85,4°; D_2:43°; HD:64°; N_2:2,9°; O_2:2,1°; Cl_2:0,36°; NO:2,4°; HCl:15,2°.

www.FreeLibros.me

grandes valores de K representan el papel fundamental en la suma (47.3). Pero para grandes valores de K la rotación de la molécula es cuasiclásica. Por lo tanto, en este caso, la suma estadística Z_{rot} se puede susbstituir por la correspondiente integral clásica:

$$Z_{rot} = \int e^{-\epsilon(\mathbf{M})/T}\, d\tau_{rot} \tag{47.9}$$

donde $\epsilon(\mathbf{M})$ es la expresión clásica de la energía cinética de rotación en función del momento $\mathbf{M}$. Introduciendo un sistema de coordenadas en rotación ξ, η, ζ ligado a la molécula, con el eje ζ a lo largo del eje de la misma, y teniendo en cuenta que una molécula diatómica posee dos grados de libertad rotatorios y que el momento cinético de rotación de un sistema mecánico lineal es perpendicular a su eje, escribiremos:

$$\epsilon(M) = \frac{1}{2I}(M^2_\xi + M^2_\eta).$$

El elemento $d\tau_{rot}$ es el producto, dividido por $(2\pi\hbar)^2$ de las diferenciales $dM_\xi d\,M_\eta$ y de las diferenciales de las « coordenadas generalizadas » correspondientes a M_ξ y M_η, es decir, de los ángulos infinitesimales de rotación en torno de los ejes ξ y η: $d\phi_\xi\, d\phi_\eta$ *. Pero el producto de dos ángulos de rotación infinitamente pequeños en torno de los ejes ξ y η no es sino un elemento de ángulo sólido do_ξ correspondiente a la dirección del tercer eje ζ; la integración respecto del ángulo sólido dará el valor 4π. De esta manera, tenemos **:

$$Z_{rot} = \frac{4\pi}{(2\pi\hbar)^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int \exp-\left[\frac{1}{2TI}(M_\xi^2 + M_\eta^2)\right] dM_\xi dM_\eta = \frac{2I}{\hbar^2}T.$$

De aquí resulta para la energía libre

$$F_{rot} = -NT\ \ln T - NT\ \ln\frac{2I}{\hbar^2}. \tag{47.10}$$

---

* No hay que perder de vista que esta notación es, en cierto sentido, puramente convencional, ya que $d\phi_\eta$ y $d\phi_\xi$ no son diferenciales totales de ninguna función de la posición de los ejes.

** Este valor Z_{rot} se puede obtener también de otra manera: considerando grandes los números K en la suma (47.3) y substituyendo la suma por una integración respecto de K, se encuentra:

$$Z_{rot} \cong \int_0^\infty 2Ke^{-K^2\hbar^2/2IT}\, dK = \frac{2TI}{\hbar^2}$$

www.FreeLibros.me

Por consiguiente, para el caso considerado de temperaturas no demasiado bajas, la parte de la capacidad calorífica que corresponde a la rotación resulta ser constante e igual a $c_{\text{rot}} = 1$, de acuerdo con los resultados generales del análisis clásico en el § 44 (a razón de 1/2 por cada grado de libertad de rotación). La parte de la constante química que corresponde a la rotación es $\zeta_{\text{rot}} = \ln(2I/\hbar^2)$. Veremos más adelante que existe un amplio intervalo de temperaturas en el que se cumple la condición $T \gg \hbar^2/2I$, a la vez que la parte vibratoria de la energía libre, y con ella también la parte vibratoria de la capacidad calorífica, no existen. En este intervalo, la capacidad calorífica de un gas diatómico es igual a $c_v = c_{\text{tr}} + c_{\text{rot}}$, es decir,

$$\left.\begin{aligned} c_v &= \tfrac{5}{2} \\ c_p &= \tfrac{7}{2} \end{aligned}\right\} \tag{47.11}$$

y la constante química $\zeta = \zeta_{\text{tr}} + \zeta_{\text{rot}}$:

$$\zeta = \ln\left[\frac{2I}{\hbar^5}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \tag{47.12}$$

En el caso extremo opuesto de bajas temperaturas

$$T \ll \hbar^2/2I$$

basta conservar los dos primeros términos de la suma:

$$Z_{\text{rot}} = 1 + 3e^{-\hbar^2/IT},$$

y obtenemos para la energía libre, dentro de la misma aproximación:

$$F_{\text{rot}} = -3NTe^{-\hbar^2/IT}. \tag{47.13}$$

De aquí se siguen la entropía

$$S_{\text{rot}} = \frac{3N\hbar^2}{IT}e^{-\hbar^2/IT}\left(1 + \frac{IT}{\hbar^2}\right). \tag{47.14}$$

y la capacidad calorífica

$$c_{\text{rot}} = 3N\left(\frac{\hbar^2}{IT}\right)^2 e^{-\hbar^2/IT}. \tag{47.15}$$

Así, pues, la entropía y la capacidad calorífica rotatorias de un gas tienden a cero, cuando $T \to 0$, según una ley esencialmente exponencial. A bajas temperaturas, por consiguiente, un gas diatómico se comporta como si fuese monoatómico; tanto

www.FreeLibros.me

su capacidad calorífica como su constante química tienen los mismos valores que tendría un gas monoatómico formado por partículas de masa m.

En el caso general de temperaturas arbitrarias, la suma Z_{rot} debe calcularse numéricamente. En la fig. 3 se presenta el gráfico de c_{rot} en función de $2TI/\hbar^2$. La capacidad calorífica de rotación presenta un máximo igual a 1,1 para $T = 0{,}81\ (\hbar^2/2I)$, pasado el cual tiende asintóticamente al valor clásico 1 *.

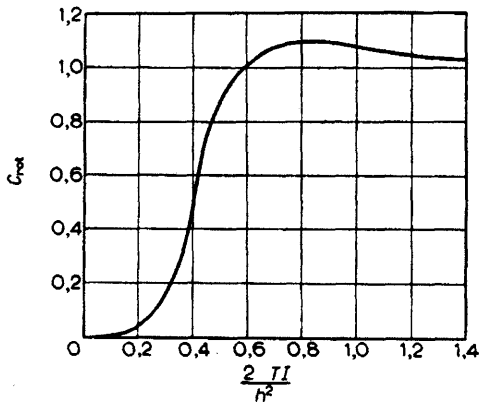


FIG. 3

§ 48. Gas diatómico con moléculas de átomos idénticos. Rotación de las moléculas

Las moléculas diatómicas constituidas por átomos idénticos presentan características específicas, lo que hace necesario modificar algunas de las fórmulas obtenidas en el párrafo que precede.

Ante todo consideremos el caso límite de altas temperaturas, que permite un análisis clásico. Gracias a que ambos núcleos son idénticos, los dos sentidos opuestos en que puede orientarse el eje de la molécula (que difieren simplemente en la permutación de los núcleos) corresponden ahora a un mismo estado físico de la misma. Por ello, la integral estadística clásica (47.9) debe dividirse por 2. Esta circunstancia conduce a modificar la constante química, que pasa a ser igual a

$$\zeta_{rot} = \ln (I/\hbar^2). \tag{48.1}$$

* Se puede obtener un desarrollo asintótico de las magnitudes termodinámicas para grandes valores de $2\,TI/\hbar^2$. Para la capacidad calorífica, los dos primeros términos del desarrollo son

$$c_{rot} = 1 + \frac{1}{45}\left(\frac{\hbar^2}{2TI}\right)^2$$

Sin embargo, hay que tener en cuenta que este desarrollo da una mala aproximación para la función $c_{rot}(T)$.

www.FreeLibros.me

Por igual razón desaparece el factor 2 también en el argumento del logaritmo en la suma $\zeta_{tr}+\zeta_{rot}$ (47.12).

Cambios más fundamentales deben introducirse para temperaturas que exigen un tratamiento cuántico. Dado que, de hecho, toda la cuestión tiene interés solamente en la aplicación a los dos isótopos del hidrógeno (H_2 y D_2), nos limitaremos en lo que sigue a estos dos gases precisamente. Como es sabido *, la condición de simetría cuántica respecto de los núcleos conduce a que en el término electrónico ${}^1\Sigma^+_g$ (término normal de la molécula de hidrógeno) los niveles de rotación con valores pares e impares de K presentan diferente multiplicidad de degeneración nuclear: los niveles con K par (impar) se presentan solamente para un spin total par (impar) de ambos núcleos y tienen multiplicidades de degeneración relativa

$$g_g = \frac{i}{2i+1}, \qquad g_u = \frac{i+1}{2i+1}$$

para spin i semientero de los núcleos, o bien

$$g_g = \frac{i+1}{2i+1}, \qquad g_u = \frac{i}{2i+1}$$

cuando i es entero. Para el hidrógeno se ha adoptado una terminología según la cual las moléculas que se encuentran en estados con el mayor peso estadístico nuclear se llaman moléculas de *ortohidrógeno*, y las que se encuentran en estados con peso mínimo, moléculas de *parahidrógeno*. De esta manera para las moléculas H_2 y D_2 tenemos los siguientes valores de los pesos estadísticos

$$H_2(i=\tfrac{1}{2})\begin{cases}\text{orto } g_u = \tfrac{3}{4},\\ \text{para } g_g = \tfrac{1}{4},\end{cases} \qquad D_2(i=1)\begin{cases}\text{orto } g_g = \tfrac{2}{3},\\ \text{para } g_u = \tfrac{1}{3}.\end{cases}$$

El índice g indica que la molécula tiene un spin nuclear total par (0 para H_2; 0,2 para D_2) y momentos cinéticos de rotación K pares; el índice u indica spins nucleares totales impares (1 para H_2 y D_2) y valores impares de K.

Mientras que en las moléculas con núcleos diferentes la multiplicidad nuclear de degeneración es la misma en todos los niveles rotatorios y, por consiguiente, tener en cuenta esta degeneración conduciría solamente a una variación de la constante química que no nos interesa, dicha multiplicidad modifica aquí la propia forma de la suma estadística, que hay que escribir ahora de la siguiente manera **:

$$Z_{rot} = g_g Z_g + g_u Z_u, \tag{48.2}$$

* Véase *Mecánica cuántica*, § 86.

** La normalización que hemos adoptado para los pesos estadísticos nucleares (tal que $g_g+g_u=1$) significa que contamos la entropía a partir del valor $\ln(2i+1)^2$ de acuerdo con la condición adoptada al fin del § 46.

www.FreeLibros.me

donde

$$Z_g = \sum_{K=0,2,\ldots} (2K+1)e^{-(\hbar^2/2IT)K(K+1)}, \tag{48.3}$$

$$Z_u = \sum_{K=1,3,\ldots} (2K+1)e^{-(\hbar^2/2IT)K(K+1)}.$$

De manera análoga varía la energía libre

$$F_{\text{rot}} = -NT \ln (g_g Z_g + g_u Z_u) \tag{48.4}$$

y las demás magnitudes termodinámicas. A altas temperaturas

$$Z_g \cong Z_u \cong \tfrac{1}{2} Z_{\text{rot}} = \frac{TI}{\hbar^2},$$

de modo que para la energía libre se obtiene, como debía ser, la expresión clásica anterior.

Cuando $T \to 0$, la suma Z_g tiende a la unidad, y Z_u tiende exponencialmente a cero; por consiguiente, a bajas temperaturas, un gas se comportará como un gas monoatómico (capacidad calorífica $c_{\text{rot}} = 0$) a cuya constante química hay que añadir solamente la « parte nuclear », igual a $\zeta_{\text{nuc}} = \ln g_g$.

Las fórmulas escritas aquí se aplican, claro está, a un gas que se encuentra en equilibrio térmico completo. En un tal gas, la razón del número de moléculas de parahidrógeno al de moléculas de ortohidrógeno es una función determinada de la temperatura, igual, según la distribución de Boltzmann, a

$$\left.\begin{aligned} x_{H_2} &= \frac{N_{\text{orto-H}_2}}{N_{\text{para-H}_2}} = \frac{g_u Z_u}{g_g Z_g} = \frac{3Z_u}{Z_g} \\ \frac{1}{x_{D_2}} &= \frac{N_{\text{orto-D}_2}}{N_{\text{para-D}_2}} = \frac{g_g Z_g}{g_u Z_u} = \frac{2Z_g}{Z_u} \end{aligned}\right\} \tag{48.5}$$

Al variar la temperatura de 0 a ∞, la razón x_{H_2} varía de 0 a 3, y la x_{D_2}, de 0 a $^1/_2$ (para $T = 0$ todas las moléculas, naturalmente, se encuentran en un estado con el menor valor de K, el $K = 0$, lo que corresponde a para-H_2 o a orto-D_2 puros).

Sin embargo, no hay que perder de vista que la probabilidad de que varíe el spin nuclear total en las colisiones de moléculas es muy pequeña. Como consecuencia, las moléculas de ortohidrógeno y de parahidrógeno se comportan prácticamente como modificaciones del hidrógeno distintas que no se transforman entre sí *. Como resultado, nos encontramos en la práctica no con un gas en equilibrio, sino con una mezcla de las modificaciones orto y para que no está en equilibrio, si bien las cantidades relativas de una y otra poseen un valor constante dado **. La ener-

* Si no existen catalizadores especiales.

** Para un gas ordinario, que se encuentra durante largo tiempo a la temperatura ambiente, esta razón es igual a $x_{H_2} = 3$, $x_{D_2} = {}^1/_2$.

www.FreeLibros.me

gía libre de esta mezcla es igual a la suma de las energías libres de ambas componentes.

En particular, para $x = \infty$ (orto-H_2 puro o para-D_2 puro) tenemos:

$$F_{\text{rot}} = -NT \log g_u Z_u.$$

A bajas temperaturas ($\hbar^2/2IT \gg 1$), en Z_u se puede conservar solamente el primer término de la suma, de modo que será $Z_u = 3e^{-\hbar^2/IT}$, y la energía libre

$$F_{\text{rot}} = N\frac{\hbar^2}{I} - NT \ln 3g_u.$$

Esto significa que el gas se comportará como monoatómico ($c_{\text{rot}} = 0$), apareciendo en la constante química un término complementario $\ln 3g_u$, y en la energía un término constante $N\hbar^2/I$, que corresponde a la energía de rotación de todas las moléculas con $K = 1$.

§ 49. Gas diatómico. Vibraciones de los átomos

La parte vibratoria de las magnitudes termodinámicas de un gas llega a cobrar importancia para temperaturas considerablemente más altas que la parte de rotación, dado que los intervalos de estructura vibratoria de los términos son grandes comparados con los intervalos de la estructura de rotación *.

Sin embargo, supondremos que la temperatura es grande sólo hasta el punto en que, en esencia, están excitados únicamente los niveles de vibración no demasiado elevados. En tal caso, las vibraciones son pequeñas (y, por consiguiente, también armónicas), y los niveles de energía se determinan por la expresión ordinaria $\hbar\omega(v+{}^1/_2)$, utilizada en (47.4).

El cálculo de la suma estadística de vibración Z_{vib} (47.4) se efectúa de manera elemental. Debido a la rápida convergencia de la serie, la suma se puede extender formalmente hasta $v = \infty$. Convendremos en contar la energía de la molécula a partir del más bajo nivel vibratorio [$v = 0$; es decir, incluimos el término $\hbar\omega/2$ en la constante ε_0 que aparece en (47.1)].

Tenemos entonces:

$$Z_{\text{vib}} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(\hbar\omega/T)v} = \frac{1}{1-e^{-\hbar\omega/T}},$$

* Como ejemplo indicaremos los valores de $\hbar\omega/k$ para algunos gases diatómicos: H_2:6100°; N_2:3340°; O_2:2230°; NO:2690°; HCl:4140°.

www.FreeLibros.me

de donde resulta para la energía libre

$$F_{\text{vib}} = NT \ln (1-e^{-\hbar\omega/T}), \tag{49.1}$$

para la entropía

$$S_{\text{vib}} = -N \ln (1-e^{-\hbar\omega/T}) + \frac{N\hbar\omega}{T(e^{\hbar\omega/T}-1)}, \tag{49.2}$$

para la energía

$$E_{\text{vib}} = \frac{N\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1} \tag{49.3}$$

y para la capacidad calorífica

$$c_{\text{vib}} = \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 \frac{e^{\hbar\omega/T}}{(e^{\hbar\omega/T}-1)^2}. \tag{49.4}$$

En la fig. 4 se representa gráficamente c_{vib} en función de $T/\hbar\omega$.

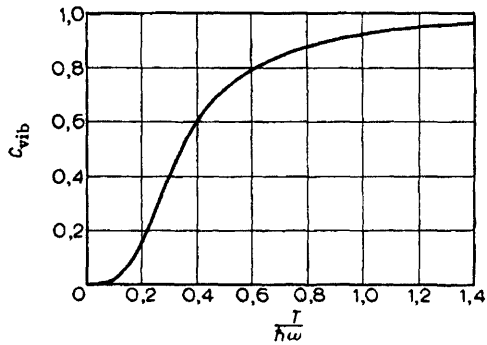


FIG. 4

A bajas temperaturas ($\hbar\omega \gg T$) todas estas magnitudes tienden exponencialmente a cero:

$$\begin{aligned} F_{\text{vib}} &= -NTe^{-\hbar\omega/T}, \\ c_{\text{vib}} &= \left(\frac{\hbar\omega}{T}\right)^2 e^{-\hbar\omega/T}. \end{aligned} \tag{49.5}$$

www.FreeLibros.me

En cambio, a altas temperaturas ($\hbar\omega \ll T$) tenemos:

$$F_{\text{vib}} = -NT \ln T + NT \ln \hbar\omega - N\frac{\hbar\omega}{2} \tag{49.6}$$

a la que corresponde una capacidad calorífica constante $c_{\text{vib}} = 1$ * y una constante química $\zeta_{\text{vib}} = -\ln \hbar\omega$. Sumando con los valores (47.11), (47.12), se encuentra que para temperaturas $T \gg \hbar\omega$ la capacidad calorífica total de un gas diatómico es igual a **

$$c_v = \frac{7}{2}, \qquad c_p = \frac{9}{2} \tag{49.7}$$

y la constante química

$$\zeta = \ln\left[\frac{(2)I}{\omega\hbar^6}\left(\frac{m}{2\pi}\right)^{3/2}\right]. \tag{49.8}$$

Para las moléculas de átomos idénticos debe omitirse en esta fórmula el factor (2). Los dos primeros términos del desarrollo de E_{vib} son

$$E_{\text{vib}} = NT - \tfrac{1}{2}N\hbar\omega. \tag{49.9}$$

La aparición del término constante $-\tfrac{1}{2}N\hbar\omega$ se debe a que contamos la energía a partir del más bajo nivel cuántico (es decir, a partir de la energía de las « vibraciones nulas »), mientras que la energía clásica debería contarse a partir del mínimo de la energía potencial.

La expresión (49.6) para la energía libre se puede obtener, naturalmente, también de manera clásica, ya que para $T \gg \hbar\omega$ son esenciales los números cuánticos v grandes, para los que el movimiento es cuasiclásico. La energía clásica de pequeñas vibraciones con frecuencia ω tiene la forma

$$\epsilon_{\text{vib}}(p,q) = \frac{p^2}{2m'} + \frac{m'\omega^2 q^2}{2}$$

(m' es la masa reducida). La integración con esta expresión para ε da para la integral estadística el valor

$$Z_{\text{vib}} = \frac{1}{2\pi\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\epsilon_{\text{vib}}/T}\, dp dq = \frac{T}{\hbar\omega}, \tag{49.10}$$

* De acuerdo nuevamente con los resultados clásicos del § 44.

** Como se ve en la figura 4, c_{vib} coincide de hecho aproximadamente con su valor límite 1 ya para $T \gtrsim \hbar\omega$ (así, para $T/\hbar\omega = 1$ es $c_{\text{vib}} = 0{,}93$). La condición práctica de aplicabilidad de las expresiones clásicas se puede escribir en la forma $T \gg \hbar\omega/3$.

www.FreeLibros.me

que corresponde a (49.6) * (dada la rápida convergencia de la integral, la integración respecto de q se puede efectuar entre los límites $-\infty$ y $+\infty$).

Para temperaturas suficientemente altas, cuando se excitan vibraciones con valores de v grandes, pueden llegar a cobrar importancia fundamental los efectos de anarmonicidad de las vibraciones y las interacciones de éstas con la rotación de la molécula (estos efectos son, en principio, del mismo orden). Gracias a que v es grande, la correspondiente corrección a las magnitudes termodinámicas se puede determinar por métodos clásicos.

Consideremos la molécula como un sistema mecánico de dos partículas, que interactúan según la ley $U(r)$, en el sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo su centro de masas. La energía (la función de Hamilton) que describe clásicamente de manera exacta la rotación y la vibración del sistema, es suma de la energía cinética (como energía de una partícula de masa reducida m') y la energía potencial $U(r)$. La integral estadística, después de integrar respecto de los impulsos, se reduce a una integral respecto de las coordenadas:

$$\int e^{-U(r)/T}\ \mathrm{d}V,$$

y después de integrar con relación a los ángulos (en coordenadas esféricas) queda la integral

$$\int_0^\infty e^{-U(r)/T}\ r^2\,\mathrm{d}r.$$

La aproximación que corresponde a vibraciones armónicas y a una rotación de la molécula, unas y otra independientes, se obtiene si se hace $U(r) = U_0 + {}^1/_2 m'\omega^2(r-r_0)^2$ y en la integración se substituye el factor lentamente variable r^2 por ${r_0}^2$, donde r_0 es la distancia de equilibrio entre ambas partículas; $U_0 = U(r_0)$. Para tener en cuenta el carácter anarmónico de las vibraciones y su interacción con la rotación, escribiremos ahora

$$U(r) = U_0 + \frac{m'\omega^2 {r_0}^2}{2}(\xi^2 - \alpha\xi^3 + \beta\xi^4) \qquad (49.11)$$

[$\xi = (r/r_0) - 1$, α y β son constantes**] y desarrollaremos luego todo el integrando, una vez separado de él el factor

$$\exp\{-(U_0 + \tfrac{1}{2}m'\omega^2 {r_0}^2\xi^2)/T\}$$

---

* Este mismo valor se obtiene substituyendo la suma respecto de v por una integración respecto de $\mathrm{d}v$.

** Estas constantes se pueden expresar en función de las constantes espectroscópicas de la molécula (véase *Mecánica cuántica*, § 82).

www.FreeLibros.me

en potencias de ξ. En el desarrollo hay que conservar los términos que, después de la integración, darán la primera potencia de la temperatura que sigue a la potencia principal; la integración respecto de ξ se efectúa entre los límites $-\infty$ y $+\infty$. El término de orden cero del desarrollo da el valor ordinario de la integral estadística, y todos los restantes, la corrección buscada. Prescindiendo de los cálculos intermedios, he aquí el resultado final para la corrección a la energía libre:

$$F_{\text{anar}} = -NT^2\frac{1}{2I\omega^2}\left[1+3\alpha-\frac{3}{2}\beta+\frac{15}{8}\alpha^2\right]. \tag{49.12}$$

De esta manera, los efectos de anarmonicidad de las vibraciones (y de la interacción de éstas con la rotación) conducen a una corrección en la energía libre que es proporcional al cuadrado de la temperatura. De acuerdo con esto, a la capacidad calorífica se añade un término que es proporcional a la primera potencia de la temperatura.

§ 50. Gas diatómico. Influencia del momento cinético electrónico

Algunas moléculas (a decir verdad, muy pocas) poseen un momento cinético orbital o de spin no nulo en su estado electrónico normal.

Como es sabido, el que exista un momento cinético orbital Λ diferente de cero conduce a una doble degeneración del término electrónico, que corresponde a la doble posibilidad de orientación de este momento respecto del eje de la molécula *. Esta circunstancia se refleja en las magnitudes termodinámicas de un gas en el sentido de que gracias a que la suma estadística queda multiplicada por 2, se añade a la constante química la cantidad

$$\zeta_\Lambda = \ln 2. \tag{50.1}$$

La existencia de un spin S distinto de cero conduce al desdoblamiento en $2S+1$ términos; los intervalos de esta estructura fina, sin embargo, son tan pequeños (para $\Lambda = 0$), que es siempre posible prescindir de ellos en el cálculo de las magnitudes termodinámicas. La existencia del spin no nulo conduce solamente a aumentar la multiplicidad de la degeneración de todos los niveles en un factor $(2S+1)$, de acuerdo con lo cual a la constante química se añade la cantidad

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \tag{50.2}$$

Un estudio especial exige la estructura fina que resulta de ser $S \neq 0$, $\Lambda \neq 0$.

* Rigurosamente hablando, tiene lugar un desdoblamiento del término en dos niveles (la llamada duplicación-Λ), la distancia entre los cuales, sin embargo, es tan pequeña, que podemos aquí prescindir de ella por completo.

www.FreeLibros.me

Los intervalos de estructura fina pueden en este caso alcanzar valores que obliguen a tenerlos en cuenta en el cálculo de las magnitudes termodinámicas. Deduzcamos las fórmulas para el caso de un término electrónico doblete * . Cada componente del doblete electrónico tiene su estructura propia de vibración y rotación, cuyos parámetros se pueden considerar iguales para ambas componentes. Por ello, en la suma estadística (47.2) aparece aun un factor:

$$Z_{el} = g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}$$

donde g_0, g_1 son las multiplicidades de degeneración de las componentes del doblete, y Δ la distancia entre ellas. A la energía libre se suma así una parte « electrónica » que vale

$$F_{el} = -NT \ln (g_0 + g_1 e^{-\Delta/T}). \tag{50.3}$$

Escribamos también la capacidad calorífica « electrónica » que debe añadirse a las otras componentes de la capacidad calorífica:

$$c_{el} = \frac{(\Delta/T)^2}{\left[1+\frac{g_0}{g_1}e^{\Delta/T}\right]\left[1+\frac{g_1}{g_0}e^{-\Delta/T}\right]}. \tag{50.4}$$

En ambos límites, $T \to 0$ y $T \to \infty$, c_{el} tiende, naturalmente, a cero, y para una cierta temperatura $T \sim \Delta$ presenta un máximo.

PROBLEMA

Determinar la corrección a la energía libre del oxígeno debida al primer término electrónico excitado de la molécula O_2 (véase la nota). La temperatura es grande comparada con el cuanto vibratorio, pero pequeña en comparación con la distancia Δ entre el término normal $^3\Sigma$ y el excitado $^1\Delta$.

Solución. La suma estadística es

$$Z = 3 . \frac{T}{\hbar\omega} . \frac{TI}{\hbar^2} + 2e^{-\Delta/T} . \frac{T}{\hbar\omega'} . \frac{TI'}{\hbar^2}$$

donde el primer término y el segundo representan las sumas estadísticas para los términos fundamental y excitado, cada una de las cuales es el producto de factores electrónico, vibratorio y

* Este caso se presenta en el NO; el término electrónico normal de la molécula NO es el doblete $\Pi_{1/2, 3/2}$ con una anchura (en grados) $\Delta = 178°$. Ambas componentes del doblete son doblemente degeneradas.

Un caso singular se presenta en el oxígeno. El término electrónico normal de la molécula O_2 es un triplete muy estrecho $^3\Sigma$, cuya anchura se puede despreciar. Pero, por pura casualidad, el término siguiente (excitado) $^1\Delta$ (doblemente degenerado) se encuentra a una distancia relativamente próxima, $\Delta = 11300°$, y puede excitarse a altas temperaturas, lo que influye sobre las magnitudes termodinámicas.

www.FreeLibros.me

de rotación. La corrección buscada a la energía libre es así

$$F_{1_\Delta} = -NT \ln\left(1+\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2} e^{-\Delta/T}\right) \cong -NT\frac{2\omega r_0'^2}{3\omega' r_0^2} e^{-\Delta/T}$$

donde ω, r_0 y ω', r'_0 son las frecuencias y las distancias de equilibrio entre los núcleos en los estados electrónicos normal y excitado.

§ 51. Gas poliatómico

La energía libre de un gas poliatómico, como la de un gas diatómico, se puede representar en forma de suma de tres partes: translatoria, rotatoria y vibratoria. La parte translatoria se caracteriza, como antes, por una capacidad calorífica y una constante química iguales a

$$c_{\text{trans}} = \frac{3}{2}, \qquad \zeta_{\text{trans}} = \frac{3}{2}\ln\frac{m}{2\pi\hbar^2}. \tag{51.1}$$

Gracias a que los momentos de inercia de las moléculas poliatómicas son grandes (y, por consiguiente, sus cuantos de rotación son pequeños) el movimiento de rotación se puede considerar siempre como clásico *. Una molécula poliatómica tiene tres grados de libertad de rotación y, en general, tres momentos principales de inercia diferentes I_1, I_2, I_3. Por ello, su energía cinética de rotación es

$$\epsilon_{\text{rot}} = \frac{M_\xi^2}{2I_1}+\frac{M_\eta^2}{2I_2}+\frac{M_\zeta^2}{2I_3} \tag{51.2}$$

donde ξ, η, ζ son las coordenadas en el sistema en rotación cuyos ejes coinciden con los ejes principales de inercia de la molécula (dejamos de lado, por el momento, el caso particular de las moléculas constituidas por átomos colocados sobre una misma recta). Esta expresión debe substituirse en la integral estadística

$$Z_{\text{rot}} = \int' e^{-\epsilon_{\text{rot}}/T}\, d\tau_{\text{rot}} \tag{51.3}$$

donde

$$d\tau_{\text{rot}} = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} dM_\xi\, dM_\eta\, dM_\zeta\, d\phi_\xi\, d\phi_\eta\, d\phi_\zeta,$$

* Los efectos de cuantizar la rotación se pueden observar solamente en el metano CH_4, en el que deben aparecer para temperaturas de, aproximadamente, 50 °K (véase el problema en este párrafo).

www.FreeLibros.me

y el apóstrofo en la integral significa, como de ordinario, que la integración debe extenderse solamente a aquellas orientaciones de la molécula que son físicamente distintas entre sí.

Si la molécula posee algún eje de simetría, ciertas rotaciones en torno de este eje transforman la molécula en sí misma y se reducen a la permutación de átomos idénticos. Es claro que el número de orientaciones de la molécula físicamente indistinguibles es igual al número de los giros que le son permitidos en torno del eje de simetría (incluyendo la transformación idéntica, es decir, un giro de 360°). Designando este número por σ*, podemos efectuar, simplemente, la integración en (51.3) respecto de todas las orientaciones, dividiendo a la vez toda la expresión por σ.

En el producto $d\phi_\xi\, d\phi_\eta\, d\phi_\zeta$ de tres rotaciones infinitamente pequeñas, se puede considerar $d\phi_\xi\, d\phi_\eta$ como un elemento do_ζ de ángulo sólido para la dirección del eje ζ. La integración respecto de este último se efectúa independientemente de la integración respecto de los giros $d\phi_\zeta$ en torno del mismo eje ζ y da el valor 4π. La integración luego respecto de $d\phi_\zeta$ da otro factor 2π. Integrando también respecto de $dM_\xi\, dM_\eta\, dM_\zeta$ (entre los límites $-\infty$ y $+\infty$), se encuentra en definitiva:

$$Z_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2}{\sigma(2\pi\hbar)^3}(2\pi T)^{3/2}(I_1I_2I_3)^{1/2} = \frac{(2T)^{3/2}(\pi I_1I_2I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}.$$

De aquí se sigue para la energía libre

$$F = -\tfrac{3}{2}NT\,\ln T - NT\,\ln\frac{(8\pi I_1I_2I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3}. \tag{51.4}$$

De esta manera, para la capacidad calorífica de rotación tenemos, de acuerdo con el § 44:

$$c_{\text{rot}} = \tfrac{3}{2} \tag{51.5}$$

y la constante química es igual a

$$\zeta_{\text{rot}} = \ln\frac{(8\pi I_1I_2I_3)^{1/2}}{\sigma\hbar^3} \tag{51.6}$$

Si todos los átomos en la molécula se encuentran sobre una misma recta (molécula lineal), aquélla posee en total, como en la molécula diatómica, dos grados de libertad rotatorios y un momento de inercia I. La capacidad calorífica de rotación y la constante química, son iguales, como en el gas diatómico, a:

* Así, en el H_2O (triángulo isósceles) $\sigma = 2$; en el NH_3 (pirámide triangular regular) $\sigma = 3$; en el CH_4 (tetraedro) $\sigma = 12$; en el C_6H_6 (hexágono regular) $\sigma = 12$.

www.FreeLibros.me

$$c_{\text{rot}} = k, \qquad \zeta_{\text{rot}} = \ln\frac{2I}{\sigma\hbar^2} \tag{51.7}$$

donde $\sigma = 1$ para una molécula no simétrica (por ejemplo, NNO) y $\sigma = 2$ para una molécula que es simétrica respecto de su punto medio (por ejemplo, OCO).

La parte vibratoria de la energía libre de un gas poliatómico se calcula de manera análoga a como se hizo para la de un gas diatómico. La diferencia consiste en que una molécula poliatómica posee, no un grado de libertad vibratorio, sino varios. Así, una molécula n-atómica (no lineal) tiene, evidentemente, $r_{\text{vib}} = 3n - 6$ grados de libertad vibratorios; en cambio, para una molécula lineal n-atómica es $r_{\text{vib}} = 3n - 5$ (véase § 44). El número de grados de libertad vibratorios determina el número de las llamadas *vibraciones normales* de la molécula, a cada una de las cuales corresponde su frecuencia ω_α (el índice α numera las vibraciones normales). Hay que tener en cuenta que algunas de las frecuencias ω_α pueden coincidir entre sí; en tales casos se habla de una frecuencia múltiple.

En la aproximación armónica, en la que las vibraciones se suponen pequeñas (únicamente consideramos estas temperaturas), todas las vibraciones normales son independientes, y la energía vibratoria es la suma de las energías de cada una de las vibraciones por separado. En consecuencia, la suma estadística vibratoria se descompone en el producto de sumas estadísticas de las vibraciones individuales, y para la energía libre F_{vib} se obtiene una suma de expresiones del tipo (49.1)

$$F_{\text{vib}} = NT\sum_\alpha \ln(1-e^{-\hbar\omega_\alpha/T}). \tag{51.8}$$

En esta suma cada frecuencia figura un número de veces igual a su multiplicidad. Este mismo tipo de suma se obtiene, análogamente, para las partes vibratorias de las otras magnitudes termodinámicas.

Cada una de las vibraciones normales da, en su límite clásico ($T \gg \hbar\omega_\alpha$), una contribución a la capacidad calorífica igual a $c_{\text{vib}} = 1$; para T mayor que el mayor de los $\hbar\omega_\alpha$, se obtendría

$$c_{\text{vib}} = r_{\text{vib}} \tag{51.9}$$

Sin embargo, de hecho este límite no se alcanza, ya que las moléculas poliatómicas se descomponen, de ordinario, para temperaturas considerablemente más bajas.

Las diferentes frecuencias ω_α de una molécula poliatómica se distribuyen generalmente en un amplio intervalo de valores. A medida que aumenta la temperatura, se « incluyen » gradualmente en la capacidad calorífica diferentes vibraciones normales. Esta circunstancia conduce a que la capacidad calorífica de los gases poliatómicos se puede considerar a menudo como aproximadamente constante en intervalos de temperatura bastante amplios.

Conviene hacer notar la posibilidad de una singular transición que lleva de una vibración a una rotación, un ejemplo de la cual lo ofrece la molécula de etano C_2H_6.

www.FreeLibros.me

Esta molécula está constituida por dos grupos CH_3 que se encuentran a determinada distancia uno de otro y orientados de determinada manera uno respecto del otro. Una de las vibraciones normales de la molécula consiste en una « vibración de torsión », en la cual uno de los grupos CH_3 se da la vuelta respecto del otro. Al aumentar la energía de las vibraciones, crece su amplitud, y en último término, para temperaturas suficientemente elevadas, las vibraciones se transforman en una rotación libre. En definitiva, la contribución de este grado de libertad a la capacidad calorífica alcanza, para una excitación total de las vibraciones, un valor aproximadamente igual a 1, comienza a disminuir si se sigue aumentando la temperatura y tiende asintóticamente al valor $^1/_2$ característico de la rotación.

Finalmente, indicaremos que si la molécula posee un spin S no nulo (por ejemplo, las moléculas NO_2, ClO_2), a la constante química se añade la cantidad

$$\zeta_S = \ln(2S+1). \tag{51.10}$$

PROBLEMA

Determinar la suma estadística de rotación para el metano a bajas temperaturas.

Solución. Conforme se indicó ya en la nota de la pág. 170, para temperaturas suficientemente bajas el cálculo de Z_{rot} para el metano debe efectuarse cuánticamente.

La molécula CH_4 tiene la forma de un tetraedro y pertenece al tipo del trompo esférico, de modo que sus niveles de rotación son iguales a $(\hbar^2/2I)J(J+1)$, donde I es el valor común de los tres momentos de inercia principales y J es el número cuántico rotatorio. Dado que el spin del núcleo H es $i = 1/2$ y que el spin del núcleo del átomo de carbono C^{12} es igual a 0, el spin nuclear total de la molécula CH_4 puede ser igual a 0, 1, 2 (los correspondientes pesos estadísticos nucleares son: 1, 3, 5) *. Para cada valor dado de J existe un determinado número de estados con diferentes valores del spin nuclear total. En la tabla siguiente se dan estos números para los cinco primeros valores de J:

Spin nuclear	0	1	2
$J = 0$	—	—	1
$J = 1$	—	1	—
$J = 2$	2	1	—
$J = 3$	—	2	1
$J = 4$	2	2	1

El valor de la suma Z_{rot}, que se obtiene al tener en cuenta las multiplicidades totales de degeneración según las direcciones del momento cinético de rotación y del spin nuclear, hay que dividirlo aun por 16 si convenimos en contar la entropía a partir del valor $\ln(2i+1)^4 = \ln 16$ (cf. la nota en la pág. 162). En definitiva se obtiene:

$$Z_{rot} = \frac{5}{16} + \frac{9}{16}e^{-\hbar^2/IT} + \frac{25}{16}e^{-3\hbar^2/IT} + \frac{77}{16}e^{-6\hbar^2/IT} + \frac{117}{16}e^{-10\hbar^2/IT} + \ldots$$

* Véase *Mecánica cuántica*, § 105, problema 5.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 5

LAS DISTRIBUCIONES DE FERMI Y DE BOSE

§ 52. La distribución de Fermi

Si la temperatura de un gas perfecto (para una densidad dada del mismo) es suficientemente baja, la estadística de Boltzmann deja de ser aplicable y hay que construir otra estadística en la que los números de ocupación medios de los diferentes estados cuánticos de las partículas no se suponen ya pequeños.

Esta estadística, sin embargo, resulta ser diferente según sea el tipo de funciones de onda que describen al gas considerado como un sistema de N partículas idénticas. Como es sabido, estas funciones deben ser o antisimétricas o simétricas con relación a las permutaciones de un par cualquiera de partículas, dándose el primer caso para partículas con spin semientero, y el segundo, para partículas con spin entero.

Para un sistema de partículas descrito por funciones de onda antisimétricas vale el llamado *principio de Pauli*: en cada estado cuántico no pueden hallarse simultáneamente más de una partícula. La estadística fundada en este principio se llama *estadística de Fermi* (o estadística de Fermi-Dirac) *.

De manera análoga a como se procedió en el § 37, aplicaremos la distribución de Gibbs al conjunto de todas las partículas del gas que se encuentran en un estado cuántico dado; conforme se indicó ya en el § 37, esto es posible incluso cuando existe interacción de intercambio entre las partículas. Designaremos de nuevo por Ω_k el potencial termodinámico de este sistema de partículas, y de acuerdo con la fórmula general (35.3) tendremos:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k} (e^{(\mu - \varepsilon_k)/T})^{n_k}, \tag{52.1}$$

ya que la energía de n_k partículas en el k-ésimo estado es, simplemente, $n_k \varepsilon_k$. Según el principio de Pauli, los números de ocupación de cada estado pueden tomar sola-

* Fue propuesta por FERMI para los electrones, y su relación con la mecánica cuántica fue establecida por DIRAC (1926).

www.FreeLibros.me

mente los valores 0 y 1. Por consiguiente, obtenemos:

$$\Omega_k = -T \ln(1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}).$$

Dado que el número medio de partículas en el sistema es igual a la derivada del potencial Ω respecto del potencial químico μ cambiada de signo, en este caso el número medio de partículas en el k-ésimo estado cuántico se obtiene calculando la derivada

$$\bar{n}_k = -\frac{\partial \Omega_k}{\partial \mu} = \frac{e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}}{1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}},$$

o bien, finalmente:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1}. \tag{52.2}$$

Ésta es precisamente la función de distribución para un gas perfecto que obedece a la estadística de Fermi (para abreviar, llamaremos a un gas de este tipo *gas de Fermi*). Para $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} \ll 1$ se transforma, como debía ser, en la función de distribución de Boltzmann *.

La distribución de Fermi está normalizada por la condición

$$\sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}+1} = N \tag{52.3}$$

donde N es el número total de partículas del gas. Esta igualdad determina de modo implícito el potencial químico como función de T y N.

El potencial termodinámico Ω del gas conjunto se obtiene sumando Ω_k respecto de todos los estados cuánticos:

$$\Omega = -T \sum_k \ln(1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}). \tag{52.4}$$

§ 53. La distribución de Bose

Pasemos ahora a estudiar la estadística a que obedece un gas perfecto consti-

* En la estadística de Boltzmann la expresión (52.1) debe desarrollarse en potencias de la pequeña cantidad $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}$; el primer término del desarrollo es

$$\Omega_k = -Te^{(\mu-\varepsilon_k)/T},$$

de donde, derivando respecto de μ, se obtiene de nuevo la fórmula de distribución de Boltzmann.

www.FreeLibros.me

tuido por partículas cuyo conjunto se describe por funciones de onda simétricas, es decir, a la llamada *estadística de Bose* (o estadística de Bose-Einstein) *.

Nada limita los números de ocupación de los estados cuánticos en el caso de funciones de onda simétricas y dichos números pueden tomar valores arbitrarios. La función de distribución se puede deducir de la misma manera como en el párrafo anterior; escribiremos:

$$\Omega_k = -T \ln \sum_{n_k=0}^{\infty} (e^{(\mu-\varepsilon_k)/T})^{n_k}.$$

La serie geométrica que aquí aparece converge sólo si $e^{(\mu-\varepsilon_k)/T} < 1$. Dado que esta condición debe cumplirse para todos los valores ε_k (en particular, también para $\varepsilon_k = 0$), es claro que en cualquier caso debe ser:

$$\mu < 0. \tag{53.1}$$

Así, pues, en la estadística de Bose el potencial químico es siempre negativo. En relación con esto recordemos que en la estadística de Boltzmann el potencial químico tiene siempre valores negativos (grandes en valor absoluto); en la estadística de Fermi, en cambio, μ puede ser tanto negativo como positivo.

Sumando la serie geométrica, obtenemos:

$$\Omega_k = T \ln(1-e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}).$$

De aquí se siguen los números medios de ocupación $\bar{n}_k = -\partial \Omega_k/\partial\mu$:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}-1}. \tag{53.2}$$

Esta es precisamente la función de distribución de un gas perfecto que obedece a la estadística de Bose (o, como diremos para abreviar, de un gas de Bose). Esta función difiere de la función de distribución de Fermi en el signo ante la unidad en el denominador. Como esta última distribución, para $e^{-(\mu-\varepsilon_k)/T} \ll 1$ se transforma, naturalmente, en la función de distribución de Boltzmann. El número total de partículas en el gas se expresa por la fórmula

$$N = \sum_k \frac{1}{e^{(\varepsilon_k-\mu)/T}-1}, \tag{53.3}$$

y el potencial termodinámico Ω del gas en conjunto se obtiene sumando Ω_k respecto de todos los estados cuánticos:

* Fue introducida para los cuantos de luz por BOSE, y luego generalizada por EINSTEIN (1924).

www.FreeLibros.me

$$\Omega = T \sum_k \ln(1-e^{(\mu-\epsilon_k)/T}). \tag{53.4}$$

§ 54. Gases de Fermi y de Bose no en equilibrio

De manera análoga a como se procedió en el § 40, también para los gases de Fermi y de Bose que no están en equilibrio se puede calcular la entropía, y así, a partir de la condición de máximo de ésta, obtener de nuevo las funciones de distribución de Fermi y de Bose.

En el caso de Fermi, en cada uno de los estados cuánticos no se puede encontrar más de una partícula, pero los números N_j no son pequeños y, en general, son del mismo orden que los números G_j (todas las notaciones son las mismas que en el § 40).

El número de maneras posibles de distribuir N_j partículas idénticas entre G_j estados (sin que se encuentre más de una en cada uno de ellos) no es sino el número de maneras como es posible elegir N_j de los G_j estados, es decir, el número de combinaciones de G_j elementos de orden N_j. De esta manera tenemos:

$$\Delta\Gamma_j = \frac{G_j!}{N_j!(G_j-N_j)!}. \tag{54.1}$$

Tomando logaritmos en esta expresión y utilizando para los logaritmos de las tres factoriales la fórmula $\ln N! = N \ln N/e$, se encuentra:

$$S = \sum_j \{G_j \ln G_j - N_j \ln N_j - (G_j-N_j) \ln(G_j-N_j)\}. \tag{54.2}$$

Introduciendo de nuevo los números medios de ocupación de los estados cuánticos $\bar{n}_j = N_j/G_j$, obtenemos finalmente la siguiente expresión para la entropía de un gas de Fermi que no está en equilibrio:

$$S = -\sum_j G_j\{\bar{n}_j \ln \bar{n}_j + (1-\bar{n}_j) \ln (1-\bar{n}_j)\} \tag{54.3}$$

A partir de la condición de máximo de esta expresión de acuerdo con las ecuaciones (40.8), es fácil hallar que la distribución de equilibrio viene determinada por la fórmula

$$\bar{n}_j = \frac{1}{e^{\alpha+\beta\epsilon_j}+1}$$

es decir, coincide con la distribución de Fermi, como debía ser.

Finalmente, en el caso de la estadística de Bose, en cada estado cuántico se puede encontrar un número cualquiera de partículas, de modo que el peso estadístico $\Delta\Gamma_j$ es el número de todas las maneras de distribuir N_j partículas entre G_j estados.

www.FreeLibros.me

Este número es igual a *

$$\Delta\Gamma_j = \frac{(G_j+N_j-1)!}{(G_j-1)!\,N_j!}. \tag{54.4}$$

Tomando logaritmos en esta expresión y prescindiendo de la unidad frente a los números muy grandes G_j+N_j y G_j, obtenemos

$$S = \Sigma_j\{(G_j+N_j)\ \ln(G_j+N_j)-N_j\ \ln N_j-G_j\ \ln G_j\}. \tag{54.5}$$

Introduciendo los números $\bar{n}_j$, escribiremos como sigue la entropía de un gas de Bose que no se encuentra en equilibrio:

$$S = \sum_j G_j[(1+\bar{n}_j)\ \ln(1+\bar{n}_j)-\bar{n}_j\ \ln\bar{n}_j]. \tag{54.6}$$

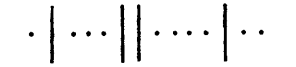
Es fácil comprobar que la condición de máximo impuesta a esta expresión conduce efectivamente a la distribución de Bose.

Naturalmente, ambas fórmulas, (54.2) y (54.5), para la entropía se reducen en el caso límite $N_j \ll G_j$ a la fórmula de Boltzmann (40.3). En la expresión de Boltzmann (40.2) se transforman también los pesos estadísticos (54.1) y (54.4) de las estadísticas de Fermi y de Bose (para ello hay que hacer $G_j! \cong (G_j-N_j)!\,G_j^{N_j}$, $(G_j+N_j-1)! \cong (G_j-1)!\,G_j^{N_j}$). Sin embargo, no hay que perder de vista que en los pesos estadísticos este paso supone, como es fácil ver, que se prescinda en ellos de términos que son del orden de N_j^2/G_j, valores que, en general, no tienen por qué ser pequeños; con todo, al tomar logaritmos, estos términos contribuyen a la entropía con una corrección que es de un orden relativo pequeño, a saber, N_j/G_j.

Finalmente, escribiremos la fórmula para la entropía del gas de Bose en el importante caso límite en que el número de partículas en cada estado cuántico es grande (de modo que $N_j \gg G_j$, $\bar{n}_j \gg 1$). Como es sabido por mecánica cuántica, este caso corresponde al modelo clásico ondulatorio de un campo. El peso estadístico (54.4) toma la forma

---

* Se trata simplemente del número de maneras como es posible distribuir, digamos, N_j bolas idénticas en G_j celdas. Representemos estas bolas como una sucesión de N_j puntos distribuidos en fila; numeremos las celdas y convengamos en representar los límites entre ellas por G_j-1 trazos verticales intercalados en la sucesión de puntos. Así, la figura



representa 10 bolas distribuidas en cinco celdas; 1 bola en la primera celda, 3 en la segunda, 0 en la tercera, 4 en la cuarta y 2 en la quinta. El número total de puestos (en los que se encuentran o puntos o trazos) en esta sucesión es G_j+N_j-1. El número buscado de distribuciones de las bolas en celdas coincide con el número de maneras como es posible elegir G_j-1 puestos para los trazos, es decir, el número de combinaciones de N_j+G_j-1 elementos de orden G_j-1, de donde se sigue el valor dado en el texto.

www.FreeLibros.me

$$\Delta\Gamma_j = \frac{N_j^{G_j-1}}{(G_j-1)!} \tag{54.7}$$

y la entropía

$$S = \sum_j G_j \ln\frac{eN_j}{G_j}. \tag{54.8}$$

Utilizaremos esta fórmula más adelante, en el § 65.

§ 55. Gases de Fermi y de Bose de partículas elementales

Consideremos un gas constituido por partículas elementales o por partículas que, en las condiciones dadas, se pueden considerar como elementales. Conforme se indicó ya, no es necesario, en general, aplicar las distribuciones de Fermi o de Bose a los gases ordinarios atómicos o moleculares, ya que estos gases prácticamente siempre se pueden describir, con precisión suficiente, mediante la distribución de Boltzmann.

Todas las fórmulas que se deducen en este párrafo tienen una forma absolutamente análoga para ambas estadísticas, la de Fermi y la de Bose, distinguiéndose solamente por un signo. En lo que sigue el signo superior corresponde a la estadística de Fermi, y el inferior, a la estadística de Bose.

La energía de una partícula elemental se reduce a la energía cinética de su movimiento de translación, que es siempre cuasiclásico. Tenemos por ello:

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2+p_y^2+p_z^2), \tag{55.1}$$

y en la función distribución pasaremos, como siempre, a la distribución en el espacio de las fases de una partícula. Al hacerlo, hay que tener en cuenta que, para un valor dado del impulso, el estado de la partícula viene determinado también por la orientación de su spin. Por consiguiente, el número de partículas en un elemento del espacio de las fases $\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}V$ se obtiene multiplicando la distribución (52.2) o (53.2) por

$$g\mathrm{d}\tau = g\frac{\mathrm{d}p_x\,\mathrm{d}p_y\,\mathrm{d}p_z\,\mathrm{d}V}{(2\pi\hbar)^3},$$

donde $g = 2S+1$, y S es el spin de la partícula, es decir, dicho número es igual a

$$\mathrm{d}N = \frac{g\mathrm{d}\tau}{e^{(\epsilon-\mu)/T}\pm 1}. \tag{55.2}$$

www.FreeLibros.me

Integrando respecto del volumen (lo que se reduce a cambiar dV por el volumen total V del gas), obtenemos la distribución según las componentes p_x, p_y, p_z del impulso de las partículas, y pasando a coordenadas esféricas en el espacio de impulsos e integrando respecto de los ángulos, obtenemos la distribución según el valor absoluto del impulso:

$$dN_p = \frac{gVp^2\,dp}{2\pi^2\hbar^3(e^{(\epsilon-\mu)/T}\pm 1)}, \tag{55.3}$$

(donde $\varepsilon = p^2/2m$) o la distribución en energía:

$$dN_\epsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\frac{\sqrt{\epsilon}\,d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T}\pm 1}. \tag{55.4}$$

Estas fórmulas substituyen a la distribución clásica de Maxwell.

Integrando (55.4) respecto de ε, obtendremos el número total de partículas en el gas:

$$N = \frac{gVm^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{\epsilon}\,d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T}\pm 1}.$$

Introduciendo una nueva variable de integración $\varepsilon/T = z$, escribiremos esta igualdad en la forma

$$\frac{N}{V} = \frac{g\,(mT)^{3/2}}{2^{1/2}\,\pi^{2}\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^{z-(\mu/T)}\pm 1} \tag{55.5}$$

Esta fórmula determina en forma implícita el potencial químico del gas, μ, en función de la temperatura T y de la densidad N/V.

Efectuando el mismo paso de suma a integral en las fórmulas (52.4), (53.4), se obtiene la siguiente expresión para el potencial Ω:

$$\Omega = \mp\frac{VgTm^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \sqrt{\epsilon}\,\ln(1\pm e^{(\mu-\epsilon)/T})\,d\epsilon.$$

Integrando por partes, encontramos:

$$\Omega = -\frac{2gVm^{3/2}}{3\,2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}\,d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T}\pm 1}. \tag{55.6}$$

www.FreeLibros.me

Esta expresión coincide exactamente, salvo al factor $-{}^2/_3$, con la energía total del gas, que es igual a

$$E = \int_0^\infty \epsilon \, dN_\epsilon = \frac{gVm^{3/2}}{2^{1/2}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^{3/2}\, d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{55.7}$$

Teniendo también en cuenta que $\Omega = -PV$, se obtiene de esta manera la siguiente relación:

$$PV = \tfrac{2}{3}E. \tag{55.8}$$

Dado que esta igualdad es exacta, debe cumplirse también en el caso límite de un gas de Boltzmann; en efecto, substituyendo el valor $E = 3/2\, NT$, que corresponde a este gas, se obtiene la ecuación de Clapeyron.

De la fórmula (55.6), una vez efectuada la substitución $\varepsilon/T = z$, se deduce que

$$\Omega = -PV = VT^{5/2} f(\mu/T), \tag{55.9}$$

donde f es función de un solo argumento, es decir, Ω/V es función homogénea de μ y de T de grado 5/2 *. Por consiguiente,

$$\frac{S}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial T}\right)_{V,\mu} \quad \text{y} \quad \frac{N}{V} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

son funciones homogéneas de μ y T de grado 3/2 y la razón S/N es función homogénea de grado cero, es decir, $S/N = \phi(\mu/T)$. Vemos así que en un proceso adiabático (S = const) se mantiene constante la razón μ/T, y dado que $N/VT^{3/2}$ es también función tan sólo de μ/T, se tiene asimismo

$$VT^{3/2} = \text{const.} \tag{55.10}$$

De (55.9) se sigue entonces que

$$PV^{5/3} = \text{const}, \tag{55.11}$$

y que también $T^{5/2}/P$ = const. Estas igualdades coinciden con la ecuación adia-

* Si, de acuerdo con la expresión (55-9), se calcula la energía en la forma

$$E = N\mu + TS - PV = -\mu\frac{\partial\Omega}{\partial\mu} - T\frac{\partial\Omega}{\partial T} + \Omega$$

obtenemos de nuevo la relación (55.8).

www.FreeLibros.me

bática de Poisson (43.9) para un gas monoatómico ordinario. Hay que subrayar, sin embargo, que los exponentes en las fórmulas (55.10-11) no están ligados ahora con la capacidad calorífica (dado que no valen ya las relaciones $c_p/c_v = {}^5/_3$ y $c_p - c_v = 1$)

La fórmula (55.6), escrita ahora en la forma

$$P = \frac{g\sqrt{2}m^{3/2}T^{5/2}}{3\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{z^{3/2}\,dz}{e^{z-(\mu/T)}\pm 1}, \tag{55.12}$$

junto con la fórmula (55.5) determinan paramétricamente (el parámetro es μ) la ecuación de estado del gas, es decir, la relación entre P, V y T. En el caso límite de un gas de Boltzmann (al que corresponde $e^{\mu/T} \ll 1$) se sigue de estas fórmulas, como debía ser, la ecuación de Clapeyron. Demostrémoslo calculando a la vez el primer término correctivo del desarrollo de la ecuación de estado.

Para $e^{\mu/T} \ll 1$ desarrollaremos el integrando de (55.12) en serie de potencias de $e^{(\mu/T)-z}$ con lo que se obtendrá, conservando los dos primeros términos del desarrollo:

$$\int_0^\infty \frac{z^{3/2}dz}{e^{z-(\mu/T)}\pm 1} \cong \int_0^\infty z^{3/2}e^{(\mu/T)-z}(1\mp e^{(\mu/T)-z})\,dz$$

$$= \frac{3\sqrt{\pi}}{4}e^{\mu/T}\left(1\mp\frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/T}\right).$$

Substituyendo este resultado en (55-12), se tiene:

$$\Omega = -PV = -\frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3}e^{\mu/T}\left(1\mp\frac{1}{2^{5/2}}e^{\mu/T}\right).$$

Si se conserva solamente el primer término del desarrollo, obtendremos exactamente el valor del potencial químico que en la estadística de Boltzmann corresponde a un gas monoatómico [fórmula (45.5), en la que $g = 1$]. En cambio, el término siguiente da la corrección buscada, de modo que se puede escribir:

$$\Omega = \Omega_{\text{Boltz}} \pm \frac{gVm^{3/2}T^{5/2}}{16\pi^{3/2}\hbar^3}e^{2\mu/T}. \tag{55.13}$$

Pero las pequeñas correcciones a todos los potenciales termodinámicos (expresadas en función de las correspondientes variables [véase (24.16)], son iguales. Por ello, expresando la corrección a Ω en función de T y V (lo que es posible hacer, con la misma precisión, acudiendo a las expresiones de Boltzmann), obtenemos directa-

www.FreeLibros.me

mente la corrección a la energía libre:

$$F = F_{\text{Boltz}} \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N^2\hbar^3}{VT^{1/2}m^{3/2}}. \tag{55.14}$$

Finalmente, derivando respecto del volumen, resulta la ecuación de estado buscada

$$PV = NT\left[1 \pm \frac{\pi^{3/2}}{2g} \frac{N\hbar^3}{V(mT)^{3/2}}\right]. \tag{55.15}$$

La condición de que, en esta fórmula, el término correctivo sea pequeño coincide, naturalmente, con la condición (45.6) de aplicabilidad de la estadística de Boltzmann. Vemos así que las desviaciones de las propiedades de un gas perfecto con relación a sus propiedades clásicas, desviaciones que aparecen al disminuir la temperatura manteniendo constante la densidad (o, como se suele decir, al iniciarse su *degeneración*), conducen en la estadística de Fermi a un aumento de la presión respecto de su valor en el caso de un gas ordinario; cabe decir que los efectos cuánticos de intercambio llevan en este caso a la aparición de una cierta « repulsión » efectiva adicional entre las partículas.

En la estadística de Bose, en cambio, el valor de la presión del gas se desvía en sentido contrario — en el sentido de disminuir su valor comparado con el valor clásico; podemos decir que aparece aquí una cierta « atracción » efectiva entre las partículas.

§ 56. El gas electrónico degenerado

El estudio de las propiedades de un gas de Fermi a temperaturas suficientemente bajas posee un importante interés fundamental. Como veremos en lo que sigue, las temperaturas de que se trata en este caso pueden ser prácticamente muy elevadas consideradas desde otros puntos de vista.

Vamos a hablar aquí de un gas electrónico, pensando en las aplicaciones más importantes de la estadística de Fermi. Para los electrones es $g = 2$; sin embargo, no se substituirá este valor en las fórmulas a fin de que las que se obtendrán puedan ser directamente aplicables a cualquier otro caso.

Comencemos por el estudio de un gas electrónico a la temperatura del cero absoluto (gas de Fermi *totalmente degenerado*). En un gas en estas condiciones, los electrones se distribuirán entre los diferentes estados cuánticos de tal manera que la energía total del gas tenga el menor valor posible. Dado que en cada estado cuántico no pueden encontrarse más de un electrón, los electrones ocuparán todos los estados con energías desde la mínima (igual a cero) hasta una cierta energía máxima cuyo valor viene determinado por el número de electrones en el gas.

El número de estados cuánticos del movimiento de translación de una partícula

www.FreeLibros.me

con valor absoluto del impulso comprendido en el intervalo entre p y $p+\mathrm{d}p$ es igual a

$$\frac{4\pi p^2\,\mathrm{d}p\,.\,V}{(2\pi\hbar)^3}.$$

Multiplicando esta expresión por g, obtendremos el número total de estados cuánticos con los valores considerados del impulso

$$\frac{gVp^2\,\mathrm{d}p}{2\pi^2\hbar^3}. \tag{56.1}$$

El número de electrones que ocupan todos los estados con impulsos comprendidos entre cero y un cierto valor p_0 es, por consiguiente, igual a

$$N=\frac{gV}{2\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_0} p^2\,\mathrm{d}p=\frac{gVp_0^3}{6\pi^2\hbar^3}$$

de donde, para el impulso límite p_0:

$$p_0=\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\hbar, \tag{56.2}$$

y para la energía límite:

$$\epsilon_0=\frac{p_0^2}{2m}=\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3} \tag{56.3}$$

Esta energía tiene una significación termodinámica simple. De acuerdo con lo antes dicho, la función distribución de Fermi en estados cuánticos

$$\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T}+1} \tag{56.4}$$

tiende, en el límite $T\to 0$, a la unidad para valores cualesquiera $\varepsilon<\mu$, y a cero para $\varepsilon>\mu$ (en la fig. 5 esta función se representa por la línea de trazo continuo).

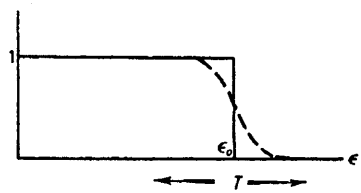


FIG. 5

www.FreeLibros.me

Es claro, por consiguiente, que el potencial químico del gas a la temperatura del cero absoluto coincide con la energía límite de los electrones:

$$\mu = \epsilon_0. \tag{56.5}$$

La energía total del gas se obtiene multiplicando el número de estados (56.1) por $p^2/2m$ e integrando respecto de todos los impulsos:

$$E = \frac{gV}{4m\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_0} p^4\,dp = \frac{gVp_0^5}{20m\pi^2\hbar^3}$$

o bien, substituyendo (56.2):

$$E = \frac{3}{10}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}N. \tag{56.6}$$

De acuerdo con la relación general (55.8) se encuentra, finalmente, la ecuación de estado del gas:

$$P = \frac{1}{5}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{5/3}. \tag{56.7}$$

De esta manera, la presión de un gas de Fermi a la temperatura del cero absoluto es proporcional a la potencia 5/3 de su densidad.

Las fórmulas obtenidas (56.6-7) son también aplicables, aproximadamente, a temperaturas suficientemente próximas al cero absoluto (para una densidad dada del gas). La condición de aplicabilidad de las mismas (condición de « fuerte degeneración » del gas) exige, evidentemente, que T sea pequeño comparada con la energía límite ε_0:

$$T \ll \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{56.8}$$

Esta condición, como era de esperar, es la opuesta a la condición (45.6) de aplicabilidad de la estadística de Boltzmann. La temperatura determinada por la relación $T_0 \cong \varepsilon_0$ se llama *temperatura de degeneración.*

Un gas electrónico degenerado posee una propiedad singular — es tanto más « perfecto » cuanto mayor es su densidad. Es fácil verificar esto de la siguiente manera.

Consideremos un gas constituido por electrones y por el correspondiente conjunto de núcleos positivamente cargados que compensan la carga de los primeros (un gas formado solamente por electrones sería, evidente, por completo inestable;

www.FreeLibros.me

no hemos hablado antes de los núcleos porque, como consecuencia de la hipótesis de que el gas es perfecto, la presencia de los núcleos no se manifiesta en las magnitudes termodinámicas del gas electrónico). La energía de interacción coulombiana de los electrones con los núcleos (referida a un electrón) es del orden de magnitud de Ze^2/a, donde Ze es la carga del núcleo y $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ es la distancia media entre electrones y núcleos. La condición de que el gas sea perfecto exige que esta energía sea pequeña comparada con la energía cinética media de los electrones, energía que coincide en orden de magnitud con la energía límite ε_0. La desigualdad

$$\frac{Ze^2}{a} \ll \epsilon_0,$$

después de substituir en ella $a \sim (ZV/N)^{1/3}$ y la expresión (56.3) para ε_0 da la condición

$$\frac{N}{V} \gg \left(\frac{e^2m}{\hbar^2}\right)^3 Z^2. \tag{56.9}$$

Vemos así que esta condición se cumple tanto mejor cuanto mayor es la densidad N/V del gas *.

PROBLEMA

Determinar el número de colisiones con una pared en un gas electrónico a la temperatura del cero absoluto (hágase $g = 2$).

Solución. El número de electrones (por unidad de volumen) con impulsos en el intervalo dp dirigidos de modo que forman con la normal a la pared ángulos comprendidos en el intervalo $d\theta$ es

$$\frac{2 \cdot 2\pi \operatorname{sen}\theta \, d\theta p^2 \, dp}{(2\pi\hbar)^3}.$$

El número de colisiones buscado ν (referido a 1 cm^2 de pared) se obtiene multiplicando por $v \cos\theta (v = p/m)$ e integrando respecto de θ entre los límites 0 y $\pi/2$ y respecto de p de 0 a p_0. Obtenemos en definitiva:

$$\nu = \frac{3(3\pi^2)^{1/3}}{16} \frac{\hbar}{m} \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}.$$

§ 57. Capacidad calorífica de un gas electrónico degenerado

A temperaturas bajas comparadas con la temperatura de degeneración T_0, la función distribución (56.4) tiene la forma representada en la fig. 5 por la línea de puntos: difiere apreciablemente de la unidad o de cero tan solo en un estrecho intervalo de valores de la energía ε próximos a la energía límite ε_0. La anchura de ésta llamada *zona fronteriza* de la distribución de Fermi es del orden de magnitud de T.

* La temperatura de degeneración, que corresponde a una densidad del gas electrónico igual a $(e^2m/\hbar^2)^3Z^2$, vale $40\, Z^{4/3}$ eV $\cong 0{,}5 \cdot 10^6 Z^{4/3}$ grados.

www.FreeLibros.me

Las expresiones (56.6-7) son los primeros términos del desarrollo de las correspondientes magnitudes en potencias de la razón T/T_0, que es pequeña. Determinemos los términos siguientes de este desarrollo.

En la fórmula (55.6) figura una integral de la forma

$$I = \int_0^\infty \frac{f(\epsilon)\,d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T}+1}$$

donde $f(\varepsilon)$ es una cierta función (tal que la integral converge); en (55.6) es $f(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$. Transformemos esta integral haciendo la substitución $\varepsilon - \mu = Tz$:

$$I = \int_{-\mu/T}^\infty \frac{f(\mu+Tz)}{e^z+1} T\,dz = T\int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz)\,dz}{e^{-z}+1} + T\int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}.$$

En la primera integral hagamos

$$\frac{1}{e^{-z}+1} = 1 - \frac{1}{e^z+1}$$

con lo que se encuentra

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon)\,d\epsilon - T\int_0^{\mu/T} \frac{f(\mu-Tz)\,dz}{e^z+1} + T\int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)\,dz}{e^z+1}.$$

En la segunda integral substituyamos el límite superior por infinito, teniendo en cuenta que $\mu/T \gg 1$ y que la integral es rápidamente convergente *. De esta manera obtendremos

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon)\,d\epsilon + T\int_0^\infty \frac{f(\mu+Tz)-f(\mu-Tz)}{e^z+1}\,dz.$$

Desarrollemos ahora el numerador del integrando de la segunda integral en serie de Taylor respecto de z e integremos término a término:

$$I = \int_0^\mu f(\epsilon)\,d\epsilon + 2T^2 f'(\mu)\int_0^\infty \frac{z\,dz}{e^z+1} + \tfrac{1}{3}T^4 f'''(\mu)\int_0^\infty \frac{z^3\,dz}{e^z+1} + \ldots.$$

* Esta substitución equivale a despreciar términos que son exponencialmente pequeños. No hay que perder de vista que el desarrollo (57.1) que se obtiene a continuación constituye una serie asintótica (no una serie convergente).

www.FreeLibros.me

Substituyendo las integrales por sus valores *, tenemos finalmente:

$$I = \int_0^{\mu} f(\epsilon)\,d\epsilon + \frac{\pi^2}{6}T^2 f'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}T^4 f'''(\mu) + \ldots . \tag{57.1}$$

* Las integrales de este tipo se calculan de la siguiente manera:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}\,dz}{e^z+1} = \int_0^{\infty} z^{x-1}e^{-z}\sum_{n=0}^{\infty}(-)^n e^{-nz}\,dz = \Gamma(x)\sum_{n=1}^{\infty}(-)^{n+1}\frac{1}{n^x} = (1-2^{1-x})\Gamma(x)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^x}$$

o bien

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}\,dz}{e^z+1} = (1-2^{1-x})\Gamma(x)\zeta(x) \quad (x>0), \tag{1}$$

donde $\zeta(x) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^x}$ es la llamada función ζ de Riemann.

Para $x = 1$ la expresión (1) resulta indeterminada; el valor de la integral es

$$\int_0^{\infty} \frac{dz}{e^z+1} = \ln 2. \tag{2}$$

Para x entero y par ($x = 2n$) la función ζ se expresa mediante los llamados números de Bernoulli B_n y se obtiene

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1}}{e^z+1}\,dz = \frac{2^{2n-1}-1}{2n}\pi^{2n}B_n \tag{3}$$

De manera análoga se calculan las siguientes integrales:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{x-1}\,dz}{e^z-1} = \Gamma(x)\zeta(x) \qquad (x>1). \tag{4}$$

Para x entero y par, $x = 2n$, tenemos:

$$\int_0^{\infty} \frac{z^{2n-1}\,dz}{e^z-1} = \frac{(2\pi)^{2n}B_n}{4n}. \tag{5}$$

Como referencia, he aquí los primeros numeros de Bernoulli y algunos valores de la función ζ:

$$B_1 = \frac{1}{6}, \quad B_2 = \frac{1}{30}, \quad B_3 = \frac{1}{42}, \quad B_4 = \frac{1}{30};$$

$$\zeta(3/2) = 2{,}612, \quad \zeta(5/2) = 1{,}341, \quad \zeta(3) = 1{,}202, \quad \zeta(5) = 1{,}037;$$

$$\Gamma(3/2) = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}\,, \quad \Gamma(5/2) = \tfrac{3}{4}\sqrt{\pi}.$$

www.FreeLibros.me

El tercer término del desarrollo lo damos exclusivamente a título de referencia; aquí no lo necesitamos.

Haciendo en la fórmula (57.1) $f = \varepsilon^{3/2}$ y substituyendo en (55.6), obtenemos el término siguiente que buscábamos del desarrollo del potencial Ω a bajas temperaturas:

$$\Omega = \Omega_0 - VT^2 \frac{g\sqrt{2\mu}\, m^{3/2}}{12\hbar^3}. \tag{57.2}$$

Hemos representado por Ω_0 el valor Ω a la temperatura del cero absoluto.

Considerando el segundo término como una pequeña contribución a Ω_0 y expresando en él μ en función de T y V mediante la « aproximación de orden cero » (56.5), podemos escribir directamente la expresión para la energía libre [de acuerdo con (24.16)]:

$$F = F_0 - \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{57.3}$$

donde hemos introducido para abreviar la notación

$$\beta = \left(\frac{g\pi}{6}\right)^{2/3} \frac{m}{\hbar^2}. \tag{57.4}$$

De aquí se sigue la entropía del gas:

$$S = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3}, \tag{57.5}$$

su capacidad calorífica *

$$C = \beta NT \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} \tag{57.6}$$

y la energía

$$E = E_0 + \frac{\beta}{2} NT^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{2/3} = E_0 \left[1 + 0{,}0713 g^{4/3} \left(\frac{mT}{\hbar^2}\right)^2 \left(\frac{V}{N}\right)^{4/3}\right]. \tag{57.7}$$

---

* No hemos escrito los subíndices v ó p en la capacidad calorífica dado que, en esta aproximación, C_v y C_p coinciden.

En efecto, vimos en el § 23 que si S tiende a cero como T^n para $T \to 0$, la diferencia $C_p - C_v$ tiende entonces a cero como T^{2n+1}; en el presente caso se tiene, por consiguiente,

$$C_p - C_v \sim T^3$$

www.FreeLibros.me

Así, pues, la capacidad calorífica de un gas de Fermi degenerado a bajas temperaturas es proporcional a la primera potencia de T.

§ 58. Gas electrónico degenerado relativista

A medida que se comprime el gas, la energía media de los electrones aumenta (crece ε_0); cuando llega a ser comparable con mc^2, los efectos relativistas cobran ya importancia. Consideraremos aquí con detalle un gas electrónico ultrarrelativista completamente degenerado cuyas partículas poseen una energía que es grande comparada con mc^2. Como es sabido, en este caso la energía de una partícula está ligada con su impulso por la relación

$$\epsilon = cp \tag{58.1}$$

Para el número de estados cuánticos, y, por consiguiente, también para el impulso límite p_0, tenemos las fórmulas anteriores (56.1) y (56.2). En cambio, la energía límite (es decir, el potencial químico del gas) es ahora igual a

$$\epsilon_0 = cp_0 = \left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{58.2}$$

La energía total del gas es

$$E = \frac{gcV}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{p_0} p^3 \, dp = \frac{gcp_0^4}{8\pi^2\hbar^3} V$$

o bien

$$E = \frac{3}{4}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c N \left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}. \tag{58.3}$$

La presión del gas se puede obtener derivando la energía respecto del volumen (a entropía constante, igual a cero). Esto da:

$$P = \frac{E}{3V} = \frac{1}{4}\left(\frac{6\pi^2}{g}\right)^{1/3} \hbar c \left(\frac{N}{V}\right)^{4/3}. \tag{58.4}$$

La presión del gas electrónico ultrarrelativista resulta proporcional a la potencia 4/3 de su densidad.

Es necesario señalar que la relación

$$PV = \frac{E}{3} \tag{58.5}$$

www.FreeLibros.me

vale para un gas ultrarrelativista, en realidad, no solamente en el cero absoluto, sino también a todas las temperaturas. Es fácil comprobarlo de la misma manera exactamente como se dedujo la relación (55.8), con tal de utilizar para la energía ε la expresión $\varepsilon = cp$ en vez de la $\varepsilon = p^2/2m$. En efecto, cuando $\varepsilon = cp$, de (52.4) se deduce para Ω la expresión

$$\Omega = -\frac{gTV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \epsilon^2 \ln\left(1+e^{(\mu-\epsilon)/T}\right) d\epsilon,$$

de donde, integrando por partes:

$$\Omega = -\frac{1}{3}\frac{gV}{2\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{\epsilon^3 \, d\epsilon}{e^{(\epsilon-\mu)/T}+1} = -\frac{E}{3}. \tag{58.6}$$

Así, pues, para el gas de Fermi ultrarrelativista la presión alcanza el valor límite que puede tener en general (para un valor E dado) la presión de un cuerpo macroscópico cualquiera (véase § 27).

Introduciendo la variable de integración $\varepsilon/T = z$, escribiremos:

$$\Omega = -\frac{gVT^4}{6\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^3 \, dz}{e^{z-(\mu/T)}+1}.$$

De aquí se sigue que

$$\Omega = VT^4 f(\mu/T). \tag{58.7}$$

Siguiendo el mismo método que se aplicó en el § 55, se deduce de aquí que en un proceso adiabático el volumen, la presión y la temperatura de un gas de Fermi ultrarrelativista están ligados entre sí por las relaciones

$$PV^{4/3} = \text{const}, \quad VT^3 = \text{const}, \quad T^4/P = \text{const}. \tag{58.8}$$

Estas coinciden con la ecuación ordinaria de la adiabática de Poisson con $\gamma = 4/3$; sin embargo, hay que subrayar que γ nada tiene que ver aquí con la razón de las capacidades caloríficas del gas.

PROBLEMAS

1. Determinar el número de colisiones con la pared en un gas ultrarrelativista de electrones completamente degenerado *.

* En todos estos problemas suponemos $g = 2$.

www.FreeLibros.me

Solución. El cálculo se efectúa de la misma manera como en el problema del § 56, si bien hay que tener en cuenta que la velocidad de los electrones es $v \cong c$. Como resultado se obtiene:

$$v = \frac{c}{4}\frac{N}{V}.$$

2. Determinar la capacidad calorífica de un gas electrónico ultrarrelativista degenerado.

Solución. Aplicando la fórmula (57.1) a la integral de (58.6), se encuentra:

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{(\mu T)^2}{6(c\hbar)^3}V.$$

De aquí se sigue para la entropía

$$S = \frac{\mu^2}{3(c\hbar)^3}VT = N\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar}T\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3},$$

y para la capacidad calorífica

$$C = N\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{3c\hbar}\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}T.$$

3. Determinar la ecuación de estado de un gas electrónico relativista completamente degenerado (la energía del electrón está ligada con su impulso por la relación $\varepsilon^2 = c^2p^2 + m^2c^4$).

Solución. Para el número de estados y para el impulso límite p_0 tenemos las fórmulas precedentes (56.1) y (56.2), y la energía total es igual a

$$E = \frac{Vc}{\pi^2\hbar^3}\int_0^{p_0} p^2\sqrt{(m^2c^2+p^2)}\,.\,\mathrm{d}p$$

de donde

$$E = \frac{cV}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_0(2p_0^2+m^2c^2)\sqrt{(p_0^2+m^2c^2)} - (mc)^4 \operatorname{arsenh}\frac{p_0}{mc}\right\}.$$

Para la presión $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S=0}$ tenemos:

$$P = \frac{c}{8\pi^2\hbar^3}\left\{p_0(\tfrac{2}{3}p_0^2 - m^2c^2)\sqrt{(p_0^2+m^2c^2)} + (mc)^4 \operatorname{arsenh}\frac{p_0}{mc}\right\}.$$

Conviene representar en forma paramétrica las fórmulas obtenidas, introduciendo como pará-

www.FreeLibros.me

metro la magnitud

$$\xi = 4 \operatorname{arsenh} \frac{p_0}{mc}.$$

Obtendremos entonces:

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^3 \frac{1}{3\pi^2} \operatorname{senh}^3 \frac{\xi}{4},$$

$$P = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}\left(\frac{1}{3}\operatorname{senh}\xi - \frac{8}{3}\operatorname{senh}\frac{\xi}{2} + \xi\right),$$

$$\frac{E}{V} = \frac{m^4c^5}{32\pi^2\hbar^3}(\operatorname{senh}\xi - \xi).$$

§ 59. Gas de Bose degenerado

A bajas temperaturas las propiedades de un gas de Bose no tienen nada en común con las propiedades de un gas de Fermi. Esto se puede ya prever por el mero hecho de que para un gas de Bose el estado de energía mínima, en el que se encuentra el gas para $T = 0$, debe ser el estado en el que $E = 0$ (todas las partículas se encuentran en el estado con $\varepsilon = 0$), mientras que un gas de Fermi posee una energía no nula en el cero absoluto.

Si para una densidad dada del gas, N/V, se disminuye su temperatura, el potencial químico μ, determinado por la ecuación (55.5) (con el signo inferior), aumentará, es decir, dado que es negativo, disminuirá el valor absoluto. El valor $\mu = 0$ lo alcanza a una temperatura definida por la igualdad

$$\frac{N}{V} = \frac{g(mT)^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z - 1}. \tag{59.1}$$

La integral que aquí aparece se expresa mediante la función ζ (véase la nota en la página 188); designando por T_0 la temperatura buscada, se tiene:

$$T_0 = \frac{3{,}31}{g^{2/3}} \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{59.2}$$

Para $T < T_0$ la ecuación (55.5) carece de soluciones negativas, mientras que en la estadística de Bose el potencial químico debe ser negativo para todas las temperaturas.

www.FreeLibros.me

Esta contradicción aparente está ligada con el hecho de que, en las condiciones dadas, no es lícito el paso de la suma [en la fórmula (53.3)] a la integración [en la fórmula (55.5)]. En efecto, en este paso, el primer término de la suma (con $\varepsilon_k = 0$) queda multiplicado por $\sqrt{\varepsilon} = 0$, es decir, desaparece de ella. En cambio, al disminuir la temperatura, las partículas deben ir acumulándose precisamente en este estado, que es el que posee la energía mínima, hasta que todas se encuentran finalmente en él para $T = 0$. Esta circunstancia se manifiesta matemáticamente en que al pasar al límite $\mu \to 0$ en la suma (53.3), la suma de todos los términos de la serie salvo el primero tiende a un límite finito [determinado por la integral (55.5)], y el primer término (con $\varepsilon_k = 0$) tiende a infinito. Por consiguiente, haciendo que μ tienda, no a cero, sino a un valor finito pequeño, es posible atribuir al primer término de la suma el valor finito exigido.

Por lo tanto, para $T < T_0$ la situación será, en realidad, la siguiente. Las partículas con energías $\varepsilon > 0$ se distribuyen de acuerdo con la fórmula (55.4) con $\mu = 0$:

$$dN_\epsilon = \frac{gm^{3/2}V}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \frac{\sqrt{\epsilon}\,d\epsilon}{e^{\epsilon/T}-1}. \tag{59.3}$$

El número total de partículas con energías $\varepsilon > 0$ será, por consiguiente,

$$N_{\epsilon>0} = \int dN_\epsilon = \frac{gV(mT)^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{z}\,dz}{e^z-1} = N\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}$$

Las restantes partículas

$$N_{\epsilon=0} = N\left[1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right] \tag{59.4}$$

se encuentran en el estado más bajo posible, es decir, tienen una energía $\varepsilon = 0$ *. La energía del gas para $T < T_0$ viene determinada, claro está, únicamente por aquellas partículas para las que es $\varepsilon > 0$; haciendo en (55.7) $\mu = 0$, tenemos:

$$E = \frac{gV(mT)^{3/2}T}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \frac{z^{3/2}\,dz}{e^z-1}.$$

* El fenómeno de la acumulación de partículas en un estado con $\varepsilon = 0$ se suele llamar *condensación de Bose-Einstein*. Hay que subrayar que puede hablarse en este caso quizá de una *condensación en el espacio de los impulsos;* condensación real del gas, no se produce ninguna, por supuesto.

www.FreeLibros.me

Esta integral se reduce a $\zeta(5/2)$ (véase la nota de la pág. 188) y se obtiene:

$$E = 0{,}770NT\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2} = 0{,}128\,\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}V. \tag{59.5}$$

De aquí se sigue para la capacidad calorífica

$$C_v = 5E/2T, \tag{59.6}$$

es decir, ésta resulta proporcional a $T^{3/2}$. Integrando la capacidad calorífica, se encuentra para la entropía:

$$S = \frac{5E}{3T}, \tag{59.7}$$

y para la energía libre $F = E - TS$:

$$F = -\tfrac{2}{3}E. \tag{59.8}$$

Este último resultado es del todo natural, ya que para $\mu = 0$ es

$$F = \Phi - PV = N\mu + \Omega = \Omega.$$

Para la presión $P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T$ tenemos:

$$P = 0{,}0851g\frac{m^{3/2}T^{5/2}}{\hbar^3}. \tag{59.9}$$

Vemos así que para $T < T_0$ la presión es proporcional a $T^{5/2}$ y no depende en absoluto del volumen. Esta circunstancia es una consecuencia natural del hecho de que las partículas que se encuentran en un estado con $\varepsilon = 0$ carecen de impulso y, por consiguiente, no contribuyen a la presión.

En el propio punto $T = T_0$, todas las magnitudes termodinámicas calculadas son continuas. Sin embargo, se puede demostrar que la derivada de la capacidad calorífica respecto de la temperatura experimenta un salto en este punto (véase el problema de este párrafo). La curva de la capacidad calorífica en función de la temperatura presenta un punto anguloso en $T = T_0$ a la vez que es máxima en él (e igual a $1{,}28\cdot\frac{3}{2}N$).

www.FreeLibros.me

PROBLEMA

Determinar el salto de la derivada $\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$ en el punto $T = T_0$.

Solución. Para resolver el problema hay que determinar la energía del gas para valores positivos y pequeños de $T - T_0$. Escribamos la igualdad (55.5) en la forma idéntica

$$N = N_0(T) + \frac{gVm^{3/2}}{2^{\frac{1}{2}}\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \left[\frac{1}{e^{(\epsilon-\mu)/T}-1} - \frac{1}{e^{\epsilon/T}-1}\right]\sqrt{\epsilon}\,d\epsilon,$$

donde la función $N_0(T)$ está definida por la igualdad (59.1). Desarrollemos el integrando teniendo en cuenta que μ es pequeño cerca del punto $T = T_0$ y que, por consiguiente, en la integral importa principalmente el intervalo en que ε es pequeño. Se encuentra así que la integral que aquí aparece es igual a

$$T\mu\int_0^\infty \frac{d\epsilon}{\sqrt{\epsilon}\,(\epsilon+|\mu|)} = -\pi T\sqrt{\mu}$$

Substituyendo este valor y expresando luego μ en función de $N - N_0$, se obtendrá:

$$-\mu = \frac{2\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}\left(\frac{N_0-N}{TV}\right)^2.$$

Con igual precisión, escribimos ahora:

$$\frac{\partial E}{\partial \mu} = -\frac{3}{2}\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = \frac{3}{2}N \cong \frac{3}{2}N_0,$$

de donde

$$E = E_0 + \tfrac{3}{2}N_0\mu = E_0 - \frac{3\pi^2\hbar^6}{g^2m^3}N_0\left(\frac{N_0-N}{TV}\right)^2,$$

igualdad en la que $E_0 = E_0(T)$ representa la energía para $\mu = 0$, es decir, la función (59.5). La derivada segunda del segundo término respecto de la temperatura dará, evidentemente, el salto de la capacidad calorífica que se trata de determinar. Efectuando el cálculo, se encuentra:

$$\Delta\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V = -\frac{6\pi^2\hbar^6}{g^2m^3V^2}\left[N_0\left(\frac{1}{T}\frac{\partial N_0}{\partial T}\right)^2\right]_{T=T_0} = -3{,}66\frac{N}{T_0}.$$

El valor de la derivada $\left(\frac{\partial C_v}{\partial T}\right)_V$ para $T = T_0 - 0$ es, según (59.5), $+2{,}89\,N/T_0$, y para $T = T_0 + 0$ es igual, por consiguiente, a $-0{,}77\,N/T_0$.

www.FreeLibros.me

§ 60. La radiación negra

El objeto de la aplicación más importante de la estadística de Bose es la radiación electromagnética que se encuentra en equilibrio térmico, es decir, la llamada *radiación negra.*

La radiación negra se puede considerar como un « gas » constituido por fotones. El carácter lineal de las ecuaciones de la electrodinámica refleja el hecho de que los fotones no interactúan entre sí (principio de superposición del campo electromagnético), de modo que « el gas fotónico » es un gas perfecto. Dado que, como es sabido, el momento cinético de los fotones es entero, este gas obedece a la estadística de Bose.

Si la radiación se encuentra, no en el vacío, sino en un medio material, la condición para que el gas fotónico sea perfecto exige también que sea pequeña la interacción de la radiación con la materia. Esta condición se cumple en los gases (en todo el espectro de la radiación, excluidas solamente las frecuencias próximas a las rayas de absorción del medio); en cambio, para grandes densidades de la materia sólo puede quedar satisfecha para muy altas temperaturas.

No hay que perder de vista que la presencia de materia, aunque sea en pequeña cantidad, es necesaria de una manera general para que sea posible el establecimiento del equilibrio térmico en la radiación, dado que la interacción entre los fotones se puede considerar como totalmente nula *. El mecanismo que garantiza el establecimiento del equilibrio consiste entonces en la absorción y emisión de fotones por la materia. Esta circunstancia conduce a una característica específica fundamental del gas fotónico: el número de partículas en él, N, es una cantidad variable, y no una constante dada como ocurre en un gas ordinario. Por ello, el propio valor de N debe determinarse a partir de las condiciones de equilibrio térmico. Una vez se ha impuesto la condición de que la energía libre del gas sea mínima (para valores dados de T y V), obtenemos como una de las condiciones necesarias la relación $\dfrac{\partial F}{\partial N} = 0$. Pero dado que $\left(\dfrac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = \mu$, se encuentra así que

$$\mu = 0, \tag{60.1}$$

es decir, el potencial químico del gas fotónico es igual a cero.

La distribución de los fotones entre los diferentes estados cuánticos con energías $\varepsilon_k = \hbar\omega_k$, donde ω_k son las frecuencias propias de la radiación en el volumen dado V, se determina, por consiguiente, mediante la fórmula (53.2) con $\mu = 0$:

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{\hbar\omega_k/T} - 1}. \tag{60.2}$$

Esta es la llamada *distribución de Planck.*

* Prescindiendo de la interacción del todo despreciable ligada con la posibilidad de formación de pares virtuales electrón-positón.

www.FreeLibros.me

Suponiendo el volumen suficientemente grande, podemos pasar, siguiendo el método ordinario *, de la distribución discreta a la distribución continua de las frecuencias propias de la radiación. El número de oscilaciones propias con componentes del vector de onda **f** comprendidas en los intervalos df_x, df_y, df_z es igual, como es sabido a

$$\frac{V}{(2\pi)^3} df_x df_y df_z,$$

y el número de oscilaciones con valor absoluto del vector de onda en el intervalo df es, según esto,

$$\frac{V}{(2\pi)^3} 4\pi f^2 df.$$

Introduciendo la frecuencia $\omega = cf$ y multiplicando por 2 (las dos direcciones independientes de polarización de las vibraciones), obtenemos el número de estados cuánticos de fotón con frecuencias en el intervalo entre ω y $\omega + d\omega$:

$$\frac{V\omega^2 d\omega}{\pi^2 c^3}. \tag{60.3}$$

Multiplicando la distribución (60.2) por este número, se encuentra el número de fotones en el intervalo de frecuencias dado:

$$dN_\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^2 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \tag{60.4}$$

y multiplicando luego por $\hbar\omega$, obtenemos la energía de la radiación comprendida en esta porción del espectro:

$$dE_\omega = \frac{V\hbar}{\pi^2 c^3} \frac{\omega^3 d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1}, \tag{60.5}$$

Esta fórmula para la distribución espectral de la energía de la radiación negra se llama *fórmula de Planck* (1900). Si la expresamos en longitudes de onda $\lambda = 2\pi c/\omega$, toma la forma

$$dE_\lambda = \frac{16\pi^2 c\hbar V}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{2\pi\hbar c/T\lambda} - 1}. \tag{60.6}$$

* Véase *Teoría clásica de los campos*, § 52.

www.FreeLibros.me

Para pequeñas frecuencias ($\hbar\omega \ll T$) la fórmula (60.5) da:

$$dE_\omega = V\frac{T}{\pi^2 c^3}\omega^2\, d\omega. \tag{60.7}$$

Ésta es la llamada *fórmula de Rayleigh-Jeans*. Obsérvese que no contiene la constante cuántica $\hbar$ y que puede obtenerse multiplicando por T el « número de vibraciones propias » (60.3); en este sentido, esta fórmula corresponde a la estadística clásica, en la que a cada « grado de libertad vibratorio » debe corresponder la energía T (ley de equipartición, § 44).

En el caso límite opuesto de altas frecuencias ($\hbar\omega \gg T$), la fórmula (60.5) da:

$$dE_\omega = V\frac{\hbar}{\pi^2 c^3}\omega^3 e^{-\hbar\omega/T}\, d\omega. \tag{60.8}$$

Ésta es la llamada *fórmula de Wien*.

En la fig. 6 se representa gráficamente la función $\frac{x^3}{e^x - 1}$, que corresponde a la distribución (60.5).

La « densidad » de distribución espectral de la energía de la radiación negra respecto de la frecuencia, $\frac{dE_\omega}{d\omega}$, presenta un máximo para la frecuencia $\omega = \omega_m$ determinada por la igualdad

$$\frac{\hbar\omega_m}{T} = 2{,}822. \tag{60.9}$$

De esta manera, al aumentar la temperatura, la posición del máximo de la distribución se desplaza en el sentido de las grandes frecuencias proporcionalmente a T *(ley de desplazamiento)* *.

---

* La « densidad » de la distribución en longitudes de onda, $dE\lambda/d\lambda$, presenta también un máximo, pero para otro valor de la correspondiente razón:

$$\frac{2\pi\hbar c}{T\lambda_m} = 4{,}965.$$

Así, pues, el punto (λ_m) en que se presenta el máximo de la distribución en longitudes de onda se desplaza de manera inversamente proporcional a la temperatura.

www.FreeLibros.me

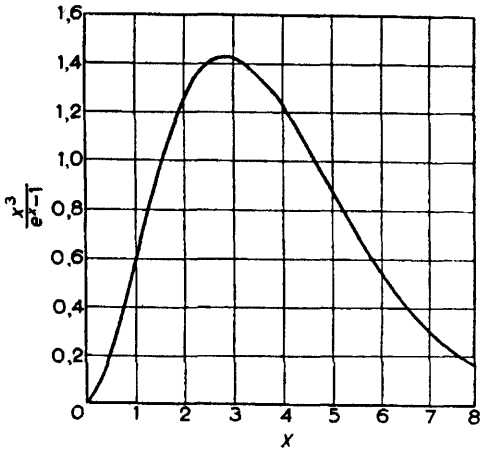


FIG. 6

Calculemos las magnitudes termodinámicas de la radiación negra. Para $\mu = 0$ la energía libre F coincide con Ω (ya que $F = \Phi - PV = N\mu + \Omega$). De acuerdo con la fórmula (53.4), en la que hacemos $\mu = 0$ y pasamos como siempre [mediante (60.3)] de la suma a la integral, obtenemos:

$$F = T\frac{V}{\pi^2 c^3}\int_0^\infty \omega^2 \ln\left(1 - e^{-\hbar\omega/T}\right) d\omega \tag{60.10}$$

Introduciendo la variable de integración $x = \hbar\omega/T$ e integrando por partes, se obtendrá:

$$F = -V\frac{T^4}{3\pi^2\hbar^3 c^3}\int_0^\infty \frac{x^3\, dx}{e^x - 1}.$$

La integral que aquí aparece es igual a $\pi^4/15$ (véase la nota de la pág. 188). De esta manera,

$$F = -V\frac{\pi^2 T^4}{45(\hbar c)^3} = -\frac{4\sigma}{3c}VT^4 \tag{60.11}$$

Si T se mide en grados, el coeficiente σ (que se llama *constante de Stefan-Boltzmann*) es igual a

www.FreeLibros.me

$$\sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60\hbar^3 c^2} = 5{,}67 \times 10^{-5} \text{ g/s grado}^4 \tag{60.12}$$

La entropía vale

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{16\sigma}{3c} VT^3, \tag{60.13}$$

Es proporcional al cubo de la temperatura. La energía total de la radiación $E = F + TS$ es igual a

$$E = \frac{4\sigma}{c} VT^4 = -3F. \tag{60.14}$$

Esta expresión se hubiera podido obtener, claro está, directamente, integrando la distribución (60.5). Así, pues, la energía total de la radiación negra es proporcional a la cuarta potencia de la temperatura *(ley de Boltzmann)*.

Para la capacidad calorífica de la radiación $C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$ tenemos:

$$C_v = \frac{16\sigma}{c} T^3 V, \tag{60.15}$$

Finalmente, la presión es

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = \frac{4\sigma}{3c} T^4; \tag{60.16}$$

$$PV = \frac{E}{3}. \tag{60.17}$$

Como debe ser, para un gas de fotones se obtiene la misma expresión límite de la presión que para un gas electrónico ultrarrelativista (§ 58); la relación (60.17) es consecuencia directa de la dependencia lineal ($\varepsilon = cp$) entre la energía y el impulso de una partícula.

El número total de fotones en la radiación negra es

$$N = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^\infty \frac{\omega^2 \, d\omega}{e^{\hbar\omega/T} - 1} = \frac{VT^3}{\pi^2 c^3 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{x^2 \, dx}{e^x - 1}.$$

La integral que aquí aparece se expresa en función de $\zeta(3)$ (véase la nota de la página 188). De esta manera,

www.FreeLibros.me

$$N = \frac{2\zeta(3)}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V = 0{,}244\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 V. \tag{60.18}$$

En una expansión (o compresión) adiabática del gas de fotones, el volumen y la temperatura están ligados entre sí por la relación $VT^3 = \text{const}$. En virtud de (60.16), la presión y el volumen están ligados entonces por la relación $PV^{4/3} = \text{const}$. Comparando con (58.8), vemos que la ecuación de la adiabática de un gas de fotones coincide (como era de esperar) con la adiabática de un gas electrónico ultrarrelativista.

Consideremos un cuerpo cualquiera que se encuentra en equilibrio térmico con la radiación negra que lo rodea. El cuerpo refleja y absorbe continuamente los fotones que inciden sobre él y a la vez emite nuevos fotones, de forma que, en el equilibrio, todos estos procesos se compensan entre sí de tal manera que la distribución de los fotones según las frecuencias y las direcciones se conserva constante en promedio.

Gracias a la total isotropía de la radiación negra, de cada elemento de volumen de la misma parte un flujo de energía distribuido uniformemente en todas direcciones. Introduzcamos la notación

$$e_0(\omega) = \frac{1}{4\pi V}\frac{\mathrm{d}E_\omega}{\mathrm{d}\omega} = \frac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3(e^{\hbar\omega/T}-1)} \tag{60.19}$$

para la « densidad espectral » de la radiación negra referida a la unidad de volumen y a la unidad de ángulo sólido. Entonces, la densidad de flujo de energía con frecuencias en el intervalo $\mathrm{d}\omega$ que parte de cada punto en el elemento de ángulo sólido $\mathrm{d}o$ será:

$$ce_0(\omega)\,\mathrm{d}o\,\mathrm{d}\omega$$

Por consiguiente, la energía de la radiación (con frecuencias en $\mathrm{d}\omega$) que incide por unidad de tiempo sobre la unidad de área de la superficie del cuerpo formando un ángulo θ con su normal es

$$ce_0(\omega)\cos\theta\,\mathrm{d}o\,\mathrm{d}\omega, \qquad \mathrm{d}o = 2\pi\,\mathrm{sen}\,\theta\,\mathrm{d}\theta.$$

Designemos por $A(\omega, \theta)$ el « poder absorbente » del cuerpo en función de la frecuencia de la radiación y de su dirección de incidencia; esta cantidad se define como igual a la fracción de energía radiante que incide sobre la superficie del cuerpo en un intervalo dado de frecuencia y que es absorbida por el mismo; en esta fracción no se incluye la radiación que atraviesa al cuerpo, si esta radiación existe. En estas condiciones, la cantidad de radiación absorbida (por segundo y por cm^2 de superficie) será:

$$ce_0(\omega)A(\omega,\theta)\cos\theta\,\mathrm{d}o\,\mathrm{d}\omega. \tag{60.20}$$

www.FreeLibros.me

Supongamos que el cuerpo ni dispersa la radiación ni fluoresce, es decir, la reflexión se produce sin que varíe ni el ángulo θ ni la frecuencia. Además, admitamos que la radiación no pasa a través del cuerpo; dicho de otro modo, toda la radiación que no es reflejada es absorbida por completo. Entonces, la cantidad de radiación (60.20) debe quedar compensada por la radiación emitida por el propio cuerpo en aquellas mismas direcciones y con aquellas mismas frecuencias. Designando la intensidad de emisión (por cm^2 de superficie) mediante $J(\omega, \theta)\, d\omega\, do$ e igualándola con la energía absorbida, obtendremos la relación siguiente:

$$J(\omega, \theta) = ce_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos\theta. \tag{60.21}$$

Las funciones $J(\omega, \theta)$ y $A(\omega, \theta)$ son, claro está, distintas para cuerpos diferentes. Vemos, sin embargo, que su razón resulta ser una función universal de la frecuencia y de la dirección, independiente de las propiedades del cuerpo:

$$\frac{J(\omega, \theta)}{A(\omega, \theta)} = ce_0(\omega) \cos\theta,$$

que viene determinada por la distribución de energía en el espectro de la radiación negra (a una temperatura igual a la temperatura del cuerpo); esta proposición se llama *ley de Kirchhoff.*

Si el cuerpo dispersa la luz, se puede formular la ley de Kirchhoff tan sólo de manera más limitada. Dado que en este caso la reflexión tiene lugar con cambio del ángulo θ, si se parte de la condición de equilibrio, únicamente cabe exigir que sean iguales la radiación absorbida en todas direcciones (y de la frecuencia dada) y la emitida por el cuerpo también en todas direcciones:

$$\int J(\omega, \theta)\, do = ce_0(\omega) \int A(\omega, \theta) \cos\theta\, do. \tag{60.22}$$

El ángulo θ cambia, en general, también cuando la radiación puede pasar a través del cuerpo (debido a la refracción a la entrada y a la salida del mismo). En este caso, la relación (60.22) debe integrarse, además, sobre toda la superficie del cuerpo; las funciones $A(\omega, \theta)$ y $J(\omega, \theta)$ dependen entonces, no sólo de la materia que forma el cuerpo, sino también de la forma de éste y del punto considerado en su superficie.

Finalmente, cuando existe dispersión acompañada de variación de la frecuencia (fluorescencia), la ley de Kirchhoff vale únicamente para las dos integrales totales, tanto respecto de las direcciones como respecto de las frecuencias de la radiación:

$$\int\int J(\omega, \theta)\, do d\omega = c \int\int e_0(\omega) A(\omega, \theta) \cos\theta\, do d\omega. \tag{60.23}$$

Un cuerpo que absorbe totalmente la radiación que incide sobre él se califica

www.FreeLibros.me

de *absolutamente negro* *. Para un cuerpo de esta naturaleza, es, por definición, $A(\omega, \theta) = 1$ y su poder emisor está completamente determinado por la función

$$J_0(\omega, \theta) = ce_0(\omega) \cos\theta \tag{60.24}$$

la misma para todos los cuerpos absolutamente negros. Obsérvese que la intensidad de emisión de un cuerpo absolutamente negro depende de la dirección de una manera muy sencilla: es proporcional al coseno del ángulo que dicha dirección forma con la normal a la superficie del cuerpo. La intensidad total de emisión de un cuerpo absolutamente negro, J_0, se obtiene integrando (60.24) respecto de todas las frecuencias y del ángulo sólido extendido a un hemisferio:

$$J_0 = c \int_0^\infty e_0(\omega)\, d\omega \cdot \int_0^{\pi/2} 2\pi \cos\theta \operatorname{sen}\theta\, d\theta = \frac{cE}{4V}$$

donde E se determina mediante la fórmula (60.14). De esta manera,

$$J_0 = \sigma T^4, \tag{60.25}$$

es decir, la intensidad total de emisión de un cuerpo absolutamente negro es proporcional a la cuarta potencia de su temperatura.

Finalmente, consideremos la radiación que no se encuentra en equilibro térmico, pudiendo no estar en equilibrio tanto la distribución espectral de la radiación como su distribución en las diferentes direcciones. Sea $e(\omega, \mathbf{n})\, d\omega\, do$ la densidad espacial de esta radiación en el intervalo espectral $d\omega$ y con direcciones $\mathbf{n}$ del vector de onda contenidas en el elemento de ángulo sólido do. Es posible introducir el concepto de temperatura de la radiación en cada pequeño intervalo de frecuencias y de direcciones como aquella temperatura a la que la densidad $e(\omega, \mathbf{n})$ sería igual al valor dado por la fórmula de Planck, es decir,

$$e(\omega, \mathbf{n}) = e_0(\omega)$$

Designando esta temperatura por $T_{\omega, \mathbf{n}}$, tendremos:

$$T_{\omega,\mathbf{n}} = \frac{\hbar\omega}{\ln\left\{1 + \dfrac{\hbar\omega^3}{4\pi^3 c^3} \dfrac{1}{e(\omega, \mathbf{n})}\right\}}. \tag{60.26}$$

* Un tal cuerpo se puede realizar en forma de cavidad con paredes internas de un material buen absorbente en la que se ha practicado una pequeña abertura. Cualquier rayo que penetra de afuera por esta abertura podría ir a parar de nuevo a ella y salir al exterior tan sólo experimentando repetidas reflexiones en las paredes de la cavidad. Por consiguiente, para dimensiones suficientemente pequeñas de la abertura, la cavidad absorberá prácticamente toda la radiación que incida sobre aquélla y de esta manera la superficie de la abertura se comportará como un cuerpo absolutamente negro.

www.FreeLibros.me

Imaginemos un cuerpo absolutamente negro que radia hacia el espacio (vacío) que lo rodea. La radiación se propaga libremente a lo largo de rayos rectilíneos, y fuera del cuerpo no se encontrará ya en equilibrio térmico, — en modo alguno será isótropa, como debe ser la radiación en equilibrio. Dado que los fotones se propagan en el vacío, sin interactuar entre sí, estamos en condiciones de aplicar rigurosamente el teorema de Liouville a la función distribución de los fotones en su espacio de las fases, es decir, según las coordenadas y según las componentes del vector de onda *. De acuerdo con este teorema, la función distribución se conserva constante a lo largo de las trayectorias en el espacio de las fases. Pero la función distribución coincide, salvo un factor que depende de la frecuencia, con la densidad espacial de la radiación $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ para la frecuencia y en la dirección dadas. Puesto que la frecuencia de la radiación tampoco varía cuando ésta se propaga, podemos formular el siguiente importante resultado: en cada elemento de ángulo sólido en el que se propaga la radiación (a partir de un punto dado del espacio), la densidad de radiación $e(\omega, \mathbf{n}, \mathbf{r})$ será igual a la densidad que tenía dentro del cuerpo negro que la emitió, es decir, igual a la densidad $e_0(\omega)$ de la radiación negra. Sin embargo, así como cuando la radiación se encuentra en equilibrio esta densidad existe para todas las direcciones, aquí existirá solamente para un cierto dominio de direcciones privilegiado.

Definiendo la temperatura de la radiación no en equilibrio de acuerdo con (60.26), podemos expresar este resultado de otra manera, a saber, diciendo que la temperatura $T_{\omega, \mathbf{n}}$ será igual a la temperatura T del cuerpo negro emisor para todas aquellas direcciones para las que (en cada punto dado del espacio) existe propagación de la radiación. Si se determina la temperatura de la radiación promediando respecto de todas las direcciones, dicha temperatura resulta ser, claro está, inferior a la temperatura del cuerpo negro.

Todas estas consecuencias del teorema de Liouville conservan por completo su validez también en el caso en que existen espejos reflectores y lentes refractoras — con tal que se cumplan, naturalmente, las condiciones de aplicabilidad de la óptica geométrica. Mediante lentes o espejos se puede focalizar la radiación, es decir, aumentar el intervalo de direcciones a lo largo de las cuales se propagan los rayos (hacia un punto dado del espacio). Por igual razón, es posible aumentar la temperatura media de la radiación en este punto; sin embargo, conforme se deduce de lo dicho antes, es absolutamente imposible hacerla mayor que la temperatura del cuerpo negro que emitió esta radiación.

* Considerando el caso límite de la óptica geométrica, podemos hablar de coordenadas de un fotón.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 6

CUERPOS CONDENSADOS

§ 61. Los sólidos. Bajas temperaturas

Otro objeto al que se pueden aplicar con éxito los métodos estadísticos de cálculo de las magnitudes termodinámicas son los sólidos. La propiedad característica de estos cuerpos consiste en que los átomos que los forman efectúan tan sólo pequeñas oscilaciones en torno de ciertas posiciones de equilibrio — los « nudos » de la red cristalina. La distribución relativa de los nudos en la red que corresponde al equilibrio térmico del cuerpo es una distribución privilegiada, es decir, distinguida entre todas las otras distribuciones posibles, y, por consiguiente, regular. Con otras palabras, un sólido en equilibrio térmico debe ser un *cristal.*

Además de los cristales, existen en la naturaleza también sólidos *amorfos*, en los que los átomos oscilan en torno de puntos distribuidos caóticamente. Desde el punto de vista termodinámico, estos últimos cuerpos son metaestables y en el transcurso del tiempo deberían cristalizar. De hecho, sin embargo, los tiempos de relajación son tan grandes que los cuerpos amorfos se comportan como estables durante un tiempo prácticamente ilimitado. Todos los cálculos que siguen se refieren en igual medida tanto a los cuerpos cristalinos como a los amorfos. La diferencia consiste tan sólo en que, debido a que no se encuentran en equilibrio, el teorema de Nernst no es aplicable a los cuerpos amorfos y su entropía tiende a un valor diferente de cero para $T \to 0$. Por ello, en el caso de los cuerpos amorfos debería añadirse a la fórmula (61.7), que se obtiene más adelante para la entropía, una cierta constante S_0 (y a la energía libre, el término correspondiente TS_0); prescindiremos de esta constante poco importante, que no se refleja, en particular, en la capacidad calorífica del cuerpo.

Una entropía « residual », que no se anula para $T \to 0$, se puede observar también en los sólidos cristalinos en relación con el fenómeno llamado *ordenación* de los cristales. Si el número de nudos de la red cristalina en que se pueden encontrar los átomos de determinada especie, coincide con el número de estos átomos, en torno de cada nudo se encuentra un solo átomo; con otras palabras, la probabilidad de hallar un átomo cualquiera (de la especie dada) cerca de cada uno de los nudos

www.FreeLibros.me

es igual a la unidad. Tales cristales se califican de *completamente ordenados*. Sin embargo, existen cristales en los que los átomos pueden encontrarse no sólo en « sus » puestos (es decir, en los puestos que ocupan en el caso de ordenación completa), sino también en ciertos puestos « extraños ». En este caso, el número de nudos en los que se puede encontrar un átomo de la especie dada es mayor que el número de estos átomos; la probabilidad de encontrar los átomos de la especie dada será entonces, evidentemente, distinta de la unidad tanto en los nudos antiguos como en los nuevos.

Así, el óxido de carbono sólido es un cristal molecular en el que la molécula CO puede presentar dos orientaciones opuestas, que se obtienen una de otra permutando entre sí los átomos C y O; el número de puestos en los que se pueden encontrar los átomos C (u O) es, en este caso, el doble del número de estos átomos.

En un estado de equilibrio termodinámico completo a la temperatura del cero absoluto, todos los cristales deben estar totalmente ordenados y los átomos de cada especie deben ocupar puestos del todo determinados. Sin embargo, debido a la lentitud de los procesos de reestructuración de la red — en particular a bajas temperaturas —, un cristal que no está del todo ordenado a una temperatura elevada puede de hecho seguir estándolo incluso a muy bajas temperaturas. Una tal « congelación » del desorden conduce a que aparezca un término residual constante en la entropía del cristal. Así, en el ejemplo del cristal CO presentado antes, si las moléculas CO toman con igual probabilidad ambas orientaciones, la entropía residual será igual a $S_0 = \ln 2$.

De acuerdo con la mecánica clásica, en el cero absoluto todos los átomos se encuentran en reposo y su energía potencial de interacción mútua debe ser mínima en el equilibrio. Por consiguiente, para temperaturas suficientemente bajas, los átomos deben en todo caso efectuar tan sólo pequeñas oscilaciones, es decir, todos los cuerpos deben ser sólidos. En realidad, sin embargo, los efectos cuánticos pueden ser causa de excepciones a esta regla. Tal es el caso del helio líquido — la única substancia que se mantiene líquida en el cero absoluto (a presiones inferiores a 25 atmósferas); todas las demás substancias se solidifican mucho antes de que se manifiesten en ellas los efectos cuánticos *.

Obsérvese que para que un cuerpo sea sólido, su temperatura ha de ser suficientemente baja. El valor de T debe ser pequeño, en cualquier caso, comparado con la energía de interacción de los átomos (de hecho, para temperaturas más elevadas todos los sólidos se funden o se descomponen). Ligado con esto se encuentra también el hecho de que las vibraciones de los átomos de un sólido en torno de sus posiciones de equilibrio son siempre pequeñas.

Sea N el número de moléculas del cuerpo, r el número de átomos en una molécula. El número total de átomos es entonces Nr. Del número total $3Nr$ de grados de liber-

* Los efectos cuánticos cobran importancia cuando la longitud de onda de De Broglie que corresponde al movimiento térmico de los átomos llega a ser comparable con las distancias interatómicas. En el helio líquido, esto ocurre entre 2 y 3° K.

www.FreeLibros.me

tad, tres corresponden al movimiento de translación y tres al de rotación del cuerpo como un todo. Por ello, el número de grados de libertad vibratorios es $3Nv - 6$; sin embargo, en virtud de que el número $3Nv$ es enorme, se puede despreciar, por supuesto, el número 6 y considerar que el número de grados de libertad vibratorios es igual simplemente a $3Nv$.

Hay que subrayar que al estudiar los sólidos no tendremos en cuenta aquí, en absoluto, los grados de libertad « internos » (electrónicos) de los átomos. Por consiguiente, si estos grados de libertad son importantes (como puede ocurrir, por ejemplo, en el caso de los metales), todas las fórmulas que siguen se referirán solamente a aquella componente de las magnitudes termodinámicas del cuerpo sólido que está vinculada con las vibraciones de los átomos (la llamada parte *reticular*). Para obtener los valores totales de estas magnitudes debería añadirse a la parte « reticular » la parte « electrónica » (acerca de esto, véase el § 69).

Desde el punto de vista mecánico, un sistema con $3Nv$ grados de libertad vibratorios se puede considerar como un conjunto de $3Nv$ osciladores independientes, cada uno de los cuales corresponde a una sola vibración normal. Las magnitudes termodinámicas ligadas a un grado de libertad vibratorio se calcularon ya en el § 49. Basándonos en estas fórmulas, podemos escribir directamente la energía libre de un cuerpo sólido en la forma *

$$F = N\epsilon_0 + T \sum_{\alpha} \ln(1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T}). \tag{61.1}$$

La suma se extiende a todas las $3Nv$ vibraciones normales, que se numeran por el índice α. Hemos añadido a esta suma el término $N\varepsilon_0$ que representa la energía de interacción de todos los átomos del cuerpo cuando se encuentran en equilibrio (más exactamente, en los estados de vibración « nula »); esta energía, evidentemente, es proporcional al número N de moléculas del cuerpo, de modo que ε_0 es la energía referida a una molécula. Hay que tener en cuenta que ε_0, en general, no es una constante, sino que es función de la densidad (o del volumen específico) del cuerpo: al variar el volumen, cambian las distancias interatómicas, y con ellas también la energía de interacción de los átomos. Para un volumen dado, ε_0 no depende, en cambio, de la temperatura: $\varepsilon_0 = \varepsilon_0(V/N)$.

Las demás magnitudes termodinámicas se pueden obtener, como siempre, a partir de la energía libre.

Consideremos el caso límite de bajas temperaturas. Para valores T pequeños, en la suma respecto de α cuentan sólo los términos que corresponden a frecuencias pequeñas: $\hbar\omega_\alpha \sim T$. Pero, como es sabido, las vibraciones de bajas frecuencias no son sino las *ondas acústicas* ordinarias. La longitud de una onda acústica está ligada con la frecuencia por la relación $\lambda \sim \frac{u}{\omega}$, donde u es la velocidad del sonido. En

* EINSTEIN fue el primero (1907) en introducir la cuantificación de las vibraciones para el cálculo de las magnitudes termodinámicas de un sólido.

www.FreeLibros.me

las ondas acústicas la longitud de onda es grande comparada con la constante de la red $a(\lambda \gg a)$; esto significa que $\omega \ll \frac{u}{a}$. Con otras palabras, para que las vibraciones puedan considerarse como ondas sonoras, la temperatura debe satisfacer una condición que se puede escribir en la forma

$$T \ll \frac{\hbar u}{a}. \tag{61.2}$$

Supongamos que el cuerpo es isótropo (sólido amorfo). Como es sabido, en un sólido isótropo es posible la propagación de ondas sonoras longitudinales (cuya velocidad representaremos por u_l) y de ondas transversales con dos direcciones independientes de polarización (y una misma velocidad de propagación u_t). La frecuencia de estas ondas está ligada con el valor absoluto del vector de onda **k** por la relación lineal $\omega = u_l k$ o $\omega = u_t k$.

El número de « vibraciones propias » en el espectro de las ondas acústicas con valor absoluto del vector de onda en el intervalo dk y con una polarización dada es

$$V\frac{4\pi k^2 \mathrm{d}k}{(2\pi)^3},$$

donde V es el volumen del cuerpo. Haciendo para una de las tres polarizaciones independientes $k = \omega/u_l$ y para las otras dos $k = \omega/u_t$, se encuentra que en el intervalo dω se tiene en total el siguiente número de vibraciones:

$$V\frac{\omega^2 \mathrm{d}\omega}{2\pi^2}\left(\frac{1}{u_l^3}+\frac{2}{u_t^3}\right). \tag{61.3}$$

Introduzcamos una velocidad media del sonido u definida por la fórmula

$$\frac{3}{\bar{u}^3} = \frac{2}{u_t^3}+\frac{1}{u_l^3},$$

Entonces la expresión (61.3) se escribirá en la forma

$$V\frac{3\omega^2 \mathrm{d}\omega}{2\pi^2 \bar{u}^3}. \tag{61.4}$$

Escrita así, esta fórmula es aplicable, no solamente a los cuerpos isótropos, sino también a los cristales, con tal de entender por $\bar{u} = \bar{u}(V/N)$ un cierto valor promedio de la velocidad de propagación del sonido en el cristal. Determinar la ley de promedio en cuestión exige resolver el problema de teoría de la elasticidad que plantea la propagación del sonido en un cristal de simetría dada.

www.FreeLibros.me

Mediante la expresión (61.4), efectuamos en (61.1) el paso de la suma a una integral, obteniendo:

$$F = N\epsilon_0 + T\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^\infty \ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)\omega^2\,d\omega. \tag{61.5}$$

(a causa de la rápida convergencia de la integral para valores pequeños de T, la integración se puede efectuar entre los límites 0 e ∞). Esta expresión (prescindiendo del término $N\varepsilon_0$) difiere de la fórmula (60.10) para la energía libre de la radiación negra tan sólo en la substitución de la velocidad de la luz c por la velocidad del sonido $\bar{u}$ y en el factor suplementario 3/2. Esta analogía es aquí del todo natural. En efecto, la frecuencia de las vibraciones acústicas está ligada con su vector de onda por la misma relación lineal que vale para los fotones. Además, los números enteros v_α en los niveles de energía $\sum v_\alpha \hbar\omega_\alpha$ del sistema de osciladores acústicos se pueden considerar como « números de ocupación » de diferentes « estados cuánticos » con energías $\varepsilon_\alpha = \hbar\omega_\alpha$, siendo arbitrarios los valores de estos números (como en la estadística de Bose). La aparición del factor 3/2 en (61.5) está ligado con el hecho de que las vibraciones acústicas poseen tres direcciones posibles de polarización en vez de las dos de los fotones.

De esta manera, sin efectuar de nuevo los cálculos, podemos utilizar la expresión (60.11) obtenida en el § 60 para la energía libre de la radiación negra, substituyendo en ella c por $\bar{u}$ y multiplicándola por 3/2. La energía libre de un sólido es igual, por consiguiente, a

$$F = N\epsilon_0 - V\frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar\bar{u})^3}, \tag{61.6}$$

La entropía del cuerpo es

$$S = V\frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar\bar{u})^3}, \tag{61.7}$$

su energía vale

$$E = N\epsilon_0 + V\frac{\pi^2 T^4}{10(\hbar\bar{u})^3}, \tag{61.8}$$

y la capacidad calorífica

$$C = \frac{2\pi^2}{5(\hbar\bar{u})^3}T^3V. \tag{61.9}$$

www.FreeLibros.me

Así, pues, la capacidad calorífica de un sólido a bajas temperaturas es proporcional al cubo de la temperatura (P. DEBYE, 1912) *. Escribimos la capacidad calorífica simplemente en la forma C (sin distinguir entre C_v y C_p) porque a bajas temperaturas la diferencia $C_p - C_v$ es una cantidad pequeña de orden superior al de la propia capacidad calorífica (véase § 23; en este caso $S \sim T^3$ y, por consiguiente, $C_p - C_v \sim T^7$).

Para los sólidos con una red cristalina simple (elementos y compuestos sencillos) la ley T^3 para la capacidad calorífica comienza a cumplirse de hecho a temperaturas que son del orden de algunas decenas de grados. En cambio, para cuerpos cuya red es complicada cabe esperar que esta ley se cumpla solamente para temperaturas considerablemente mucho más bajas.

§ 62. Los sólidos. Altas temperaturas

Pasemos ahora al caso límite opuesto de las altas temperaturas (del orden de magnitud de $T \gg \hbar u/a$, donde a es la constante de la red). En este caso se puede hacer:

$$1 - e^{-\hbar\omega_\alpha/T} \cong \hbar\omega_\alpha/T$$

y la fórmula (61.1) toma la forma

$$F = N\epsilon_0 + T \sum_\alpha \ln(\hbar\omega_\alpha/T). \tag{62.1}$$

En la suma respecto de α hay en total $3Nv$ términos; introduzcamos la « media geométrica » ω de la frecuencia definida por

$$\ln \bar{\omega} = \frac{1}{3Nv} \sum_\alpha \ln \omega_\alpha \tag{62.2}$$

Entonces, para la energía libre de un sólido obtenemos la fórmula

$$F = N\epsilon_0 - 3Nv T \ln T + 3Nv T \ln \hbar\bar{\omega}. \tag{62.3}$$

La frecuencia media $\bar{\omega}$, al igual que $\bar{u}$, es una cierta función de la densidad:

$$\bar{\omega} = \bar{\omega}(V/N).$$

De (62.3) se deduce para la energía del cuerpo $E = F - T\dfrac{\partial F}{\partial T}$:

$$E = N\epsilon_0 + 3Nv T \tag{62.4}$$

* Recordemos que cuando existen « grados de libertad electrónicos » estas fórmulas determinan sola. .ente la parte « reticular » de las magnitudes termodinámicas. De todas formas, incluso cuando existe una « parte electrónica » (en los metales), esta última comienza a manifestarse, por ejemplo, en la capacidad calorífica, tan sólo a temperaturas de algunos grados.

www.FreeLibros.me

El caso de altas temperaturas corresponde a un tratamiento de las vibraciones desde el punto de vista clásico; es natural, por ello, que la fórmula (62.4) esté totalmente de acuerdo con la ley de equipartición (§ 44): a cada uno de los $3Nv$ grados de libertad vibratorios corresponde una parte T de la energía (prescindiendo de la constante $N\varepsilon_0$).

Para la capacidad calorífica tenemos:

$$C = Nc = 3Nv\ , \tag{62.5}$$

donde $c = 3v$ es la capacidad calorífica correspondiente a una sola molécula. De nuevo escribimos para la capacidad calorífica simplemente C, teniendo en cuenta que en los sólidos la diferencia entre C_p y C_v es, en general, insignificante (véase el final del § 64).

De este modo, para temperaturas suficientemente elevadas, la capacidad calorífica de un sólido es constante, dependiendo solamente del número de átomos que formen el cuerpo. En particular, debe ser la misma e igual a 3 ($3k$ en unidades ordinarias) la capacidad específica atómica de los diferentes elementos ($v = 1$) — ésta es la llamada *ley de Dulong y Petit*. A las temperaturas ordinarias, esta ley se cumple de manera satisfactoria para muchos elementos. La fórmula (62.5) vale también a altas temperaturas para toda una serie de compuestos sencillos; en cambio, para compuestos complejos este valor límite de la capacidad calorífica de hecho no se alcanza, en general (se produce antes la fusión de la substancia o su descomposición).

Substituyendo (62.5) en (62.3) y (62.4), escribiremos la energía libre y la energía de un sólido en la forma

$$F = N\epsilon_0 - NcT \ln T + NcT \ln \hbar\bar{\omega}, \tag{62.6}$$

$$E = N\epsilon_0 + NcT. \tag{62.7}$$

La entropía $S = -\dfrac{\partial F}{\partial T}$ es igual a

$$S = Nc \ln T - Nc \ln \frac{\hbar\bar{\omega}}{e}. \tag{62.8}$$

Es posible, claro está, deducir la fórmula (62.1) directamente de la estadística clásica, partiendo de la fórmula general (31.5):

$$F = -T \ln \int' e^{-E(p,\,q)/T}\, d\Gamma. \tag{62.9}$$

En el caso de un sólido, la integración respecto de las coordenadas se efectúa en esta integral de la siguiente manera: se considera que cada átomo se encuentra

www.FreeLibros.me

cerca de un determinado nudo de la red y la integración respecto de sus coordenadas se extiende solamente a un pequeño dominio en torno de este nudo; es claro que todos los puntos del dominio de integración definido de esta manera corresponden a microestados físicamente distintos y no es necesario añadir ningún factor suplementario a la integral *.

Substituyamos en (62.9) la energía, expresada en función de las coordenadas y de los impulsos de las vibraciones normales:

$$E(p,q) = \tfrac{1}{2} \sum_{\alpha} (p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2), \tag{62.10}$$

y escribamos $d\Gamma$ en la forma

$$d\Gamma = \frac{1}{(2\pi\hbar)^{3Nv}} \prod_{\alpha} dp_\alpha dq_\alpha.$$

La integral se descompone entonces en el producto de $3Nv$ integrales idénticas de la forma

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\int \exp\left\{-\frac{p_\alpha^2 + \omega_\alpha^2 q_\alpha^2}{2T}\right\} dp_\alpha dq_\alpha = \frac{2\pi T}{\omega_\alpha},$$

obteniéndose en definitiva la fórmula (62.1) (teniendo en cuenta la rápida convergencia de la integral, la integración respecto de dq_α se puede extender de $-\infty$ a $+\infty$).

Para temperaturas suficientemente elevadas (con tal que a estas temperaturas el sólido todavía no se haya fundido o no se haya descompuesto) pueden llegar a ser apreciables los efectos de anarmonicidad de las vibraciones atómicas. El carácter de la influencia de estos efectos sobre las magnitudes termodinámicas del cuerpo se puede poner de manifiesto de la siguiente manera (cf. los cálculos análogos para los gases en el § 49). Teniendo en cuenta los términos siguientes (después de los cuadráticos) del desarrollo de la energía potencial de las vibraciones en potencias de q_α, tendremos:

$$E(p,q) = f_2(p,q) + f_3(q) + f_4(q) + \dots,$$

donde $f_2(p, q)$ representa la expresión armónica (62.10) (forma cuadrática en q_α y p_α), y $f_3(q)$, $f_4(q)$, ... son formas homogéneas respecto de todas las coordenadas q_α de grado tercero, cuarto, etc., respectivamente. Efectuando en la integral estadística de (62.9) la substitución $q_\alpha = q'_\alpha \sqrt{T}$, $p_\alpha = p'_\alpha \sqrt{T}$, se obtendrá:

* Como fue necesario hacer en el caso de un gas, en el que la integración respecto de las coordenadas de cada partícula se extendía a todo el volumen (cf. el final del § 31).

www.FreeLibros.me

$$Z = \int e^{-E(p,q)/T}\, d\Gamma$$

$$= T^{3Nr} \int' \exp\{-f_2(p',q') - \sqrt{T} f_3(q') - T f_4(q') - \ldots\}\, d\Gamma'.$$

Vemos así que, al desarrollar el integrando en potencias de la temperatura, todas las potencias impares de $\sqrt{T}$ aparecen multiplicadas por funciones impares de las coordenadas, que se anulan al integrar respecto de éstas. Por ello, Z aparece en forma de serie $Z = Z_0 + TZ_1 + T^2 Z_2 + \ldots$ que contiene solamente potencias enteras de la temperatura. Substituyendo en (62.9), el primer término correctivo a la energía libre tendrá, por consiguiente, la forma

$$F_{an} = AT^2, \tag{62.11}$$

es decir, es proporcional al cuadrado de la temperatura. En el calor específico, dicho término conduce a una corrección que es proporcional a la primera potencia de la temperatura *. Hay que subrayar que el desarrollo de que aquí se trata es en esencia un desarrollo en potencias de la razón siempre pequeña T/ε_0, y no, claro está, en potencias de la razón $T/\hbar\bar{\omega}$, que es grande en el presente caso.

PROBLEMAS

1. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener de dos sólidos idénticos (a temperaturas T_1 y T_2) al igualar sus temperaturas.

Solución. Este problema se resuelve de manera del todo análoga a como se resolvió el problema 12 del § 43. Se encuentra:

$$|R|_{\max} = Nc(\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

2. Determinar el trabajo máximo que se puede obtener mediante un sólido al enfriarlo desde la temperatura T a la temperatura del medio T_0 (sin variar el volumen).

Solución. Según la fórmula (20.3), se encuentra:

$$|R|_{\max} = Nc(T - T_0) + NcT_0 \ln\frac{T_0}{T}.$$

§ 63. Fórmula de interpolación de Debye

De esta manera, en ambos casos límite — temperaturas muy bajas y temperaturas muy elevadas — resulta posible efectuar un cálculo bastante completo de las mag-

* Esta corrección es generalmente negativa [a lo que corresponde $A > 0$ en (62.11)].

www.FreeLibros.me

nitudes termodinámicas de un sólido. Sin embargo, para temperaturas intermedias ello es imposible, ya que la suma respecto de las frecuencias en (61.1) depende de modo esencial de la distribución particular de frecuencias en todo el espectro vibratorio del cuerpo dado.

Como consecuencia, presenta interés construir una sola fórmula de interpolación que dé los valores correctos de las magnitudes termodinámicas en los dos casos límite. La solución del problema que plantea el hallar una tal fórmula no es única, claro está. Sin embargo, cabe esperar que una fórmula de interpolación construida de manera razonable describirá también de manera correcta, por lo menos cualitativamente, el comportamiento del cuerpo en todo el dominio intermedio.

La forma de las magnitudes termodinámicas de un sólido a bajas temperaturas se determina por la distribución de frecuencias (61.4) en el espectro vibratorio. Para altas temperaturas, en cambio, es esencial el hecho de que todas las $3Nv$ vibraciones se encuentran excitadas. Por consiguiente, para construir la fórmula de interpolación buscada es natural partir de un modelo en el que todo a lo largo del espectro vibratorio las frecuencias estén distribuidas según la ley (61.4) (que, en realidad, vale solamente para frecuencias pequeñas), de forma que el espectro, que parte de $\omega = 0$, se interrumpa a una cierta frecuencia finita $\omega = \omega_m$; esta última se determina por la condición de que el número total de vibraciones sea igual al valor correcto $3Nv$:

$$\frac{3V}{2\pi^2\bar{u}^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2\,\mathrm{d}\omega = \frac{V\omega^3{}_m}{2\pi^2\bar{u}^3} = 3Nv.$$

de donde

$$\omega_m = \bar{u}\left(\frac{6\pi^2 Nv}{V}\right)^{1/3}. \tag{63.1}$$

Así, pues, la distribución de frecuencias en el modelo considerado viene dada por la fórmula

$$9Nv\frac{\omega^2\,\mathrm{d}\omega}{\omega^3{}_m} \qquad (\omega \leqslant \omega_m) \tag{63.2}$$

para el número de vibraciones con frecuencias comprendidas en el intervalo $\mathrm{d}\omega$ (hemos expresado $\bar{u}$ en función de ω_m).

Pasando en (61.1) de la suma a una integral, obtendremos ahora:

$$F = N\epsilon_0 + T\frac{9Nv}{\omega_m^3}\int_0^{\omega_m}\omega^2\,\ln\left(1-e^{-\hbar\omega/T}\right)\mathrm{d}\omega.$$

www.FreeLibros.me

Introduzcamos la llamada *temperatura de Debye* o *temperatura característica* del cuerpo Θ, definiéndola por la relación

$$\Theta = \hbar\omega_m. \tag{63.3}$$

(Θ es, por supuesto, función de la densidad del cuerpo). Entonces

$$F = N\epsilon_0 + 9N\nu T\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\Theta/T} z^2 \ln(1-e^{-z})\,dz. \tag{63.4}$$

Integrando por partes e introduciendo la *función de Debye*

$$D(x) = \frac{3}{x^3}\int_0^x \frac{z^3\,dz}{e^z-1}, \tag{63.5}$$

esta fórmula se puede escribir también en la forma

$$F = N\epsilon_0 + N\nu T[3\ln(1-e^{-\Theta/T}) - D(\Theta/T)]. \tag{63.6}$$

Para la energía $E = F - T\dfrac{\partial F}{\partial T}$ obtenemos de aquí

$$E = N\epsilon_0 + 3N\nu T D(\Theta/T), \tag{63.7}$$

y para la capacidad calorífica

$$C = 3N\nu\ \{D(\Theta/T) - (\Theta/T)D'(\Theta/T)\}. \tag{63.8}$$

En la fig. 7 se representa gráficamente $C/3N\nu$ en función de T/Θ.

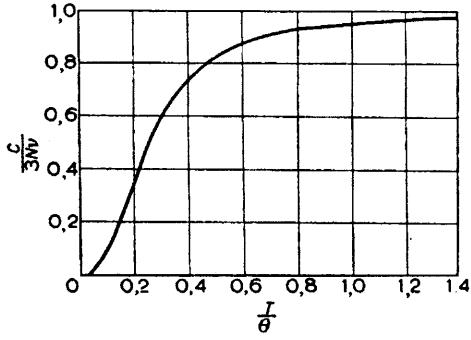


FIG. 7

www.FreeLibros.me

Las fórmulas (63.6-8) son precisamente las fórmulas de interpolación buscadas para las magnitudes termodinámicas de un sólido (DEBYE, 1912).

Es fácil ver que, en ambos casos límite, estas fórmulas efectivamente dan los resultados correctos. Para $T \ll \Theta$ (bajas temperaturas) el argumento de la función de Debye es grande. En primera aproximación cabe substituir x por ∞ en el límite superior de la integral que figura en la definición (63.5) de la función $D(x)$; la integral definida que se obtiene es igual a $\pi^4/15$, de modo que *

$$D(x) \cong \frac{\pi^4}{5x^3} \qquad (x \gg 1).$$

Substituyendo este valor en (63.8), obtendremos:

$$C = \frac{12Nv\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3, \tag{63.9}$$

que coincide con (61.9). Para altas temperaturas ($T \gg \Theta$), en cambio, el argumento de la función de Debye es pequeño; cuando $x \ll 1$, en primera aproximación es $D(x) \cong 1$ ** y de (63.8) se deduce: $C = 3Nv$, de nuevo en completo acuerdo con el resultado antes obtenido (62.5) ***.

Conviene señalar que la marcha efectiva de la función $D(x)$ prueba que el criterio de aplicabilidad de las leyes límite para la capacidad calorífica es el valor re-

---

* Substituyendo la integral $\int_0^x$ por $\int_0^\infty - \int_x^\infty$, desarrollando en el integrando de la segunda integral $(e^z - 1)^{-1}$ en potencias de e^{-z} e integrando término a término, se encuentra que para $x \gg 1$

$$D(x) = \frac{\pi^4}{5x^3} - 3e^{-x}\left\{1 + 0\left(\frac{1}{x}\right)\right\}.$$

El valor que se da en el texto es correcto, por consiguiente, salvo términos exponenciales pequeños.

** Cuando $x \ll 1$, el desarrollo directo del integrando en potencias de x y la integración término a término dan:

$$D(x) = 1 - \frac{3}{8}x + \frac{1}{20}x^2 - \ldots.$$

*** Incluyendo el término siguiente del desarrollo, la capacidad calorífica a altas temperaturas viene dada por la fórmula

$$c = 3Nv\left\{1 - \frac{1}{20}\left(\frac{\Theta}{T}\right)^2\right\}.$$

www.FreeLibros.me

lativo de T y $\Theta/4$: la capacidad calorífica se puede considerar constante para $T \gg \Theta/4$, y proporcional a T^3 para $T \ll \Theta/4$ *.

Según la fórmula de Debye la capacidad calorífica es una función universal de la razón Θ/T. Con otras palabras, de acuerdo con esta fórmula, las capacidades caloríficas de cuerpos diferentes que se encuentran, como se suele decir, en « estados correspondientes », esto es, en estados con valores iguales de Θ/T, deben ser las mismas.

La fórmula de Debye reproduce bien (dentro de lo que cabe exigir de una fórmula de interpolación) la marcha de la capacidad calorífica con la temperatura únicamente para una serie de cuerpos con una red cristalina simple — para la mayor parte de los elementos y para varios compuestos sencillos (por ejemplo, sales halógenas). De hecho, no es aplicable, en cambio, a cuerpos cuya estructura es más complicada; esto es del todo natural, ya que tales cuerpos poseen un aspectro vibratorio extraordinariamente complejo.

En particular, la fórmula de Debye es totalmente inaplicable a los cristales fuertemente anisótropos. Tales cristales pueden tener una estructura de tipo « estratificado » o « en cadena », y la energía potencial de interacción de los átomos dentro de cada « estrato » o « cadena » supera entonces considerablemente a la energía de enlace entre las diferentes capas o cadenas. De acuerdo con esto, el espectro vibratorio se caracterizará no por una, sino por varias temperaturas características que difieren en el orden de magnitud. La ley T^3 para la capacidad calorífica valdrá entonces tan sólo para temperaturas que son pequeñas comparadas con la menor de dichas temperaturas características; en los dominios intermedios, en cambio, se encuentran, nuevas leyes límite **.

§ 64. Dilatación térmica de los sólidos

El término proporcional a T^4 en la energía libre (61.6) se puede considerar, a bajas temperaturas, como una pequeña contribución a $F_0 = N\varepsilon_0(V/N)$. Por otra parte, una pequeña corrección a la energía libre (para valores dados de V y T) es igual a una pequeña corrección (para valores dados de P y T) al potencial termodinámico Φ [véase (15.12)]. Por ello, podemos escribir sin más:

$$\Phi = \Phi_0(P) - \frac{\pi^2 T^4 V_0(P)}{30(\hbar\bar{u})^3} \,. \tag{64.1}$$

$\Phi_0(P)$ es aquí la parte del potencial termodinámico que no depende de la temperatura, $V_0(P)$ es el volumen, expresado en función de la presión mediante $P =$

* Como ejemplo, daremos para algunos cuerpos los valores de Θ obtenidos a partir de datos relativos a su capacidad calorífica: Pb:90°, Ag:210°, Al:400°, KBr:180°, NaCl:280°; Θ es particularmente grande en el diamante: $\sim 2000°$.

** Véase I. M. Lifshits, ZhETF, **22**, 471 (1952).

www.FreeLibros.me

$= -\partial F_0/\partial V = -N\,\mathrm{d}\varepsilon_0/\mathrm{d}V$, y $\bar{u} = \bar{u}(P)$ es la velocidad media del sonido, dada en función de la presión mediante la misma relación. La dependencia del volumen del cuerpo respecto de la temperatura se determina mediante $V = \partial\Phi/\partial P$:

$$V = V_0(P) - \frac{\pi^2 T^4}{30\hbar^3}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}P}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{64.2}$$

El coeficiente de dilatación térmica $\alpha = 1/V(\partial V/\partial T)_P$ es igual a

$$\alpha = -\frac{2\pi^2 T^3}{15\hbar^3 V_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}P}\left(\frac{V_0}{\bar{u}^3}\right). \tag{64.3}$$

Vemos así que a bajas temperaturas este coeficiente es proporcional al cubo de la temperatura. Este hecho, por otra parte, era de prever a partir del teorema de Nernst (§ 23) y de la ley T^3 para la capacidad calorífica.

De manera análoga, a altas temperaturas, consideramos los términos segundo y tercero en (62.6) como una pequeña contribución al primero (para que el cuerpo sea un sólido, debe ser en cualquier caso $T \ll \varepsilon_0$) y obtenemos:

$$\Phi = \Phi_0(P) - NcT\ln T + NcT\ln\hbar\bar{\omega}(P). \tag{64.4}$$

De aquí se sigue

$$V = V_0(P) + \frac{NcT}{\bar{\omega}}\frac{\mathrm{d}\bar{\omega}}{\mathrm{d}P}. \tag{64.5}$$

El coeficiente de dilatación térmica es:

$$\alpha = \frac{Nc}{V_0\bar{\omega}}\frac{\mathrm{d}\bar{\omega}}{\mathrm{d}P}. \tag{64.6}$$

Este coeficiente resulta ser independiente de la temperatura.

Al aumentar la presión, los átomos de un sólido se aproximan entre sí, la amplitud de sus oscilaciones (para un mismo valor de la energía) disminuye; con otras palabras, aumenta la frecuencia. Por ello $\mathrm{d}\bar{\omega}/\mathrm{d}P > 0$, de forma que también $\alpha > 0$, es decir, los sólidos se dilatan al aumentar la temperatura. Consideraciones análogas demuestran que el coeficiente α de la fórmula (64.3) es también positivo.

Apliquemos ahora la ley de los estados correspondientes establecida al final del párrafo anterior. Afirmar que la capacidad calorífica es función solamente de la razón T/Θ, equivale a afirmar que, por ejemplo, el potencial termodinámico es una función de la forma

www.FreeLibros.me

$$\Phi = \Phi_0(P)+\Theta f\left(\frac{T}{\Theta}\right). \tag{64.7}$$

El volumen es entonces

$$V = V_0(P)+\frac{d\Theta}{dP}\left(f-\frac{T}{\Theta}f'\right),$$

y el coeficiente de dilatación térmica

$$\alpha = -\frac{T}{V_0\Theta^2}\frac{d\Theta}{dP}f''.$$

De manera análoga se encuentra la entalpía $W = \Phi - T\,\partial\Phi/\partial T$ y la capacidad calorífica $C = \partial W/\partial T$:

$$C=-\frac{T}{\Theta}f''.$$

Comparando ambas expresiones (para C y para α), obtendremos la siguiente relación

$$\frac{\alpha}{C} = \frac{1}{\Theta V_0(P)}\frac{d\Theta}{dP} \tag{64.8}$$

Así, pues, dentro de los límites de aplicabilidad de la ley de los estados correspondientes, la razón del coeficiente de dilatación térmica calorífica de un sólido es independiente de la temperatura *(ley de Grüneisen)*.

Hemos recordado ya anteriormente que la diferencia entre las capacidades caloríficas C_p y C_v es del todo insignificante en los sólidos. Para bajas temperaturas esto es una consecuencia general del teorema de Nernst, aplicable a todos los cuerpos. En el dominio de las altas temperaturas, se tiene, utilizando la relación termodinámica (16.9):

$$C_p-C_v = -T\frac{(\partial V/\partial T)_P^2}{(\partial V/\partial P)_T} = -T\frac{\alpha^2V_0^2}{dV_0/dP},$$

donde $\alpha = \alpha(P)$ es el coeficiente de dilatación térmica (64.6). Vemos, pues, que la diferencia $C_p - C_v$ es proporcional a T; esto significa, en esencia, que su desarrollo en potencias de T/ε_0 comienza con un término de primer orden, mientras que el desarrollo de la capacidad calorífica parte de un término de orden cero (de una constante). De aquí se sigue que, para los sólidos, también a altas temperaturas será $C_p - C_v \ll C$.

www.FreeLibros.me

§ 65. Fonones

En los párrafos precedentes hemos considerado el movimiento térmico de los átomos de un sólido como conjunto de pequeñas vibraciones normales de la red cristalina. Examinemos las propiedades de estas vibraciones más detenidamente.

En cada celda elemental de un cristal se encuentran, generalmente, varios átomos. Por consiguiente, hay que definir cada átomo dando la celda elemental en que se encuentra y el número que le corresponde en ella. La posición de una celda elemental se puede fijar por el vector posición $\mathbf{r}_s$ de algún vértice determinado de la misma. Este vector posición toma los valores

$$\mathbf{r}_s = s_1\mathbf{a}_1 + s_2\mathbf{a}_2 + s_3\mathbf{a}_3, \tag{65.1}$$

donde s_1, s_2, s_3 son números enteros, y $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ los períodos fundamentales de la red (es decir, los vectores aristas de una celda elemental).

Designemos el desplazamiento de los átomos en las vibraciones por u_n^s, donde el índice **s** numera la celda, y el índice n indica tanto el número del átomo en aquélla, como el número del eje de coordenadas (x, y, z) a lo largo del cual se considera el desplazamiento; el índice n toma, por consiguiente, en total $3r$ valores, donde r es el número de átomos en la celda.

Las vibraciones ocurren bajo la influencia de fuerzas que actúan sobre cada uno de los átomos y debidas a los restantes átomos de la red. Estas fuerzas son funciones de los corrimientos, y teniendo en cuenta que estos últimos son pequeños, se pueden desarrollar en serie de potencias de u_n^s conservando únicamente los términos lineales. Este desarrollo no contiene términos de orden cero, ya que para $u_n^s = 0$ todos los átomos se encuentran en equilibrio y las fuerzas que actúan sobre ellos deben anularse. De esta manera, las ecuaciones del movimiento de los átomos en la red tienen la forma

$$\ddot{u}_n^s = -\sum_{n'\,s'} \lambda_{n\,n'}^{s'-s} u_{n'}^{s'}. \tag{65.2}$$

Los coeficientes constantes λ dependen solamente de las diferencias $\mathbf{s}' - \mathbf{s}$, ya que las fuerzas de interacción entre los átomos sólo pueden depender, evidentemente, de la posición relativa de las celdas de la red, y no de su posición absoluta en el espacio *.

Buscaremos la solución de las ecuaciones (65.2) en la forma de « ondas planas monocromáticas »

$$u_n^s = u_n \exp\,[i\,(\mathbf{k}.\mathbf{r}_s - \omega t)\,] \tag{65.3}$$

* Los coeficientes λ están ligados entre sí por determinadas relaciones, que expresan el hecho de que en un simple corrimiento o giro de la red como un todo no aparece ninguna fuerza que actúe sobre los átomos. No nos entretendremos en escribir aquí estas relaciones.

www.FreeLibros.me

La amplitud (compleja) u_n depende solamente del índice n, es decir, es diferente tan sólo para átomos distintos de una misma celda, pero no para átomos equivalentes de celdas distintas.

Substituyendo (65.3) en (65.2), obtendremos

$$\omega^2 u_n e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s} = \sum_{n'\,s'} \lambda_{n\,n'}^{s'-s} u_{n'} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_{s'}}.$$

Dividiendo los dos miembros de esta igualdad por $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_s}$, introduciendo el vector $\mathbf{r}_\sigma = \mathbf{r}_{s'} - \mathbf{r}_s$ con el índice $\sigma = s' - s$ y substituyendo la suma respecto de s' por una suma respecto de σ, se encuentra:

$$\sum_{n\,\sigma} \lambda_{n\,n'}^{\sigma} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\sigma} u_{n'} - \omega^2 u_n = 0 \tag{65.4}$$

Este sistema de ecuaciones homogéneas lineales para las amplitudes posee soluciones no nulas tan sólo si se cumple la condición de que sea igual a cero el determinante

$$\left| \sum_{\sigma} \lambda_{n\,n'}^{\sigma} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\sigma} - \omega^2 \delta_{nn'} \right| = 0 \tag{65.5}$$

Dado que los índices n, n' toman cada uno $3r$ valores, el orden del determinante es igual a $3r$, de modo que (65.5) es una expresión algebraica de grado $3r$ respecto de ω^2.

Cada una de las $3r$ soluciones de esta ecuación determina una frecuencia ω como función del vector de onda $\mathbf{k}$ (se suele llamar a esta dependencia ley de *dispersión de las ondas*). De esta manera, para cada valor dado del vector de onda la frecuencia puede tener, en el caso general, $3r$ valores diferentes. Con otras palabras, cabe decir que la frecuencia es una función multiforme del vector de onda que posee $3r$ ramas: $\omega = \omega_n(\mathbf{k})$, donde el índice n numera los valores de la frecuencia para un valor dado de $\mathbf{k}$. Geométricamente, la dependencia funcional $\omega = \omega(k_x, k_y, k_z)$ se representa por una hipersuperficie en un espacio de cuatro dimensiones. Las diferentes ramas de la función corresponden a las diferentes hojas de esta hipersuperficie.

La hipersuperficie $\omega = \omega(k_x, k_y, k_z)$ puede cortarse a sí misma, es decir, sus hojas pueden resultar no completamente separadas. Estas intersecciones pueden presentarse tanto para los valores « accidentales » de $\mathbf{k}$, como para los valores privilegiados por la simetría de su posición (en la red recíproca).

En el primer caso, las intersecciones pueden formar una multiplicidad de una sola dimensión (no de dos), es decir, se producen a lo largo de una línea *. Cabría predecir teóricamente la existencia de tales intersecciones tan sólo mediante una resolución efectiva de las ecuaciones del movimiento de los átomos en la red de que se trate.

* Cf. *Mecánica cuántica*, § 79.

www.FreeLibros.me

En cambio, el estudio de las intersecciones ligadas con la simetría del cristal puede efectuarse con los métodos de la teoría de grupos. No nos detendremos aquí a examinar esta cuestión; recordaremos solamente que, en este caso, son posibles tipos diferentes de intersección, no sólo de dos, sino incluso de un número mayor de hipersuperficies *.

Entre estas $3r$ ramas debe haber algunas que, para longitudes de onda grandes (comparadas con las distancias interatómicas), corresponden a las ondas elásticas ordinarias en el cristal (es decir, las acústicas). Como es sabido por teoría de la elasticidad, en un cristal, considerado como un medio continuo, pueden propagarse ondas de tres tipos que difieren en la ley de dependencia de ω respecto de $\mathbf{k}$, siendo para todos estos tres tipos ω función homogénea de primer grado de las componentes del vector $\mathbf{k}$ que se anula para $\mathbf{k} = 0$. En consecuencia, entre las $3r$ ramas de la función $\omega(\mathbf{k})$ deben existir tres para las que la frecuencia se anula a la vez que $\mathbf{k}$, y que para valores pequeños de $\mathbf{k}$ son funciones homogéneas de primer grado de las componentes de $\mathbf{k}$, es decir, tienen la forma

$$\omega = \alpha(\mathbf{n})\mathbf{k}, \tag{65.6}$$

donde $\alpha(\mathbf{n})$ es una función de la dirección del vector $\mathbf{k}$ ($\mathbf{n}$ es el versor de $\mathbf{k}$). Estos tres tipos de ondas se llaman *elásticas* o *acústicas;* se caracterizan por el hecho de que la red oscila en conjunto como un medio continuo. En el caso límite de ondas de longitud infinita, estas vibraciones se transforman en una simple translación de toda la red.

Para los $3(r - 1)$ restantes tipos de ondas, la frecuencia no se anula para $\mathbf{k} = 0$, sino que, por el contrario, tiende a un límite constante cuando $\mathbf{k} \to 0$. Estas vibraciones de la red se llaman vibraciones *ópticas*. En este caso, los átomos de una misma celda se mueven unos respecto de otros, permaneciendo en reposo el centro de masas de la celda en el caso límite en que $\mathbf{k} = 0$. Es evidente que si en cada celda se encuentra solamente un átomo, no pueden existir en absoluto vibraciones ópticas.

Observemos que no todas las $3r - 3$ frecuencias límite (frecuencias para $\mathbf{k} = 0$) de las vibraciones ópticas tienen por qué ser necesariamente distintas entre sí. Si el cristal posee determinadas propiedades de simetría, las frecuencias límite de algunas de las ramas de las vibraciones ópticas pueden coincidir (es decir, las intersecciones de la hipersuperficie $\omega = \omega(\mathbf{k})$ consigo misma pueden pasar por el punto $\mathbf{k} = 0$).

Si para alguna de las ramas ópticas la frecuencia límite no coincide con la frecuencia de otra rama, la frecuencia $\omega(\mathbf{k})$ de esta rama se puede desarrollar en torno de $\mathbf{k} = 0$ en serie de potencias de las componentes k_i del vector $\mathbf{k}$. Es fácil ver que este desarrollo puede contener solamente potencias pares de k_i. En efecto, en virtud de la simetría de las ecuaciones mecánicas del movimiento con relación al cambio

* Acerca de esto, véanse los artículos: L. P. BOUCKAERT, R. SMOLUCHOWSKI, E. WIGNER, Phys. Rev. **50**, 58 (1936); F. HUND, Z. Phys, **99**, 119 (1936); C. HERRING, Phys. Rev. **52**, 361, 365 (1937).

www.FreeLibros.me

de signo del tiempo, si es posible la propagación de una cierta onda (65.3), es también posible la propagación de la misma onda en sentido contrario. Pero este cambio del sentido de propagación equivale a cambiar el signo de $\mathbf{k}$. Por consiguiente, las funciones $\omega(\mathbf{k})$ deben ser pares, $\omega(-\mathbf{k}) = \omega(\mathbf{k})$, de donde se sigue precisamente lo antes afirmado. Así, pues, en el caso considerado la dependencia de la frecuencia de las vibraciones ópticas con relación al vector de onda tiene, en torno de $\mathbf{k} = 0$, la forma

$$\omega = \omega_0 + \sum_{i,k=x,y,z} \alpha_{ik} \mathbf{k}_i \mathbf{k}_k \tag{65.7}$$

donde ω_0 es la frecuencia límite y α_{ik} son ciertas constantes.

Pero si las frecuencias límite de varias ramas coinciden, las frecuencias $\omega(\mathbf{k})$ de éstas no se pueden desarrollar, en general, en potencias de $\mathbf{k}$, ya que el punto $\mathbf{k}=0$ es para ellas un punto singular (punto de ramificación) y en un entorno de un tal punto una función no se puede desarrollar en serie de potencias. Cabe afirmar únicamente que en torno de $\mathbf{k} = 0$ la diferencia $\omega - \omega_0$ será (según sea la simetría del cristal) una función homogénea de k_i bien de primer grado, bien de segundo.

El vector de onda $\mathbf{k}$ de las vibraciones de la red posee la siguiente importante propiedad. El vector $\mathbf{k}$ figura en la expresión (65.3) únicamente a través del factor exponencial $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_s}$. Pero este factor en nada varía al sumar al vector $\mathbf{k}$ un vector cualquiera de la forma

$$2\pi\mathbf{b}, \quad \mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$$

donde $\mathbf{b}$ es un vector arbitrario de la red recíproca (véase § 135), $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$, son los períodos fundamentales de esta red y p_1, p_2, p_3, números enteros. Esto significa que el vector de onda de las vibraciones de la red está determinado salvo un vector arbitrario aditivo de la red recíproca multiplicado por 2π.

Por ello, para cada rama de la función $\omega(\mathbf{k})$ basta considerar los valores del vector de onda que se encuentran en un determinado intervalo finito. En efecto, si se eligen los ejes de coordenadas (en el caso general, oblícuos) de modo que sean paralelos a los tres períodos fundamentales de la red recíproca, basta considerar los valores de las tres componentes del vector de onda que pertenecen a los intervalos

$$-\pi b_1 \leqslant \mathbf{k}_x \leqslant \pi b_1, \quad -\pi b_2 \leqslant \mathbf{k}_y \leqslant \pi b_2, \quad -\pi b_3 \leqslant \mathbf{k}_z \leqslant \pi b_3. \tag{65.8}$$

Con otras palabras, para el vector $\mathbf{k}/2\pi$ hay que tomar todos los valores posibles que se encuentren en una celda de la red recíproca. Esto vale, claro está, tanto para las vibraciones acústicas como para las ópticas.

Acerca de todo lo que acabamos de exponer recordaremos una vez más que se trata aquí únicamente de la llamada *aproximación armónica*, en la que tan sólo se tienen en cuenta los términos cuadráticos con relación a los desplazamientos de los átomos en la energía potencial de las partículas que vibran. Solamente en esta apro-

www.FreeLibros.me

ximación las ondas monocromáticas (65.3) no « interactúan » entre sí, sino que se propagan libremente por la red. Si, en cambio, se tienen en cuenta los términos siguientes, los « anarmónicos », aparecen procesos de dispersión mútua de estas ondas entre ellas.

Además, se supone que la red posee una periodicidad perfecta. No hay que perder de vista que ésta se viola en cierta medida, incluso sin tener en cuenta las posibles « impurezas » y otros defectos de la red, si en el cristal se tienen átomos de diferentes isótopos distribuidos de manera desordenada. Sin embargo, esta imperfección es relativamente insignificante si la diferencia de pesos atómicos de los isótopos es comparativamente pequeña o si de un isótopo se tienen muchos más átomos que de los restantes. En estos casos, que con frecuencia hay que considerar, el modelo expuesto conserva su validez en primera aproximación, y en las aproximaciones siguientes aparecen diferentes tipos de procesos de « dispersión » de las ondas por las « heterogeneidades » de la red.

Pasemos ahora a la cuestión de cómo aparece el conjunto de las vibraciones de la red desde el punto de vista de la teoría cuántica.

En vez de las ondas (65.3) en las que los átomos experimentan en cada instante determinados desplazamientos, en la teoría cuántica se introduce el concepto de los llamados *cuantos acústicos* o *fonones*, algo así como *cuasipartículas* que se propagan por la red y que poseen determinadas energías y direcciones del movimiento. Dado que la energía de un oscilador en mecánica cuántica es un múltiplo entero de $\hbar\omega$ (donde ω es la frecuencia de la onda clásica) la energía ε del fonón está ligada con la frecuencia ω por la relación

$$\epsilon = \hbar\omega \tag{65.9}$$

análogamente a lo que ocurría para los cuantos luminosos — los fotones. En cuanto al vector de onda $\mathbf{k}$, éste determina el llamado *cuasiimpulso* del fonón $\mathbf{p}$:

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}. \tag{65.10}$$

Es ésta una magnitud análoga al impulso ordinario en más de un aspecto. A la vez existe entre ellos la siguiente diferencia esencial, ligada con el hecho de que el cuasiimpulso es una magnitud determinada tan sólo salvo la adición de un vector constante arbitrario de la forma $2\pi\hbar\mathbf{b}$, es decir, con el hecho de que los valores de $\mathbf{p}$ que difieren en una cantidad de este tipo son físicamente equivalentes.

La velocidad del fonón se define por la velocidad de grupo de las correspondientes ondas clásicas, es decir, $\mathbf{v} = \partial\omega/\partial\mathbf{k}$. Esta fórmula se puede escribir también en la forma

$$\mathbf{v} = \frac{\partial\epsilon(\mathbf{p})}{\partial\mathbf{p}} \tag{65.11}$$

www.FreeLibros.me

completamente análoga a la relación ordinaria entre la energía, el impulso y la velocidad de las partículas.

Todo lo dicho antes acerca de la dependencia entre la frecuencia y el vector de onda se aplica por completo a la dependencia entre la energía de los fonones y su cuasiimpulso. En particular, la función $\varepsilon = \varepsilon(\mathbf{p})$ tiene, en general, $3r$ ramas distintas. Entre ellas figuran tres « especies » de fonones para los que la energía ε es función homogénea de primer grado de las componentes de $\mathbf{p}$ para valores suficientemente pequeños del cuasiimpulso. La velocidad de tales fonones cuando $\mathbf{p}$ es pequeño tiene un valor que depende solamente de la dirección de $\mathbf{p}$, pero no de su módulo. Evidentemente, esta velocidad no es sino la correspondiente velocidad del sonido en el cristal.

A la propagación libre de las ondas (65.3) en la aproximación « armónica », corresponde en el modelo cuántico el movimiento libre de los fonones, sin interacción mutua alguna, es decir, sin que « choquen » entre sí. En cambio, en las aproximaciones siguientes aparecen diferentes tipos de procesos de colisión fonón-fonón elásticos e inelásticos. Estas colisiones constituyen precisamente el mecanismo que conduce al establecimiento del equilibrio térmico en el « gas fonónico », es decir, a que se establezca en la red el movimiento térmico de equilibrio.

En la colisión de dos (o más) fonones debe cumplirse la ley de conservación de la energía y también la ley de conservación del cuasiimpulso. Esta última, sin embargo, exige la conservación de la suma de los cuasiimpulsos de los fonones que chocan tan sólo salvo la adición de un vector cualquiera de la forma $2\pi\hbar\mathbf{b}$, lo que procede de la falta de univocidad del propio cuasiimpulso. De esta manera, los cuasiimpulsos de dos fonones antes ($\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$) y después ($\mathbf{p}'_1$, $\mathbf{p}'_2$) de la colisión deben estar ligados por una relación de la forma

$$\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2 = \mathbf{p}'_1+\mathbf{p}'_2+2\pi\hbar\mathbf{b}. \tag{65.12}$$

En la red pueden excitarse a la vez tantos fonones idénticos cuantos se quiera. Con otras palabras, en cada estado cuántico de fonones se puede encontrar un número cualquiera de ellos. Esto significa que el gas de fonones obedece a la estadística de Bose. Dado que, además, el número total de « partículas » en este gas no es un número dado, sino que viene determinado por las condiciones de equilibrio, su potencial químico es igual a cero (véase § 60). Por lo tanto, el número medio de fonones en un estado cuántico dado (con cuasiimpulso $\mathbf{p}$ y energía ε) se determina, en el equilibrio térmico, por la función de Planck

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\varepsilon(\mathbf{p})/T}-1}. \tag{65.13}$$

Obsérvese que a altas temperaturas ($T \gg \varepsilon$) esta expresión se transforma en

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = T/\epsilon \tag{65.14}$$

www.FreeLibros.me

es decir, el número de fonones en el estado dado es proporcional a la temperatura.

Mediante el concepto de fonones se pueden describir los estados de no equilibrio de un sólido de manera análoga a como se procede en el caso de un gas perfecto. Cada estado macroscópico de no equilibrio de un sólido se define así por una distribución de no equilibrio de los fonones entre sus estados cuánticos. La entropía del cuerpo en este estado se puede calcular mediante las fórmulas obtenidas en el § 54 (para un gas de Bose). En particular, en el caso en que en cada estado se tiene un gran número de fonones, la entropía es igual a

$$S = \sum_j G_j \ln \frac{eN_j}{G_j}$$

donde N_j es el número de fonones en el grupo de G_j estados próximos [véase (54.8)]. Este caso corresponde a altas temperaturas ($T \gg \Theta$).

Escribamos esta fórmula reduciéndola a una integral, lo que corresponde al modelo ondulatorio clásico de las vibraciones térmicas. El número de estados de fonón (de cada una de las $3r$ « especies »), que « se asocia » al intervalo $dk_x\, dk_y\, dk_z$ de valores del vector de onda y al elemento dV de volumen espacial, es

$$d\tau = \frac{dp_x\, dp_y\, dp_z\, dV}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{dk_x\, dk_y\, dk_z\, dV}{(2\pi)^3}$$

Sea $U(\mathbf{r}, \mathbf{k})\, d\tau$ la energía de las vibraciones térmicas con vectores de onda en $dk_x\, dk_y\, dk_z$ y en el volumen espacial dV. El correspondiente número de fonones es

$$\frac{U(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\hbar\omega(\mathbf{k})}\, d\tau.$$

Substituyendo estas expresiones en vez de G_j y N_j y pasando a la integración, se obtiene la fórmula siguiente para la entropía de un sólido con una distribución dada de no equilibrio de la energía en el espectro de las vibraciones térmicas:

$$S = k \sum \int \ln \frac{eU(\mathbf{r},\mathbf{k})}{\hbar\omega(\mathbf{k})}\, d\tau. \tag{65.15}$$

La suma se extiende a las $3r$ ramas de la función $\omega(\mathbf{k})$.

§ 66. El líquido cuántico. Espectro de tipo Bose

En contraste con los gases y los sólidos, los líquidos no permiten un cálculo general de las magnitudes termodinámicas, ni aun tan sólo de su dependencia respecto de la temperatura. La causa de ello consiste en la existencia de una fuerte

www.FreeLibros.me

interacción entre las moléculas de un líquido, acompañada a la vez de la falta en él de aquellas vibraciones pequeñas que imprimen simplicidad al movimiento térmico en el caso de los cuerpos sólidos. El carácter fuerte de la interacción molecular hace que sea esencial para el cálculo de las magnitudes termodinámicas el conocimiento de la ley particular de interacción, ley que es distinta para líquidos distintos.

Sin embargo, es posible un estudio teórico general de los líquidos cuando las temperaturas son próximas al cero absoluto *. Esta cuestión posee un importante interés fundamental, aunque de hecho existe en la naturaleza una sola substancia — el helio — que puede permanecer líquida hasta llegar al cero absoluto. En relación con esto, recordemos (véase § 61) que, según la mecánica clásica, todos los cuerpos deberían ser sólidos a la temperatura del cero absoluto; el helio, en cambio, gracias a que la interacción entre sus átomos es particularmente débil, se conserva líquido hasta llegar a temperaturas a las que comienzan a cobrar importancia los efectos cuánticos *(líquido cuántico)*, después de lo cual no tiene ya por qué ocurrir la solidificación.

El cálculo de las magnitudes termodinámicas exige conocer el espectro de los niveles del cuerpo en cuestión. Hay que subrayar que en el caso de un sistema de partículas que interactúan fuertemente, como en un líquido cuántico, sólo cabe considerar los niveles que corresponden a los estados estacionarios cuánticos de todo el líquido en conjunto, y en ningún caso los estados de los átomos individuales. Al calcular la suma estadística para temperaturas próximas al cero absoluto, hay que tener en cuenta solamente niveles de energía del líquido débilmente excitados, es decir, niveles que no se encuentran muy por encima del nivel normal.

El siguiente hecho es fundamental para todas las consideraciones que siguen. Cualquier estado excitado débilmente de un cuerpo macroscópico se puede considerar, en mecánica cuántica, como un conjunto de *excitaciones elementales* individuales. Estas excitaciones elementales se comportan como un cierto tipo de *cuasipartículas*, que se mueven en el volumen ocupado por el cuerpo y que poseen determinadas energías e impulsos. Mientras el número de excitaciones elementales es suficientemente pequeño, estas cuasipartículas no « interactúan » entre sí (es decir, sus energías se componen, simplemente, de manera aditiva), de modo que podemos considerar el conjunto que forman como un gas perfecto. Subrayaremos una vez más que el concepto de excitaciones elementales surge como un método de descripción cuántica del movimiento colectivo de los átomos del líquido y que en modo alguno cabe identificarlas con los átomos o moléculas individuales.

Los fonones, estudiados en el párrafo anterior, que describen los estados de un cristal cuyos átomos ejecutan pequeñas oscilaciones en torno de posiciones de equilibrio, ofrecen un ejemplo de cuasipartículas.

Uno de los tipos posibles de espectro energético de los estados de un líquido cuántico débilmente excitados (espectro de « tipo Bose ») se caracteriza por el hecho de que las excitaciones elementales pueden aparecer o desaparecer una a una. Pero

* Los resultados expuestos en los §§ 66-68 se deben a L. LANDAU.

www.FreeLibros.me

el momento cinético de cualquier sistema cuántico (en el presente caso, de todo el líquido) puede experimentar variaciones que corresponden solamente a números enteros. Por consiguiente, las excitaciones elementales que aparecen una a una deben poseer momentos cinéticos enteros y, en consecuencia, obedecer a la estadística de Bose. Todo líquido constituido por átomos que obedecen a la estadística de Bose ha de presentar un espectro de este tipo.

La característica más importante de las cuasipartículas es su ley de dispersión — la dependencia de su energía respecto del impulso. En un espectro del tipo considerado, las excitaciones elementales con impulsos p pequeños (es decir, con grandes longitudes de onda $\hbar/p$) corresponden a las ondas acústicas ordinarias en un líquido, es decir, son fonones. Esto significa que la energía de esas excitaciones elementales es función lineal del impulso:

$$\epsilon = up, \tag{66.1}$$

donde u es la velocidad del sonido en el líquido. Es necesario subrayar que el impulso de una excitación elemental en un líquido es un impulso en sentido estricto, y no un cuasiimpulso como en el caso del fonón en la red cristalina periódica de un sólido.

A medida que aumenta el impulso, la curva $\varepsilon = \varepsilon(p)$ se aparta, naturalmente, de la dependencia lineal; su marcha ulterior depende de la ley particular de interacción de las moléculas del líquido y no se puede determinar, por lo tanto, de manera general. Hay que tener presente que, para impulsos suficientemente grandes, la función $\varepsilon(p)$ no puede existir en absoluto, ya que las excitaciones elementales con impulsos demasiado grandes son inestables y se descomponen en un cierto número de excitaciones con impulsos (y energías) menores *.

El conocimiento de la ley de dependencia $\varepsilon(p)$ para valores p pequeños permite calcular las magnitudes termodinámicas de un líquido para aquellas temperaturas, próximas al cero absoluto, a las que prácticamente todas las excitaciones individuales que se tienen en el líquido poseen pequeñas energías, es decir, son fonones. Las fórmulas correspondientes se pueden escribir sin necesidad de cálculos especiales utilizando directamente las expresiones obtenidas en el § 61 para las magnitudes termodinámicas de un sólido a bajas temperaturas. La única diferencia consiste en que, en vez de las tres direcciones posibles de polarización de las ondas acústicas en un sólido (una longitudinal y dos transversales), en un líquido existe solamente una (la longitudinal); por ello, todas las expresiones para las magnitudes termodinámicas deben dividirse por tres. Así, para la energía libre de un líquido enemos

$$F = F_0 - V\frac{\pi^2 T^4}{90(\hbar u)^3} \tag{66.2}$$

* Las propiedades del espectro cerca del « punto terminal » de la curva $\varepsilon = \varepsilon(p)$ han sido investigadas por L. P. Pitaevskii (ZhETF, 36, 1168 (1959)].

www.FreeLibros.me

donde F_0 es la energía libre del líquido en el cero absoluto. La energía del líquido es igual a

$$E = E_0 + V\frac{\pi^2 T^4}{30(\hbar u)^3}, \tag{66.3}$$

y la capacidad calorífica

$$C = V\frac{2\pi^2 T^3}{15(\hbar u)^3}\ ; \tag{66.4}$$

ésta es proporcional al cubo de la temperatura.

Un espectro energético del tipo considerado lo presenta el helio líquido (isótopo He^4). El análisis de los datos experimentales acerca de sus magnitudes características muestra que éstas se pueden representar por completo mediante una ley de dispersión de las excitaciones elementales de la forma indicada en la fig. 8: después de un crecimiento inicial lineal, la función $\varepsilon(p)$ alcanza un máximo, decrece luego, y para un cierto valor del impulso p_0 pasa por un mínimo *. En el equilibrio térmico, la mayor parte de las excitaciones elementales en un líquido posee energías en un dominio próximo a los mínimos de la función $\varepsilon(p)$, es decir, en la región de valores pequeños de ε (cerca de $\varepsilon = 0$) y en un dominio próximo al valor $\varepsilon(p_0)$. Por ello precisamente estos dominios poseen una particular importancia. Cerca del punto $p = p_0$ la función $\varepsilon(p)$ se puede desarrollar en potencias de la diferencia $p - p_0$. No hay término lineal en el desarrollo, y, salvo términos de tercer orden, tenemos

$$\epsilon = \Delta + \frac{(p-p_0)^2}{2\mu} \tag{66.5}$$

donde $\Delta = \varepsilon(p_0)$ y μ son constantes. Las cuasipartículas de este tipo se llaman *rotones* **

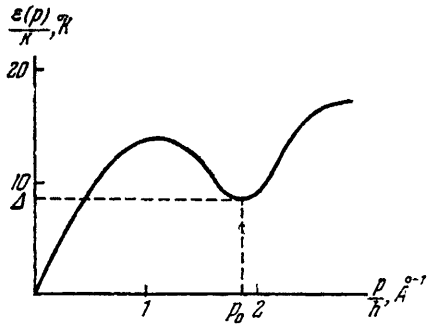


FIG. 8

* Una teoría cualitativa de un espectro de este tipo se debe a R. FEYNMAN (véase Phys. Rev. **74**, 262 (1954), y también a R. P. PITAEVSKII, ZhETF, **31**, 536 (1956)].

** Este nombre especial no presupone, naturalmente, una diferencia de principio entre fonones y rotones. Unos y otros corresponden, simplemente, a segmentos distintos de una misma curva entre los que existe una transición continua.

www.FreeLibros.me

Los valores empíricos de las constantes Δ, p_0, μ son los siguientes:

$$\Delta = 8{,}5^\circ \text{ K}, \qquad \frac{p^\circ}{\hbar} = 1{,}9 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}, \quad \mu = 0{,}16\, m_{\text{He}}$$

(m_{He} es la masa del átomo He^4).

Dado que la energía de un rotón contiene siempre la cantidad Δ, que es grande comparada con T, — a temperaturas suficientemente bajas para que se pueda hablar de un « gas de rotones » — es posible describir este gas mediante la distribución de Boltzmann en vez de la de Bose. De acuerdo con esto, para calcular la parte « rotónica » de las magnitudes termodinámicas del helio líquido partiremos de la fórmula (41.5), según la cual

$$F = -NT \ln \frac{eV}{N(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\epsilon/T}\, \mathrm{d}^3p.$$

El número N de partículas en un gas de rotones no es un número dado, sino que se determina por la condición de que sea mínima la energía libre. Igualando $\partial F/\partial N$ a cero, encontramos para el número de rotones

$$N_r = \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\epsilon/T}\, \mathrm{d}^3p.$$

El correspondiente valor de la energía libre es

$$F_r = -\frac{VT}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-\epsilon/T}\, \mathrm{d}^3p.$$

En estas fórmulas hay que substituir (66.5). Dado que $p^2 \gg \mu T$, al integrar respecto de p se puede sacar fuera de la integral el factor p^2 substituyéndolo, con aproximación suficiente, por $p_0{}^2$. En la integración de la exponencial se puede extender el intervalo de integración de $-\infty$ a $+\infty$. En definitiva obtendremos:

$$N_r = \frac{2(\mu T)^{1/2} p_0{}^2 V}{(2\pi)^{3/2}\hbar^3} e^{-\Delta/T}$$
$$F_r = -TN_r \tag{66.6}$$

De aquí se sigue que la contribución de los rotones a la entropía y a la capacidad calorífica es igual, respectivamente, a

$$S_r = N_r\left(\frac{3}{2} + \frac{\Delta}{T}\right)$$
$$C_r = N_r\left[\frac{3}{4} + \frac{\Delta}{T} + \left(\frac{\Delta}{T}\right)^2\right] \tag{66.7}$$

www.FreeLibros.me

Vemos así que la dependencia de la parte rotónica de las magnitudes termodinámicas con relación a la temperatura es esencialmente exponencial. Por ello, para temperaturas suficientemente bajas (para el helio líquido, inferiores a unos 0,8° K aproximadamente) la parte rotónica es menor que la fonónica, mientras que para temperaturas más elevadas cambia la situación y la contribución de los rotones supera a la fonónica.

§ 67. Superfluidez

Un líquido cuántico con un espectro energético del tipo que acabamos de describir debe poseer una notable propiedad, la de la superfluidez, es decir, la propiedad de fluir por capilares o rendijas estrechos sin que se manifieste la viscosidad *. Comenzaremos por considerar un líquido en el cero absoluto; a esta temperatura el líquido se encuentra en su estado normal, no excitado.

Consideremos un líquido que fluye por un capilar con velocidad constante $\mathbf{v}$. La existencia de viscosidad se manifestaría en que, debido al roce con la pared del tubo y al roce dentro del propio líquido, tendría lugar una disipación de su energía cinética y una gradual disminución del flujo.

En nuestro caso, es preferible referir la corriente a un sistema de coordenadas que se mueve junto con el líquido. En este sistema el helio se encuentra en reposo y las paredes del capilar se mueven con velocidad $(-\mathbf{v})$. Cuando existe viscosidad, también el helio en reposo debe comenzar a moverse. Es físicamente evidente que el arrastre del líquido por las paredes del tubo no puede conducir desde un buen principio a un movimiento del líquido como un todo. La aparición del movimiento debe iniciarse mediante una excitación gradual de los movimientos internos, es decir, con la aparición de excitaciones elementales en el líquido.

Supongamos que en el líquido aparece una excitación elemental con impulso $\mathbf{p}$ y energía $\varepsilon(\mathbf{p})$. Entonces la energía E_0 del líquido (en el sistema de coordenadas en el que se encontraba inicialmente en reposo) pasa a ser igual a la energía ε de esta excitación, y su impulso $\mathbf{P}_0$, igual al impulso $\mathbf{p}$. Pasemos ahora al sistema de coordenadas en el que se encuentra en reposo el capilar. Según las fórmulas de transformación de la energía y del impulso, conocidas por mecánica, para la energía E y el impulso $\mathbf{P}$ del líquido en este sistema tenemos:

$$E = E_0 + \mathbf{P}_0\mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2}, \quad \mathbf{P} = \mathbf{P}_0 + M\mathbf{v}, \tag{67.1}$$

donde M es la masa del líquido. Substituyendo ε. $\mathbf{n}$ en vez de E_0, $\mathbf{P}_0$, escribiremos:

$$E = \epsilon + \mathbf{p}\cdot\mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2}.$$

* Este fenómeno fue descubierto en el helio líquido (helio II) por P. L. KAPITSA (1938).

www.FreeLibros.me

El término $^1/_2 Mv^2$ representa la energía cinética inicial del líquido que fluye; la expresión $\varepsilon + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v}$ es el cambio de energía debido a la aparición de la excitación. Este cambio debe ser negativo, dado que la energía del líquido que se mueve ha de disminuir:

$$\epsilon + \mathbf{p} \cdot \mathbf{v} < 0.$$

Para un valor dado de p, la cantidad que aparece en el primer miembro de la desigualdad alcanza su valor mínimo cuando $\mathbf{p}$ y $\mathbf{v}$ son antiparalelos; por consiguiente, en cualquier caso debe ser $\varepsilon - pv < 0$, es decir,

$$v > \frac{\epsilon}{p}. \tag{67.2}$$

Esta desigualdad ha de cumplirse cualesquiera que sean los valores del impulso p de la excitación elemental. Por consiguiente, la condición definitiva para que sea posible la aparición de excitaciones en un líquido que se mueve en un capilar se obtiene hallando el mínimo de la magnitud ε/p. La razón ε/p es, geométricamente, la pendiente de la recta trazada desde el origen de coordenadas (en el plano p, ε) a un punto de la curva $\varepsilon = \varepsilon(p)$. Su valor mínimo viene determinado, evidentemente, por el punto en el que la recta trazada por el origen de coordenadas es tangente a la curva. Si este valor mínimo es diferente de cero, para velocidades no suficientemente grandes de la corriente no podrán aparecer excitaciones en el líquido. Esto significa que su corriente no perderá velocidad, es decir, el líquido presentará el fenómeno de la superfluidez.

La condición obtenida para que exista superfluidez se reduce, en esencia, a exigir que la curva $\varepsilon = \varepsilon(p)$ no sea tangente al eje de abcisas en el propio origen de coordenadas (prescindiendo de la posibilidad, poco probable, de que sea tangente a este eje en algún otro punto). Por consiguiente, en esencia cualquier espectro en el que las excitaciones suficientemente pequeñas son fonones conduce a la superfluidez.

Consideremos ahora este mismo líquido a una temperatura distinta del cero absoluto (aunque próxima a él). En este caso, el líquido no se encuentra en el estado fundamental — contiene excitaciones. El análisis realizado más arriba conserva, de suyo, su validez, ya que no se utilizó en él directamente el hecho de que el líquido se encontraba inicialmente en su estado fundamental. El movimiento del líquido respecto de las paredes del tubo no puede conducir, igual que antes, a la aparición en él de nuevas excitaciones elementales cuando se cumple la condición indicada. Sin embargo, es necesario aclarar cómo se manifestará la presencia de excitaciones ya existentes en el líquido.

Para ello efectuemos los siguientes cálculos. Imaginemos que el « gas de cuasipartículas » se mueve en conjunto respecto del líquido en una translación de velocidad $\mathbf{v}$. La función distribución de un gas que se mueve como un todo se obtiene

www.FreeLibros.me

a partir de la función distribución $n(\varepsilon)$ del gas en reposo substituyendo la energía ε de una partícula por la cantidad $\varepsilon - \mathbf{p}\cdot\mathbf{v}$, donde $\mathbf{p}$ es el impulso de la partícula *. Por consiguiente, el impulso total del gas (referido a la unidad de volumen) será:

$$\mathbf{P} = \int \mathbf{p} n(\epsilon - \mathbf{p}\cdot\mathbf{v})\, d^3p$$

Supongamos que la velocidad $\mathbf{v}$ es pequeña y desarrollemos el integrando en potencias de $\mathbf{p}\cdot\mathbf{v}$. El término de grado cero desaparece al integrar respecto de las direcciones del vector $\mathbf{p}$ y queda:

$$\mathbf{P} = -\int \mathbf{p}(\mathbf{p}\cdot\mathbf{v}) \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}\, d^3p$$

Efectuando la integración respecto de las direcciones de $\mathbf{p}$, obtendremos:

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v}\frac{4\pi}{3}\int_0^\infty p^4 \frac{dn(\epsilon)}{d\epsilon}\, dp. \qquad (67.3)$$

Para los fonones es $\varepsilon = up$ ** y, efectuando la integración por partes, se halla:

$$\mathbf{P} = -\mathbf{v}\frac{4\pi}{3u}\int_0^\infty p^4 \frac{dn(p)}{dp}\, dp = \mathbf{v}\frac{16\pi}{3u}\int_0^\infty p^3 n(p)\, dp.$$

* Para un gas ordinario este hecho es consecuencia inmediata del principio de relatividad de Galileo y se demuestra, simplemente, pasando de un sistema de coordenadas a otro. En el presente caso, sin embargo, este razonamiento no es directamente aplicable, ya que el « gas de cuasipartículas » se mueve, no en el vacío, sino « a través del líquido ». Con todo, aquella afirmación sigue siendo válida, como resulta de las siguientes consideraciones. Supongamos que el gas de excitaciones se mueve respecto del líquido con velocidad v(sistema K). Según la fórmula de transformación (67.1), la energía E del líquido en el sistema K está ligada con la energía E_0 en un sistema en el que aquél está en reposo (sistema K_0) por la relación

$$E = E_0 - \mathbf{P}_0\cdot\mathbf{v} + \frac{Mv^2}{2}.$$

Supongamos que en el líquido aparece una excitación elemental con energía $\varepsilon(p)$ (en el sistema K_0). La energía adicional del líquido en el sistema K será entonces $\varepsilon - \mathbf{p}\cdot\mathbf{v}$ con lo que queda demostrada la proposición enunciada.

** Para los fonones la función $n(\varepsilon)$ es la función distribución de Bose con potencial químico igual a cero. En consecuencia, $n(\varepsilon - \mathbf{p}\cdot\mathbf{v})$ es proporcional a la expresión

$$n(\epsilon - \mathbf{p}\cdot\mathbf{v}) = \frac{1}{e^{(\epsilon - \mathbf{p}\cdot\mathbf{v})/T} - 1}.$$

Hay que hacer notar el hecho de que la condición de superfluidez ($v < \varepsilon/p$) coincide precisamente con la condición que permite afirmar que esta expresión es positiva y finita para todas las energías.

www.FreeLibros.me

Pero la integral

$$\int_0^\infty upn(p) \cdot 4\pi p^2 \, dp = \int \epsilon n(\epsilon) \, d^3p$$

no es sino la energía E_f de la unidad de volumen del gas de fonones, de modo que finalmente se tiene:

$$\mathbf{P} = \mathbf{v}\frac{4E_f}{3u^2}. \tag{67.4}$$

Vemos, ante todo, que el movimiento del gas de cuasipartículas va acompañado del transporte de una cierta masa: la masa efectiva de la unidad de volumen del gas viene determinada por el coeficiente de proporcionalidad entre el impulso **P** y la velocidad **v** en (67.3) o en (67.4). Por otra parte, cuando un líquido fluye, digamos, por un capilar, nada impide a las « partículas » de este gas el chocar con las paredes del tubo e intercambiar impulso con ellas. En último término, el gas de excitaciones se detendrá, como ocurriría con cualquier gas ordinario que fluye por un capilar.

De esta manera, llegamos al siguiente resultado fundamental. A temperaturas diferentes de cero, una parte de la masa del líquido se comportará como un líquido viscoso normal, « que se adhiere » en su movimiento a las paredes del recipiente; la parte restante de masa, en cambio, se comportará como un líquido superfluido carente de viscosidad. En todo esto es muy importante el hecho de que entre estas dos partes de la masa del líquido, que se mueven « una a través de la otra », no hay « rozamiento », es decir, no hay entre ellas transferencia de impulso. En efecto, la propia existencia de este tipo de movimiento mutuo de una parte de la masa del líquido respecto de la otra se ha deducido considerando el equilibrio estadístico en un gas de excitaciones que se mueve uniformemente. Pero si un movimiento relativo cualquiera puede tener lugar en un estado de equilibrio térmico, esto significa que dicho movimiento no va acompañado de rozamiento.

Hay que subrayar que el hecho de considerar el líquido como una « mezcla » de sus « partes » normal y superfluida no es más que una manera de hablar, cómoda para describir los fenómenos que ocurren en un líquido cuántico. Como cualquier descripción de los fenómenos cuánticos en términos clásicos, no es del todo adecuada. En realidad, hay que decir que en un líquido cuántico pueden existir simultáneamente dos movimientos, cada uno de los cuales está ligado a su « masa efectiva » (de modo que la suma de ambas masas es igual a la masa real total del líquido). Uno de estos movimientos es « normal », es decir, posee las mismas propiedades que el movimiento de un líquido viscoso ordinario; el otro, en cambio, es « superfluido ». Ambos movimientos se producen sin cesión de impulso del uno al otro. Hay que insistir particularmente en que no existe aquí ninguna división real de las partículas del líquido en superfluidas y normales. En cierto sentido cabe hablar de masas

www.FreeLibros.me

superfluida y normal del líquido, pero esto en modo alguno significa que sea posible una descomposición real del mismo en dos partes *.

La fórmula (67.4) determina la parte normal de la masa del líquido cuando las temperaturas son tan bajas que todas las excitaciones elementales se pueden considerar como fonones. Substituyendo para la energía del gas fonónico la expresión (66.3), se encuentra para la parte normal ϱ_n de la densidad del líquido:

$$\varrho_n = \frac{2\pi^2}{45\hbar^3 u^5} T^4. \tag{67.5}$$

Para calcular la parte rotónica de ϱ_n, observemos que, puesto que los rotones se pueden describir por la distribución de Boltzmann, se tiene $\partial n/\partial\varepsilon = -n/T$ y de (67.3) resulta:

$$(\varrho_n)_r = \frac{4\pi}{3T(2\pi\hbar)^3}\int p^4 n\, dp = \frac{1}{3T}\int \frac{p^2 n\, d^3p}{(2\pi\hbar)^3} = \frac{\overline{p^2}}{3T}\frac{N_r}{V}.$$

Dado que $p_0^2 \gg \mu T$, con precisión suficiente cabe hacer $\overline{p^2} = p_0^2$; substituyendo también (66.6) en vez de N_r, se halla finalmente:

$$(\varrho_n)_r = \frac{p_0^2 N_r}{3TV} = \frac{2\mu^{1/2}p_0^4}{3(2\pi)^{3/2}T^{1/2}\hbar^3}e^{-\Delta/T}. \tag{67.6}$$

La parte rotónica ϱ_n es comparable con la asociada a los fonones aproximadamente a los $0{,}6^0$ K, y para temperaturas más elevadas pasa a ser la parte predominante.

A medida que aumenta la temperatura, una parte cada vez mayor de la masa del líquido se convierte en normal. En el punto en que llega a ser normal toda la masa del líquido, desaparece por completo la propiedad de superfluidez. Este es el llamado punto λ del líquido ($2{,}19^0$ K para el helio) y es un punto de cambio de fases de segunda especie.

La parte de la curva $\varrho_n(T)$ cerca del punto λ no puede calcularse, claro está, exactamente. Pero teniendo en cuenta el rápido crecimiento de ϱ_n según (67.6), cabe esperar que se pueda obtener aproximadamente la temperatura del punto λ utilizando esta fórmula y haciendo en ella $\varrho_n/\varrho = 1$. Este cálculo da el valor $2{,}8^0$ K, bastante de acuerdo con el valor experimental.

Un cambio de fase de segunda especie está siempre ligado con la aparición o la desaparición de alguna propiedad cualitativa (véase § 137). En el caso del punto λ del helio líquido, esta variación se puede describir de manera macroscópica como aparición o desaparición de la componente superfluida del líquido. Desde un punto de vista más profundo, microscópico, se trata realmente de determinadas propie-

* Acerca de las propiedades hidrodinámicas de un líquido superfluido, véase *Mecánica de los medios continuos*, cap. 14.

www.FreeLibros.me

dades de la matriz densidad de los átomos del cuerpo en la representación de coordenadas. Esta matriz $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ se define por la integral

$$\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \int \Psi^*(\mathbf{r}', q)\, \Psi(\mathbf{r}, q)\, dq,$$

donde $\Psi(\mathbf{r}, q)$ es la función de onda del cuerpo, $\mathbf{r}$ representa el vector posición de una partícula y q el conjunto de las coordenadas de todas las demás partículas; la integración se efectúa respecto de éstas. Para un cuerpo isótropo (un líquido) la matriz densidad depende solamente de la diferencia de coordenadas $\mathbf{r}' - \mathbf{r}$. Para los líquidos ordinarios el valor de $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ tiende a cero cuando la distancia $[\mathbf{r}' - \mathbf{r}]$ tiende a infinito. Para un líquido superfluido, en cambio, este límite es diferente de cero.

Las componentes de Fourier de la matriz densidad, es decir, las integrales de la forma

$$\int \varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})\, e^{i\mathbf{k}.(\mathbf{r}'-\mathbf{r})}\, d^3(\mathbf{r}' - \mathbf{r}), \tag{67.7}$$

coinciden, salvo un factor constante, con la expresión

$$\int \left| \int \Psi(\mathbf{r}, q)\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} dV \right|^2 dq,$$

es decir, determinan la distribución de probabilidades de los diferentes valores del impulso $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ de una partícula. Si $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r}) \to 0$ para $|\mathbf{r}' - \mathbf{r}| \to \infty$, la densidad de probabilidad (en el espacio-$\mathbf{p}$) se mantiene finita cuando $\mathbf{p} \to 0$. En cambio, si $\varrho(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ tiene un valor finito ϱ_∞ en el infinito, el valor de la integral (67.7) para $\mathbf{p} \to 0$ tiende a infinito [la integral es igual a $(2\pi)^3 \varrho_\infty \delta(\mathbf{k})$]. Esto corresponde a una probabilidad finita de que la partícula tenga un impulso igual a cero (obsérvese, sea dicho de paso, que ϱ_∞, que determina esta probabilidad, debe ser una cantidad positiva).

Así, pues, la propiedad indicada de la matriz densidad equivale a afirmar que en un líquido superfluido, a diferencia de uno que no lo es, hay un número finito de partículas cuyo impulso es igual a cero. Para evitar confusiones, sin embargo, subrayaremos que es del todo imposible identificar el conjunto de estas partículas con la « parte superfluida » del líquido. Incluso dejando a un lado el que esta identificación no se podría fundamentar, se ve ya que no es correcta por el hecho de que en el cero absoluto toda la masa del líquido es superfluida, mientras que no todas las partículas, ni con mucho, tienen un impulso igual a cero *.

* Todas estas propiedades de la función distribución de las partículas resultan patentes en el modelo, que se estudia más adelante (§ 78), de un gas de Bose cuasiperfecto a temperaturas próximas a la nula, temperaturas a las que con seguridad es « superfluido ».

www.FreeLibros.me

§ 68. El líquido cuántico. Espectro de tipo Fermi

Hicimos ya observar en el § 66 que todo líquido cuántico constituido por partículas de spin entero debe poseer un espectro de tipo Bose. En cambio, un líquido formado por partículas de spin semientero puede poseer también un espectro de otro tipo (que se puede llamar de *tipo Fermi*); tal es el isótopo de helio He^3 líquido. Sin embargo, hay que subrayar que un espectro de este tipo no puede ser una propiedad universal de los líquidos formados por partículas de spin semientero. El tipo de espectro depende también del carácter particular de la interacción entre átomos. El sencillo razonamiento que sigue hace evidente esta circunstancia: si la interacción es tal que, como resultado de la misma, los átomos tienden a asociarse formando pares, obtendríamos en el límite un líquido molecular constituido por moléculas de spin entero y que, por ello, poseería un espectro de tipo Bose.

El espectro energético de un líquido cuántico de tipo Fermi se construye, en cierto sentido, de manera análoga al espectro de un gas de Fermi perfecto. El estado fundamental de este último corresponde al caso en que todos los estados cuánticos individuales de las partículas, con impulsos desde cero a un cierto impulso p_0, están ocupados. Los estados excitados del gas surgen cuando una partícula pasa de un estado de la zona ocupada a un estado cualquiera con $p > p_0$.

En un líquido, claro está, no existen estados cuánticos para las partículas individuales. Sin embargo, el punto de partida para la construcción de un espectro de este tipo consiste en postular que la clasificación de los niveles de energía se conserva invariable al « conectar » gradualmente la interacción entre átomos, es decir, al pasar del gas al líquido. En esta clasificación, las excitaciones elementales, cuyo número coincide con el número de átomos y que obedecen a la estadística de Fermi, representan el papel de partículas del gas.

Cada una de estas cuasipartículas posee un determinado impulso (más adelante volveremos aun a la cuestión que plantea la validez de esta hipótesis). Sea $n(\mathbf{p})$ su función distribución según los impulsos. El principio de la clasificación que hemos recordado más arriba consiste en suponer que dar esta función determina unívocamente la energía E del líquido y que el estado fundamental corresponde a la función distribución en la que están ocupados todos los estados de las cuasipartículas con valor absoluto del impulso comprendido en un determinado intervalo finito de valores. En el caso más simple, y a la vez más natural, esta zona se extiende, como en un gas, de cero hasta un determinado valor límite p_0 (esfera en el espacio de impulsos) *. Con otras palabras, al estado fundamental corresponde una función distribución « en escalón » de las cuasipartículas, cuyo salto se produce en el valor $p = p_0$. La cantidad p_0 está ligada con la densidad del líquido (con el número de partículas por unidad de volumen) por la misma fórmula que en el caso de un gas.

* En principio, podría ser posible el caso en que, en la transición gradual del gas al líquido, apareciera una « cavidad » dentro de esta esfera, es decir, que al estado normal correspondiera la ocupación de todos los estados con impulsos cuyos valores absolutos se encuentran en un intervalo definido por dos valores finitos no nulos.

www.FreeLibros.me

Es muy importante subrayar que la energía total de un líquido E en ningún caso se reduce a la suma de las energías ε de las cuasipartículas. Con otras palabras, E es una funcional de la función distribución de forma general, funcional que no se reduce a una integral $\int n\varepsilon \, d\tau$ (como ocurría en el caso de un gas, en el que las cuasipartículas coincidían con las partículas reales).

Dado que el concepto primario es el de E, se plantea la cuestión de cómo se debe definir la energía ε de una cuasipartícula.

Normalicemos la función distribución por la condición

$$\int n \, d\tau = N/V \tag{68.1}$$

donde N es el número de partículas en el volumen V del líquido y $d\tau$ designa aquí la cantidad $d^3p(2\pi\hbar)^3$ (esta condición se precisará más en lo que sigue). La variación de E correspondiente a una variación infinitesimal de la función distribución puede escribirse en la forma

$$\frac{\delta E}{V} = \int \epsilon \, \delta n d\tau. \tag{68.2}$$

La cantidad ε es la derivada variacional de la energía respecto de la función distribución. Corresponde a la variación de energía del sistema cuando se añade una cuasipartícula con impulso $\mathbf{p}$, y es precisamente esta cantidad la que representa el papel de función de Hamilton de la cuasipartícula en el campo de las demás partículas. La energía ε es también una funcional de la función distribución, es decir, la forma de la función $\varepsilon(\mathbf{p})$ viene determinada por la distribución de todas las cuasipartículas en el líquido.

Observemos en relación con esto que una excitación elemental, en el tipo de espectros que consideramos, se puede interpretar, en cierto sentido, como un átomo en el campo autoconsistente de otros átomos. Esta autoconsistencia no debe entenderse, sin embargo, en el sentido habitual en mecánica cuántica. Aquí posee un carácter más profundo; en el hamiltoniano del átomo no sólo se tiene en cuenta la influencia de las partículas que lo rodean sobre la energía potencial, sino que se cambia la dependencia del operador de energía cinética con respecto al operador de impulso.

Es fácil ver que la función distribución de las cuasipartículas posee (en el equilibrio) la forma de una distribución ordinaria de Fermi en la que el papel de energía de la partícula está representado por la magnitud ε definida de acuerdo con (68.2). En enfecto, teniendo en cuenta la coincidencia de las propiedades clasificadoras de los niveles de energía del líquido y de un gas de Fermi perfecto, la entropía del líquido se determina por la misma expresión combinatoria

$$S = -\int \{n \ln n + (1-n) \ln(1-n)\} \, d\tau. \tag{68.3}$$

www.FreeLibros.me

que en el caso de un gas [cf. (54.3)]. Variando esta expresión con las condiciones adicionales de que sea constante el número total de partículas y la energía total [la variación de esta última viene dada por la fórmula (68.2)], obtenemos la distribución buscada

$$n = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T}+1}. \tag{68.4}$$

Sin embargo, hay que subrayar que a pesar de la analogía formal de esta expresión con la distribución ordinaria de Fermi, no coincide exactamente con ella, ya que la propia ε es una funcional de n, con lo que la fórmula (68.4) representa, rigurosamente hablando, una definición implícita muy complicada de n.

Hasta aquí hemos prescindido de la existencia de spin en las cuasipartículas. En realidad, todas las magnitudes (n, ε, etc.) son, no sólo funciones del impulso, sino también funciones operador del operador (de la matriz) de spin de las cuasipartículas $(\hat{\mathbf{s}})$. Si el líquido se encuentra en equilibrio térmico, es homogéneo e isótropo; la magnitud escalar ε puede entonces depender tan sólo de argumentos escalares. Por consiguiente, el operador $\hat{\mathbf{s}}$ puede intervenir solamente en la forma de $\hat{\mathbf{s}}^2$ o de $(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{p})^2$ (la primera potencia del producto $\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{p}$ es inadmisible, dado que, en virtud del carácter axil del vector de spin, dicho producto es un pseudoescalar, y no un escalar en sentido estricto). Para el spin $^1/_2$ tenemos

$$\hat{\mathbf{s}}^2 = \tfrac{3}{4}, \qquad (\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{p})^2 = \tfrac{1}{4}\mathbf{p}^2$$

es decir, $\hat{\mathbf{s}}$ desaparece por completo. Así, pues, en este caso la energía de la cuasipartícula no depende en absoluto del spin.

El hecho de que ε no dependa del spin significa que todos los niveles de energía de las cuasipartículas son doblemente degenerados. En esencia, decir que una cuasipartícula posee spin es precisamente una expresion del hecho de que existe esta degeneración. En este sentido cabe afirmar que el spin de las cuasipartículas, en este tipo de espectro, es siempre igual a $^1/_2$, con independencia del spin de las auténticas partículas del líquido. En efecto, para un spin cualquiera s diferente de $^1/_2$ los términos de la forma $(\hat{\mathbf{s}}\cdot\mathbf{p})^2$ conducirían al desdoblamiento de los niveles degenerados de orden $(2s+1)$ en $^1/_2(2s+1)$ niveles doblemente degenerados. Con otras palabras, aparecen $^1/_2(2s+1)$ ramas distintas de la función $\varepsilon(\mathbf{p})$, cada una de las cuales corresponde a una cuasipartícula « con spin $^1/_2$ ».

Para simplificar la escritura de las fórmulas supondremos en lo que sigue que ninguna magnitud depende del operador de spin. Entonces la existencia de un spin $^1/_2$ debe tenerse en cuenta tan sólo mediante la introducción de un factor 2 que incluiremos en la definición de $d\tau$:

$$d\tau = 2\frac{d^3p}{(2\pi\hbar)^3}.$$

www.FreeLibros.me

La escritura de las fórmulas cuando existe una dependencia del spin varía tan sólo en el sentido de que la integración en el espacio de las fases debe ir acompañada del cálculo de la traza de las funciones matriciales.

Volvamos a la hipótesis hecha al principio de que a cada cuasipartícula se puede atribuir un determinado impulso.La condición que garantiza la validez de esta hipótesis exige que la indeterminación del impulso (ligada con el carácter finito de la longitud del libre camino medio de una cuasipartícula) sea pequeña no solamente comparada con el valor del propio impulso, sino también en comparación con la anchura de la « región fronteriza » de la distribución (en la cual ésta difiere apreciablemente de la función « escalón »). Es fácil ver que esta condición se cumple si la distribución $n(\mathbf{p})$ difiere de la distribución « escalón » tan sólo en una desviación suficientemente pequeña cerca del impulso límite, es decir, cerca de la superficie de la esfera de Fermi. En efecto, en virtud del principio de Pauli, la dispersión mutua de dos cuasipartículas sólo puede ocurrir en la región fronteriza de la distribución, pasando como resultado de aquélla a estados libres en el mismo dominio. La probabilidad de colisión es, por lo tanto, proporcional al cuadrado de la anchura Δp de dicha región. De acuerdo con esto, es también proporcional a $(\Delta p)^2$ la indeterminación del impulso vinculada con los procesos de dispersión. De aquí se sigue, claro está, que para un valor suficientemente pequeño de Δp la indeterminación del impulso será pequeña, no sólo comparada con p_0, sino también en comparación con Δp.

Así, pues, el método que acabamos de exponer es válido solamente para aquellos estados excitados de un líquido que se pueden describir por una función distribución de las cuasipartículas que difiere de la distribución « escalón » solamente en un pequeño dominio en torno de la frontera superior. En particular, para las distribuciones de equilibrio termodinámico son sólo admisibles las temperaturas suficientemente bajas (pequeñas comparadas con la temperatura de degeneración T_0). En estas condiciones, es posible, en primera aproximación, substituir en (68.4) la funcional ε por su valor calculado para la distribución « escalón ». Entonces ε pasa a ser una función completamente determinada del valor del impulso y la fórmula (68.4) se reduce a la distribución ordinaria de Fermi.

De esta manera, la función $\varepsilon(p)$ tiene un significado físico inmediato tan sólo en las proximidades de la superficie de la esfera de Fermi. Desarrollándola aquí en potencias de $p - p_0$, tenemos:

$$\Delta\epsilon = \epsilon - \mu \cong v_0(p - p_0), \tag{68.5}$$

donde

$$v_0 = \left.\frac{\partial\epsilon}{\partial p}\right|_{p=p_0} \tag{68.6}$$

www.FreeLibros.me

es la « velocidad » de las cuasipartículas en dicha superficie †. En un gas de Fermi perfecto, en el que las cuasipartículas se identifican con las partículas reales, tenemos $\varepsilon = p^2/2m$, de modo que $v_0 = p_0/m$. Por analogía podemos introducir para un líquido de Fermi la cantidad

$$m^* = p_0/v_0 \tag{68.7}$$

llamándola *masa efectiva de las cuasipartículas* **.

Esta magnitud determina, en particular, la capacidad calorífica del líquido a bajas temperaturas. Viene dada por la misma fórmula (57.6) que en el caso de un gas, en la que hay que escribir m^* en vez de m. Esto se sigue de que la expresión (68.3) de la entropía mediante la función distribución es la misma para el líquido y para el gas, al igual que la expresión (68.4) de la función distribución mediante ε, y para el cálculo de la integral (68.3) cuentan en esencia solamente los impulsos en torno de p_0.

Designemos por $\delta\varepsilon$ la variación de la energía de una cuasipartícula provocada por una pequeña desviación de la función distribución respecto del « escalón ». Dicha variación debe tener la forma de una función lineal

$$\delta\epsilon(\mathbf{p}) = \int f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\delta n' \, d\tau'. \tag{68.8}$$

La función $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ es la segunda derivada variacional de E y, por ello, resulta simétrica respecto de las variables $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p}'$. El papel que representa en la teoría de un líquido de Fermi es fundamental. (En la aproximación del gas perfecto es $f \equiv 0$.)

La función f depende, en general, no sólo de los impulsos, sino también de los spins. Si la distribución fundamental es isótropa, la función f contendrá en general términos de la forma $\varphi_{ki}(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\hat{s}_i\hat{s}_k$. En particular, la interacción de intercambio de las cuasipartículas conduce a términos de la forma $\varphi(\mathbf{p}, \mathbf{p}')\hat{\mathbf{s}}\cdot\hat{\mathbf{s}}'$. Sin embargo, en lo que sigue supondremos para simplificar que la función f no depende de los spins.

Si no existe un campo exterior, el impulso del líquido, referido a la unidad de volumen, coincide con la densidad de flujo de masa; este hecho es consecuencia directa del principio de relatividad de Galileo. La velocidad de una cuasipartícula es $\partial\varepsilon/\partial\mathbf{p}$, de modo que el flujo de cuasipartículas viene dado por la integral

$$\int n\frac{\partial\epsilon}{\partial\mathbf{p}} \, d\tau.$$

† Observemos que un espectro del tipo considerado no admite fenómenos de superfluidez. En los razonamientos del § 67 hay que escribir ahora $\Delta\varepsilon$ en vez de ε, y la desigualdad (67.2), $v > \Delta\varepsilon/p$, puede quedar satisfecha para v cualquiera.

** Para el He^3 es $p_0/\hbar \simeq 0{,}8 \cdot 10^8$ cm^{-1}, $m^* = 2{,}4\, m_{He^3}$. Obsérvese también que para el He^3 líquido la aplicabilidad cuantitativa de la teoría expuesta queda limitada a un intervalo de temperaturas que alcanza en total algunas décimas de grado.

www.FreeLibros.me

Dado que el número de cuasipartículas en el líquido coincide con el número de partículas reales, es claro que para obtener el transporte total de masa por las cuasipartículas hay que multiplicar el flujo de su número por la masa m de una partícula real. De esta manera obtendremos la siguiente igualdad:

$$\int \mathbf{p} n \, d\tau = \int m \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} n \, d\tau. \tag{68.9}$$

Variando ambos miembros de esta igualdad y utilizando (68.8), se encuentra:

$$\int \mathbf{p} \delta n \, d\tau = m \int \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n \, d\tau + m \iint \frac{\partial f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')}{\partial \mathbf{p}} n \delta n' \, d\tau d\tau'$$
$$= m \int \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} \delta n \, d\tau - m \iint f(\mathbf{p}, \mathbf{p}') \frac{\partial n'}{\partial \mathbf{p}'} \delta n \, d\tau d\tau'.$$

(en la segunda integral del segundo miembro intercambiamos la notación de las variables de integración y se calcula la integral por partes). Dado que δn es arbitraria, se sigue de aquí:

$$\frac{\mathbf{p}}{m} = \frac{\partial \epsilon}{\partial \mathbf{p}} - \int f \frac{\partial n'}{\partial \mathbf{p}'} \, d\tau'. \tag{68.10}$$

Apliquemos ahora esta relación a los impulsos cerca de la frontera de la distribución de Fermi. Substituyamos al mismo tiempo la función de distribución por la función escalón. Entonces la energía ε es una función del impulso para la que se puede utilizar la expresión (68.5), y la derivada $\partial n / \partial \mathbf{p}$ es en esencia una función δ:

$$\frac{\partial n}{\partial \mathbf{p}} = -\frac{\mathbf{p}}{p} \delta(p - p_0).$$

Esto permite efectuar la integración en (68.10) respecto del valor absoluto del impulso:

$$\int f \frac{\partial n'}{\partial \mathbf{p}'} \frac{2p'^2 \, dp' do'}{(2\pi\hbar)^3} = -\frac{2p_0}{(2\pi\hbar)^3} \int f \mathbf{p}'_0 \, do'.$$

En la función $f(\mathbf{p}, \mathbf{p}')$ los dos argumentos se toman iguales en valor absoluto a la cantidad p_0, de modo que f depende de hecho tan sólo del ángulo θ formado por $\mathbf{p}_0$ y $\mathbf{p}'_0$. Substituyendo este resultado en (68.10), multiplicando los dos miembros de esta igualdad por $\mathbf{p}_0$ y dividiendo luego por p_0^2, obtendremos la siguiente relación

www.FreeLibros.me

entre la masa real de las partículas y la masa efectiva de las cuasi partículas:

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m^*} + \frac{p_0}{2(2\pi\hbar)^3} 4 \int f \cos\theta \, do'. \tag{68.11}$$

Finalmente, calculemos la compresibilidad de un líquido de Fermi (en el cero absoluto) o, lo que es lo mismo, la velocidad del sonido en él, que es igual a la raíz cuadrada de su compresibilidad †. La densidad del líquido es $\varrho = mN/V$ y el cuadrado de la velocidad del sonido vale

$$u^2 = \frac{\partial P}{\partial(mN/V)} = -\frac{V^2}{mN}\frac{\partial P}{\partial V}.$$

(Para $T = 0$ es también $S = 0$, de forma que no es necesario distinguir entre la compresibilidad isotérmica y la adiabática.) Para calcular esta derivada conviene expresarla en función de la derivada del potencial químico. Dado que esta última depende de N y V tan sólo a través de la razón N/V, tenemos:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = -\frac{V}{N}\frac{\partial \mu}{\partial V} = -\frac{V^2}{N^2}\frac{\partial P}{\partial V}$$

(para $T = \text{const} = 0$: $d\mu = -V\,dP/N$). De esta manera,

$$u^2 = \frac{N}{m}\frac{\partial \mu}{\partial N}. \tag{68.12}$$

Dado que $\mu = \varepsilon(p_0) \equiv \varepsilon_0$, la variación $\delta\mu$ que resulta de una variación δN del número de partículas es igual a

$$\delta\mu = \int f \delta n' \, d\tau' + \frac{\partial \epsilon_0}{\partial p_0}\delta p_0. \tag{68.13}$$

El segundo término resulta de que una variación del número total de partículas cambia también el valor del impulso límite: δN y δp_0 están ligados por la relación

$$\frac{2 \cdot 4\pi p_0^2 \delta p_0 V}{(2\pi\hbar)^3} = \delta N.$$

La variación $\delta n'$ difiere apreciablemente de cero solamente para $p \cong p_0$, por lo que podemos escribir para la integral en (68.13)

† No hay que perder de vista, sin embargo, que en el cero absoluto el sonido ordinario no podría de hecho propagarse en un líquido de Fermi, ya que su viscosidad crece sin límites para $T \to 0$.

www.FreeLibros.me

$$\int f\delta n'\,d\tau' \cong \int f\,do' \int \delta n' \frac{d\tau'}{4\pi} = \int f\,do' \frac{\delta N}{4\pi V}.$$

Substituyendo este resultado en (68.13) e introduciendo m^* de acuerdo con $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial p_0} = \frac{p_0}{m^*}$, obtendremos:

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} = \frac{1}{4\pi V} \int f\,do' + \frac{(2\pi\hbar)^3}{8\pi p_0 m^* V}.$$

Finalmente, reemplazando m^* por el valor que resulta de (68.11) y multiplicando por

$$\frac{N}{m} = \frac{2 \cdot 4\pi p_0^3}{3(2\pi\hbar)^3} \frac{V}{m}$$

se obtiene finalmente:

$$u^2 = \frac{p_0^2}{3m^2} + \frac{1}{6m}\left(\frac{p_0}{2\pi\hbar}\right)^3 4 \int f(1-\cos\theta)\,do'. \tag{68.14}$$

Si la función f depende de los spins de ambas partículas, el factor 4 ante las integrales en las fórmulas (68.11) y (68.14) debe substituirse por la traza extendida a ambas variables espinoriales.

El tipo de espectro energético de un líquido de Fermi que acabamos de describir puede resultar inestable en determinadas condiciones, en cuyo caso el líquido pasa a un estado caracterizado por un espectro de otro tipo (con una « rendija energética »), en el cual posee la propiedad de superfluidez. A este fenómeno conduce, para temperaturas suficientemente bajas, la existencia de fuerzas de atracción entre los átomos del líquido. Las características del espectro que así se forma se describirán en el § 80 tomando como base un modelo de gas de Fermi con débil atracción entre partículas †.

§ 69. El espectro electrónico de los metales

El concepto de excitaciones elementales es también necesario para describir los espectros electrónicos de los sólidos. Las capas electrónicas de los átomos en un

† Si se disminuye suficientemente la temperatura, este fenómeno (como demostró L. P. PITAEVSKIĬ, 1959) debe en último término producirse también en el He^3 líquido. La razón de ello consiste en que, en la interacción de los átomos neutros, hay siempre un dominio de distancias (grandes) en la que aquélla tiene el carácter de una atracción (la llamada atracción de Van der Waals, véase *Mecánica cuántica*, § 89).

www.FreeLibros.me

cristal interactúan fuertemente entre sí, como resultado de lo cual es ya imposible hablar de niveles de energía de los átomos individuales, y sí solamente de niveles para el conjunto de las capas electrónicas de todos los átomos del cuerpo en conjunto. El carácter del espectro electrónico es diferente para tipos distintos de sólidos.

El *líquido electrónico* en un metal normal (no superconductor) tiene un espectro del tipo Fermi considerado en el párrafo anterior. Este espectro se construye, conforme vimos, de manera análoga a como se construye el espectro de un gas de Fermi perfecto. En el presente caso, sin embargo, se trata de electrones que se encuentran en un campo eléctrico exterior creado por los núcleos de los átomos — que consideramos ahora en reposo en sus posiciones de equilibrio (los nudos de la red). Por ello debemos poner en claro primero qué propiedades poseería un « gas perfecto » de electrones que se encuentran en un campo de este tipo, cuestión ésta que se reduce al problema de determinar el comportamiento de un solo electrón en un campo exterior espacialmente periódico (estudiado por primera vez por F. BLOCH, 1929). La periodicidad del campo significa que éste no cambia en una translación determinada por un vector cualquiera de la forma $\mathbf{a} = s_1\mathbf{a}_1 + s_2\mathbf{a}_2 + s_3\mathbf{a}_3$ (donde $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ son los períodos fundamentales de la red):

$$U(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = U(\mathbf{r}). \tag{69.1}$$

Por ello, también la ecuación de Schrödinger, que describe el movimiento del electrón en un campo de esta naturaleza, es invariante respecto de una transformación cualquiera $\mathbf{r} \to \mathbf{r}+\mathbf{a}$.

Se sigue de aquí que si $\psi(\mathbf{r})$ es la función de onda de un estado estacionario cualquiera, también $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a})$ es una solución de la ecuación de Schrödinger que describe exactamente el mismo estado del electrón. Esto significa que ambas funciones deben coincidir salvo un factor constante: $\psi(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = \text{const}\ \psi(\mathbf{r})$. Es evidente que la constante debe ser igual en módulo a la unidad; en el caso contrario, repitiendo infinidad de veces el desplazamiento definido por $\mathbf{a}$ (o por $-\mathbf{a}$), la función de onda tendería a infinito. La forma general de una función que posee dicha propiedad es la siguiente:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \tag{69.2}$$

donde $\mathbf{k}$ es un vector constante arbitrario (real), y $u_{n\mathbf{k}}$ una función periódica:

$$u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{69.3}$$

Para un valor dado de $\mathbf{k}$, la ecuación de Schrödinger posee, en general, una infinidad de soluciones distintas que corresponden a una sucesión discreta infinita de valores de la energía del electrón, $\varepsilon(\mathbf{k})$, diferentes; el índice n en $\psi_{n\mathbf{k}}$ numera estas soluciones. El mismo índice (que con frecuencia se llama número de la *zona ener-*

www.FreeLibros.me

gética) hay que atribuir también a las diferentes ramas de la función $\varepsilon = \varepsilon_n(\mathbf{k})$ †.

Todas las funciones $\psi_{n\mathbf{k}}$ con valores diferentes de n o de $\mathbf{k}$ son, claro está, ortogonales dos a dos. En particular, de la ortogonalidad de $\psi_{n\mathbf{k}}$ con valores de n diferentes y el mismo valor de $\mathbf{k}$ se sigue la ortogonalidad de las funciones $u_{n\mathbf{k}}$. Dado su carácter periódico, basta entonces efectuar la integración en el volumen v de una celda elemental de la red; la correspondiente normalización es

$$\int u^*_{n'\mathbf{k}}\, u_{n\mathbf{k}}\, dv = \delta_{nn'}. \tag{69.4}$$

El significado del vector $\mathbf{k}$ es el de que su valor determina el comportamiento de la función de onda en las translaciones: la transformación $\mathbf{r} \to \mathbf{r}+\mathbf{a}$ la multiplica por $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}+\mathbf{a}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{a}}\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{69.5}$$

De aquí se sigue desde luego que la magnitud $\mathbf{k}$, por su propia definición, no es unívoca: los valores que difieren en un vector de la forma $2\pi\mathbf{b}$ (donde $\mathbf{b}$ representa, como en el § 65, un vector arbitrario de la red recíproca), conduce a un idéntico comportamiento de la función de onda en las translaciones (el factor $e^{i(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b})\cdot\mathbf{a}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$). Con otras palabras, estos valores de $\mathbf{k}$ son físicamente equivalentes; corresponden al mismo estado del electrón, es decir, a la misma función de onda. Cabe decir que las funciones $\psi_{n\mathbf{k}}$ son periódicas (con períodos de la red recíproca) respecto del índice $\mathbf{k}$:

$$\psi_{n,\,\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b}}(\mathbf{r}) = \psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \tag{69.6}$$

También es periódica la energía:

$$\varepsilon_n(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b}) = \varepsilon_n(\mathbf{k}). \tag{69.7}$$

Las funciones (69.2) muestran una cierta semejanza con las funciones de onda de un electrón libre $\psi = \text{const}\, e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$, representando el papel de impulso que se conserva el vector constante $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$. Como en el caso del fonón, llegamos de nuevo al concepto de « cuasiimpulso » del electrón en un campo periódico. Hay que subrayar que, en este caso, no existe ningún impulso real que se conserve, ya que en un campo exterior no se cumple la ley de conservación del impulso. Es notable, sin

† Las propiedades generales de la hipersuperficie de varias hojas $\varepsilon = \varepsilon_n(k_x, k_y, k_z)$, que están ligadas con la simetría de la red, no difieren de las propiedades de la hipersuperficie $\omega = \omega(k_x, k_y, k_z)$ de fonones mencionadas en el § 65.

www.FreeLibros.me

embargo, que, en un campo periódico, el electrón se caracterice, a pesar de todo, por un cierto vector constante *.

Todos los valores físicamente diferentes del vector $\mathbf{k}/2\pi$ se encuentran en una celda elemental de la red recíproca. El « volumen » de esta celda es igual a $1/v$, donde v es el volumen de una celda elemental de la propia red cristalina (véase § 135). Por otra parte, el volumen del espacio-$\mathbf{k}$ [dividido por $(2\pi)^3$] determina el número de estados que le corresponden « pertenecientes » a un volumen finito del cuerpo (igual a 1 cm^3). Así, pues, el número de estados (por cm^3 del cristal) incluidos en cada zona energética, es igual a $1/v$, es decir, al número de celdas elementales.

Consideremos ahora dos electrones en un campo periódico. Considerándolos juntos, como un solo sistema con función de onda $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, se encuentra que en una translación ($\mathbf{r}_1 \to \mathbf{r}_1+\mathbf{a}$, $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_2+\mathbf{a}$) esta función debe quedar multiplicada por un factor de la forma $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$, donde $\mathbf{k}$ se puede llamar *cuasiimpulso del sistema.* Por otra parte, para grandes distancias entre los electrones, $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se reduce al producto de las funciones de onda de los electrones individuales y en la translación queda multiplicada por $e^{i\mathbf{k}_1\cdot\mathbf{a}}\, e^{i\mathbf{k}_2\cdot\mathbf{a}}$.

De la igualdad $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}} = e^{i(\mathbf{k}_1+\mathbf{k}_2)\cdot\mathbf{a}}$ se deduce que

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + 2\pi\mathbf{b}.$$

De aquí se sigue, en particular, que en la colisión de dos electrones que se mueven en un campo periódico, la suma de sus cuasiimpulsos se conserva salvo un vector aditivo de la red recíproca,

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_1' + \mathbf{k}_2' + 2\pi\mathbf{b}.$$

Otra analogía entre el cuasiimpulso y el impulso real se manifiesta en la determinación de la velocidad media del electrón. El cálculo de ésta exige conocer el operador velocidad $\hat{\mathbf{v}} = \hat{\dot{\mathbf{r}}}$ en la representación-$\mathbf{k}$. En esta representación, los operadores se aplican a los coeficientes $c_{n\mathbf{k}}$ del desarrollo de una función de onda arbitraria

* En un estado estacionario con cuasiimpulso dado $\hbar\mathbf{k}$, el impulso real puede tener, con diferentes probabilidades, una infinidad de valores de la forma $\hbar(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b})$. Esto se sigue del hecho de que el desarrollo de una función periódica en serie de Fourier es de la forma $u_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{b}} a_{n\mathbf{k}\mathbf{b}}\, e^{2\pi i\mathbf{b}\cdot\mathbf{r}}$ y, por ello, el desarrollo de (69.2) en ondas planas tiene la forma $\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{b}} a_{n\mathbf{k}\mathbf{b}}\, e^{i(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b})\cdot\mathbf{r}}$.

La propiedad (69.6) significa que los coeficientes de este desarrollo deben depender de $\mathbf{k}$ y $\mathbf{b}$ tan sólo a través de la suma $\mathbf{k} + 2\pi\mathbf{b}$, de modo que se puede escribir

$$\psi_{n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{b}} a_{n,\,\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b}}\, e^{i(\mathbf{k}+2\pi\mathbf{b})\mathbf{r}}. \qquad (69,2a)$$

En una representación de este tipo de la función de onda, quedan de manifiesto de manera explícita ambas propiedades, la (69.5) y la (69.6). Comparando (69.2) y (69.2 a) e integrando en el volumen de una celda elemental, encontramos:

$$a_{n\mathbf{k}} = \frac{1}{v}\int u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})\, dv.$$

www.FreeLibros.me

ψ en serie de funciones propias $\psi_{n\mathbf{k}}$ (69.2):

$$\psi = \sum_n \int c_{n\mathbf{k}} \psi_{n\mathbf{k}} \, d^3k. \tag{69.8}$$

Determinemos primero el operador $\hat{\mathbf{r}}$. Se tiene idénticamente

$$\hat{\mathbf{r}}\psi = \sum_n \int c_{n\mathbf{k}} \mathbf{r} \psi_{n\mathbf{k}} \, d^3k =$$

$$= \sum_n \int c_{n\mathbf{k}} \left(-i \frac{\partial \psi_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + i e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \right) d^3k.$$

Integremos el primer término por partes, y en el segundo desarrollemos la función periódica (como la propia $u_{n\mathbf{k}}$) $\partial u_{n\mathbf{k}}/\partial \mathbf{k}$ en serie de funciones $u_{n\mathbf{k}}$, con el mismo valor de $\mathbf{k}$, ortogonales dos a dos, escribiendo este desarrollo en la forma

$$\frac{\partial u_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} = \sum_m \Omega^{n\mathbf{k}}_{m\mathbf{k}} \, u_{m\mathbf{k}}. \tag{69.9}$$

Obtendremos entonces:

$$\hat{\mathbf{r}}\psi = \sum_n \int \psi_{n\mathbf{k}} i \frac{\partial c_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} \, d^3k + i \sum_{n,\,m} \int c_{n\mathbf{k}} \Omega^{n\mathbf{k}}_{m\mathbf{k}} \psi_{m\mathbf{k}} \, d^3k =$$

$$= \sum_n \int \left\{ i \frac{\partial c_{n\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + i \sum_m \Omega^{m\mathbf{k}}_{n\mathbf{k}} c_{m\mathbf{k}} \right\} \psi_{m\mathbf{k}} \, d^3k.$$

Por otra parte, por definición del operador $\hat{\mathbf{r}}$ debe ser

$$\hat{\mathbf{r}}\psi = \sum_n \int (\hat{\mathbf{r}} c_{n\mathbf{k}}) \, \psi_{n\mathbf{k}} \, d^3k.$$

Comparando con la expresión obtenida, se encuentra:

$$\hat{\mathbf{r}} = i \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} + i\hat{\Omega}, \tag{69.10}$$

donde el operador $\hat{\Omega}$ viene dado por su matriz $\Omega^{m\mathbf{k}}_{n\mathbf{k}}$. Es importante el hecho de que esta matriz es diagonal respecto el índice $\mathbf{k}$.

El operador velocidad se obtiene, según las reglas generales, formando el conmutador del operador $\hat{\mathbf{r}}$ con el hamiltoniano. En la representación-$\mathbf{k}$ este último no es sino la energía $\varepsilon(\mathbf{k})$ expresada como función de $\mathbf{k}$. Tenemos por ello:

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{i}{\hbar} (\varepsilon\hat{\mathbf{r}} - \hat{\mathbf{r}}\varepsilon) = -\frac{1}{\hbar} \left(\varepsilon \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \varepsilon \right) - \frac{1}{\hbar} (\varepsilon\hat{\Omega} - \hat{\Omega}\varepsilon),$$

www.FreeLibros.me

o bien,

$$\hat{\mathbf{v}} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}} + i\hat{\dot{\Omega}}. \tag{69.11}$$

Los elementos de matriz $\dot{\Omega}$ están ligados con los elementos de matriz de Ω por la relación

$$\dot{\Omega}^{n\mathbf{k}}_{m\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar}\left[\varepsilon_n(\mathbf{k}) - \varepsilon_m(\mathbf{k})\right]\Omega^{n\mathbf{k}}_{m\mathbf{k}}.$$

De aquí resulta que $\dot{\Omega}^{n\mathbf{k}}_{n\mathbf{k}} = 0$, es decir, $\dot{\Omega}$ carece de elementos diagonales respecto del número de zona.

El valor medio de la velocidad es igual al elemento de matriz del operador (69.11). De acuerdo con lo dicho tenemos simplemente

$$\mathbf{v} = \frac{\partial \varepsilon(\mathbf{k})}{\hbar\, \partial \mathbf{k}} \tag{69.12}$$

en completa analogía con las relaciones clásicas ordinarias.

De esta manera hemos puesto en claro las principales diferencias fundamentales entre el carácter de la clasificación de los estados del electrón libre y del electrón en un campo periódico. En el primer caso, la energía de la partícula viene determinada unívocamente por su impulso, que recorre una sucesión continua ilimitada de valores. En el segundo caso, el papel de parámetro continuo lo representa el cuasiimpulso, cuyos valores físicamente no equivalentes pertenecen a un dominio finito (a una celda de la red recíproca). Además de este parámetro continuo, la energía del electrón depende también de un número cuántico discreto — el número de zona *. En cada zona, la energía toma valores en cierto intervalo finito; es importante que las diferentes zonas pueden solaparse parcialmente [conservando, claro está, su « individualidad », ya que a cada zona coresponde su propia ley de dispersión $\varepsilon = \varepsilon_n(\mathbf{k})$].

Todas estas propiedades se transladan al carácter de la clasificación de los niveles en el espectro de un líquido de Fermi electrónico en un metal, pasando a representar el papel de partículas (el papel de los electrones) las cuasipartículas. Una característica importante de este espectro para cada metal en particular es la forma y posición de la superficie límite de Fermi en el espacio-k (el de la red recíproca). Esta superficie puede tener la forma más variada y, en general, más complicada. Puede ser simplemente conexa o multiplemente conexa, cerrada o abierta. Esto último significa que la superficie de Fermi puede envolver determinadas partes finitas de una celda de la red recíproca, o bien cortar parte del volumen de una celda, « aferrándose » a su frontera. Si imaginamos la superficie de Fermi prolongada periódicamente por toda la red recíproca, en cada celda se encontrarán idénticas cavidades cerradas y las superficies abiertas se extenderán de manera continua por toda

* En cambio, la dependencia con relación a la proyección del spin (en un metal no magnético) es del todo insignificante y prescindiremos de ella.

www.FreeLibros.me

la red recíproca. No nos detendremos aquí a efectuar un estudio detenido de las propiedades topológicas de la superficie de Fermi, que son más importantes para las propiedades cinéticas de un metal que para las termodinámicas.

Es fundamental el hecho de que la superficie de Fermi, que representa la superficie isoenergética $\varepsilon_n(\mathbf{k}) = \mu$ (la energía límite coincide con el potencial químico μ en el cero absoluto), posee, en general, diferentes hojas que corresponden a algunas zonas que se solapan (el valor μ, claro está, es el mismo para todas ellas).

En un líquido de Fermi « libre » isótropo, del que hablamos en el párrafo anterior, la superficie de Fermi es una esfera cuyo radio viene determinado por la densidad del líquido. Una relación análoga se tiene también para un líquido electrónico en un metal, pero las características específicas de las propiedades vinculadas al carácter periódico del campo de la red conducen a un cierto cambio en la formulación de aquélla.

Conviene referir el número de electrones en un metal a una celda elemental de su red; sea ν el número total de electrones en los átomos de una celda. Representemos por Δ_{Fn} la fracción de volumen de la celda de la red recíproca comprendida « por debajo » de la superficie de Fermi de la n-ésima zona energética (es decir, aquella parte del volumen en la que $\varepsilon_n(\mathbf{k}) < \mu$). Se tiene entonces la relación

$$\nu - 2l = 2\sum_n \Delta_{Fn}, \tag{69.13}$$

donde l es un número entero, y el factor 2 en el primer miembro tiene en cuenta, como siempre, los dos sentidos del spin de la cuasipartícula. El significado intuitivo de lo específico en esta relación — la substracción de un número entero par al número ν — es claro a partir de la analogía con el espectro de un gas de Fermi perfecto (en un campo periódico). El número $2l$ corresponde en este caso a los electrones que llenan completamente las l zonas más bajas, de modo que la posición de la energía límite en las zonas parcialmente completas se determina por el número de electrones que corresponden solamente a estas zonas.

Según esta misma analogía con el espectro de un gas perfecto, cabe afirmar que cada cuasipartícula transporta en su movimiento una carga que es igual a la carga de un electrón *.

En el párrafo anterior se hizo notar ya que la función $\varepsilon(\mathbf{p})$ tiene el significado físico inmediato de energía de una cuasipartícula tan sólo en las proximidades de la superficie de Fermi. Esta vecindad determina también las partes electrónicas de las magnitudes termodinámicas del metal (los términos principales de sus desarrollos a temperaturas considerablemente por debajo de la temperatura de degeneración **).

---

* Obsérvese que ya basándose en consideraciones muy generales cabe excluir sin lugar a dudas la posibilidad de que la carga efectiva transportada por una cuasipartícula sea una cantidad no constante que dependa del estado del metal. En un cuerpo no homogéneo esta carga variaría entonces de unos puntos a otros del cuerpo, con lo que se violaría la invariancia de contraste de las ecuaciones de la electrodinámica.

** Para la mayoría de metales la temperatura de degeneración electrónica es del orden de 10^4 grados.

www.FreeLibros.me

La diferencia con un gas perfecto aparece, en esta aproximación, solamente debido a que es otro el número de estados de las cuasipartículas cerca de la superficie de Fermi *.

Designemos por $\varrho\, d\varepsilon$ el número de estados (referido a 1 cm^3 de metal) que corresponden al intervalo energético $d\varepsilon$. El elemento de volumen del espacio-**p** entre dos superficies isoenergéticas infinitamente próximas que corresponden a las energías μ y $\mu+d\varepsilon$, es igual a $df\, d\varepsilon/v$, donde df es el área del elemento de superficie de Fermi, y v el valor absoluto del vector, normal a ella, $\mathbf{v} = \partial\varepsilon/\partial\mathbf{p}$ (la « velocidad » de la cuasipartícula en la superficie de Fermi). Por consiguiente,

$$\varrho = \frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \sum_n \int \frac{df_n}{v_n}, \tag{69.14}$$

donde n es el número de zonas y la integración se extiende a toda la superficie de Fermi situada dentro de una celda de la red recíproca (para una superficie de Fermi abierta, las fronteras de la propia celda no forman parte, claro está, del dominio de integración).

La magnitud (69.14) substituye en las magnitudes termodinámicas la expresión que para un gas de partículas libres (con una esfera de radio p_0 como superficie de Fermi) tenía la forma

$$\frac{2}{(2\pi\hbar)^3} \frac{4\pi p_0^2}{p_0/m} = \frac{m p_0}{\pi^2\hbar^3}.$$

Así, para el potencial termodinámico Ω de un metal tenemos [cf. (57.2)]:

$$\Omega = \Omega_0 - \frac{\pi^2}{6} \varrho V T^2 \tag{69.15}$$

(en el término Ω_0 se incluye la parte reticular del potencial y la contribución de los electrones para $T = 0$). Considerando el segundo término de (69.15) como una pequeña adición a Ω_0, también para el potencial termodinámico Φ podemos escribir (cf. §§ 57, 64) la misma fórmula:

$$\Phi = \Phi_0 - \frac{\pi^2}{6} \varrho V T^2, \tag{69.16}$$

donde ahora ϱ y V se suponen expresados en función de P y T (de acuerdo con la « aproximación de orden cero »).

Determinando la entropía a partir de (69.16) y luego la capacidad calorífica,

* Para evitar posibles confusiones, subrayaremos que las fórmulas (68.11-14), obtenidas en el párrafo que precede para un líquido de Fermi que no se encuentra en un campo exterior, no se aplican, claro está, a un líquido electrónico en un metal.

www.FreeLibros.me

encontramos para la contribución electrónica a esta última

$$C_e = \frac{\pi^2}{3} \varrho V T. \tag{69.17}$$

La capacidad calorífica total de un metal se compone de la parte electrónica y de la reticular. Ésta es proporcional a T^3 (para $T \ll \Theta$), de modo que a temperaturas suficientemente bajas la contribución electrónica a la capacidad calorífica pasa a ser la predominante.

Por esta misma razón, también la contribución electrónica a la dilatación térmica del metal predomina en este dominio de temperaturas. Determinando el volumen $V = \partial\Phi/\partial P$ a partir de (69.16) y luego el coeficiente de dilatación térmica

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

se encuentra:

$$\alpha_e = -T \frac{\pi^2}{3V} \frac{\partial}{\partial P}(V\varrho). \tag{69.18}$$

Observemos que aquí (como también en el dominio de altas temperaturas, véase § 64) la razón α/C resulta ser independiente de la temperatura.

La interacción de los electrones con las vibraciones de la red (con los fonones) no origina cambios cualitativos de ninguna clase en el espectro energético de un metal normal (y es importante tan sólo para los fenómenos cinéticos que se producen en el mismo). Pero dicha interacción conduce a que aparezca una cierta atracción efectiva entre los electrones cuyo mecanismo se puede describir como un intercambio de fonones en la dispersión mutua de dos electrones. Para una magnitud suficiente de este efecto, cabe que prevalezca sobre la repulsión coulombiana de los electrones, de forma que a bajas temperaturas puede producirse el cambio de carácter del espectro señalado al final del párrafo anterior, con aparición del fenómeno de *superconductibilidad.*

§ 70. Espectro electrónico de los dieléctricos sólidos

La característica fundamental del espectro energético de un cristal dieléctrico no paramagnético (este problema fue estudiado por primera vez por IA. I. FRENKEL, 1931) consiste en que ya el primer nivel excitado se encuentra a una distancia finita del normal; con otras palabras, entre el nivel normal y el espectro de niveles excitados existe una « rendija energética ». La existencia de estas rendijas (que en los dieléctricos ordinarios son del orden de algunos electrón-voltios) conduce a que « las

www.FreeLibros.me

partes electrónicas » de las magnitudes termodinámicas resultan exponencialmente pequeñas (proporcionales a $e^{-\Delta/T}$, donde Δ es la anchura de la rendija).

Una excitación elemental en el espectro considerado puede describirse intuitivamente como estado excitado de un átomo individual que, sin embargo, es imposible atribuir a ningún átomo determinado; este estado es « colectivizado » y se propaga por el cristal en forma de una « onda de excitación », como si saltara de un átomo a otro. De manera semejante a los otros casos, estas excitaciones se pueden considerar como cuasipartículas, llamadas en este caso *excitones*, que poseen energías y cuasiimpulsos determinados. Como todas las excitaciones que pueden aparecer una a una, los excitones poseen momento cinético entero y obedecen a la estadística de Bose.

Para un valor dado del cuasiimpulso $\mathbf{p}$, la energía del excitón puede recorrer una sucesión discreta de valores diferentes $\varepsilon_n(\mathbf{p})$. Las componentes del cuasiimpulso toman, conforme sabemos, una sucesión continua de valores en intervalos finitos. Para cada n, la función $\varepsilon_n(\mathbf{p})$ da una cierta « zona » de valores de la energía del excitón; zonas diferentes pueden solaparse en parte. El más bajo valor posible de las funciones $\varepsilon_n(\mathbf{p})$, es decir, la energía mínima posible del excitón es, como se indicó ya, diferente de cero.

Además de los excitones pueden existir también en un dieléctrico excitaciones de otra especie. Éstas se pueden considerar como resultado de la ionización de átomos individuales. Cada una de estas ionizaciones conduce a la aparición en el dieléctrico de dos « partículas » que se propagan independientemente — un electrón y un « hueco ». Este último representa la « falta » de un electrón en el átomo y, por ello, se comporta como una partícula cargada positivamente. También aquí, al hablar de movimiento de un electrón y de un hueco en el cristal, nos referimos, claro está, a ciertos estados excitados « colectivos » de los electrones del dieléctrico, que van acompañados (en contraposición a los estados de excitones) por el transporte de una carga elemental negativa o positiva.

Los electrones y los huecos poseen spin semientero y obedecen a la estadística de Fermi. Esto no significa, sin embargo, que el espectro de electrones y huecos de un dieléctrico posea el carácter del espectro de tipo Fermi descrito en el § 68. Este último se caracteriza por la existencia de un valor límite del impulso p_0; en el presente caso, en cambio, no existe ninguna cantidad semejante, y el electrón y el hueco que aparecen simultáneamente pueden tener cuasiimpulsos del todo arbitrarios.

Un electrón y un hueco interactúan entre sí de acuerdo con la ley de Coulomb. Como es sabido, el espectro de valores propios de la energía de dos partículas que se atraen según dicha ley está constituido por una sucesión discreta de niveles negativos que se acumulan hacia el valor cero, a partir del cual comienza el espectro continuo de valores positivos. En el presente caso, los niveles discretos corresponden a excitaciones del tipo excitón (electrón y hueco « ligados »), y los del continuo, al par electrón-hueco libres. Podemos decir, por consiguiente, que (para un valor dado del cuasiimpulso) los valores posibles de la energía del excitón forman una

www.FreeLibros.me

sucesión discreta que se adensa a medida que aumenta la energía y que enlaza con los valores de una sucesión continua que corresponde al movimiento libre de un electrón y un hueco.

En los razonamientos expuestos, se ha considerado el espectro electrónico con independencia del movimiento de los átomos de los núcleos atómicos, que se suponen inmóviles en los nudos de la red cristalina. Esto no siempre es admisible. La interacción de los electrones con las vibraciones de la red puede ser tan intensa, que este método llegue a resultar inaplicable. En un dieléctrico, la interacción de un electrón con las vibraciones de la red conduce a una deformación de ésta cerca del primero. Naturalmente, esta deformación modifica también de manera esencial el carácter del movimiento del propio electrón (un electrón junto con la deformación de la red que provoca se llama *polarón;* este concepto fue introducido por S. I. PEKAR, 1946).

§ 71. Temperaturas negativas

Consideremos ahora algunos fenómenos singulares ligados con las propiedades de los dieléctricos paramagnéticos. Éstos se caracterizan por el hecho de que sus átomos poseen momentos cinéticos mecánicos (y con ellos, también magnéticos) que se orientan más o menos libremente. La interacción de estos momentos (magnética o de intercambio, según sean sus distancias mutuas) conduce a la aparición de un nuevo espectro « magnético », que se superpone al espectro dieléctrico ordinario.

Este nuevo espectro está por completo incluido en un intervalo energético finito, intervalo que es del orden de magnitud de la energía de interacción de los momentos magnéticos de todos los átomos del cuerpo situados a determinadas distancias unos de otros en los nudos de la red cristalina; referida a un átomo, esta energía puede ser de algunas décimas hasta centenares de grados. En este punto, el espectro energético magnético difiere esencialmente de los espectros ordinarios, que, gracias a la existencia de la energía cinética de las partículas, pueden extenderse hasta valores de la energía tan grandes cuanto se quiera.

Debido a esta particularidad, cabe considerar el intervalo de temperaturas que son grandes comparadas con las de todo el intervalo de valores admisibles de la energía correspondiente a un átomo. La energía libre F_{mag} asociada a la parte magnética del espectro se calcula en este caso de manera completamente análoga a como se hizo en el § 32.

Sean E_n los niveles de energía del sistema de momentos en interacción. Para la suma estadística que nos interesa, tenemos entonces:

$$Z_{\text{mag}} = \sum_n e^{-E_n/T} \cong \sum_n \left(1 - \frac{E_n}{T} + \frac{1}{2T^2} E_n^2\right).$$

www.FreeLibros.me

Aquí, como en el § 32, el desarrollo formal en serie de potencias de la cantidad E_n/T que, en general, no es pequeña, dará, después de tomar logaritmos, un desarrollo en serie respecto de la cantidad pequeña $\sim E_n/NT$, donde N es el número de átomos. El número total de niveles en el espectro considerado es finito e igual al número de todas las combinaciones posibles de las orientaciones de los momentos atómicos; así, si todos los momentos son iguales, este número es g^N, donde g es el número de orientaciones posibles de un momento individual respecto de la red. Designando aquí por un trazo sobre el símbolo correspondiente a la media aritmética, escribiremos Z_{mag} en la forma

$$Z_{\text{mag}} = g^N\left(1-\frac{1}{T}\bar{E}_n+\frac{1}{2T^2}\overline{E_n^2}\right).$$

Finalmente, tomando logaritmos y desarrollando de nuevo en serie con la misma aproximación, para la energía libre obtenemos la expresión siguiente:

$$F_{\text{mag}} = -T\ \ln Z_{\text{mag}} = -NT\ \ln g+\bar{E}_n-\frac{1}{2T}\overline{(E_n-\bar{E}_n)^2}. \tag{71.1}$$

De aquí se sigue la entropía

$$S_{\text{mag}} = N\ \ln g-\frac{1}{2T^2}\overline{(E_n-\bar{E}_n)^2}, \tag{71.2}$$

la energía

$$E_{\text{mag}} = \bar{E}_n-\frac{1}{T}\overline{(E_n-\bar{E}_n)^2} \tag{71.3}$$

y la capacidad calorífica

$$C_{\text{mag}} = \frac{1}{T^2}\overline{(E_n-\bar{E}_n)^2}. \tag{71.4}$$

Consideraremos el conjunto de los momentos atómicos fijos en los nudos de la red y en interacción entre sí, como un sistema aislado, prescindiendo de su interacción con las vibraciones de la red, que, de ordinario, es muy débil. Las fórmulas (71.1-4) determina las magnitudes termodinámicas de este sistema a altas temperaturas.

La demostración desarrollada en el § 10 acerca del carácter positivo de la temperatura se basaba en las condiciones de estabilidad del sistema respecto de la aparición de movimientos macroscópicos en el mismo. Pero el sistema de momentos que estamos considerando aquí es totalmente incapaz, por su propia naturaleza,

www.FreeLibros.me

de un movimiento macroscópico y, por lo tanto, no le son aplicables las consideraciones antes indicadas. Tampoco es aplicable la demostración fundada en las condiciones de normalización de la distribución de Gibbs (§ 36), ya que, en el presente caso, el sistema posee solamente un número finito de niveles de energía asimismo finitos y, en consecuencia, la suma de normalización converge para un valor cualquiera de T.

Llegamos así al curioso resultado de que un sistema de momentos en interacción puede poseer tanto temperaturas positivas como negativas. Examinemos las propiedades del sistema a diferentes temperaturas.

A la temperatura $T = 0$ el sistema se encuentra en su más bajo estado cuántico y su entropía es igual a cero. A medida que crece la temperatura, crecen también con monotonía la energía y la entropía del sistema. Para $T = +\infty$ la energía es igual a $\overline{E}_n$ y la entropía alcanza el valor máximo $N \ln g$; estos valores corresponden a la distribución equiprobable de todos los estados cuánticos del sistema a la que se reduce la distribución de Gibbs para $T \to \infty$.

La temperatura $T = -\infty$ es físicamente idéntica a la temperatura $T = +\infty$; ambas temperaturas dan la misma distribución y los mismos valores de las magnitudes termodinámicas del sistema. El aumento de la temperatura a partir de $T = -\infty$ corresponde a un aumento progresivo de la energía del sistema, y dado que la temperatura es negativa, su aumento significa una disminución de su valor absoluto. En estas condiciones, la entropía disminuye de manera monótona (figura 9) *. Finalmente, para $T = -0$ la energía alcanza su valor máximo, y la entropía se reduce de nuevo a cero; el sistema se encuentra entonces en su estado cuántico más elevado.

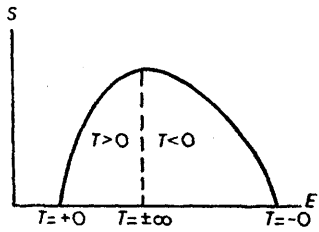


FIG. 9

De esta manera, la región de temperaturas negativas se encuentra, no « bajo el cero absoluto », sino « encima de la temperatura infinita ». En este sentido, cabe decir que las temperaturas negativas son « más altas » que las positivas. De acuerdo con esta afirmación se encuentra también el hecho de que en la interacción de un sistema que tiene una temperatura negativa con un sistema cuya temperatura es

* Cerca del máximo, la curva $S = S(E)$ es simétrica, pero lejos de este punto, en general, no tiene por qué serlo.

www.FreeLibros.me

positiva (con las vibraciones de la red), la energía debe pasar del primero al segundo, lo que se conprueba fácilmente de la misma manera como se analizó en el § 9 el intercambio de energías entre cuerpos a diferentes temperaturas.

Los estados con temperatura negativa se pueden realizar prácticamente en el sistema paramagnético de los momentos nucleares en un cristal en el que el tiempo de relajación t_2 para la interacción de los spins nucleares entre sí es muy pequeño comparado con el tiempo de relajación t_1 para la interacción de los spins con la red (E. PURCELL, R. POUND, 1951). Supongamos que un cristal se magnetiza en un campo magnético intenso, después de lo cual se invierte el sentido del campo tan rápidamente, que los spins « no alcanzan » a seguirlo. Como consecuencia, el sistema se encuentra en un estado de no equilibrio con una energía que es, evidentemente, más elevada que E_n. Al cabo de un tiempo del orden de t_2, el sistema alcanzará un estado de equilibrio con igual energía. Si luego se desconecta el campo adiabáticamente, el sistema seguirá en un estado de equilibrio que, como es obvio, poseerá una temperatura negativa. El intercambio ulterior de energías entre el sistema de spins y la red, que irá acompañado de una igualación de sus temperaturas, tendrá lugar durante un tiempo del orden de t_1.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 7

GASES REALES

§ 72. Desviaciones de los gases respecto del carácter perfecto

La ecuación de estado de un gas perfecto puede aplicarse frecuentemente y con suficiente precisión a los gases reales. Sin embargo, esta aproximación puede resultar insuficiente y surge entonces la necesidad de tener en cuenta las desviaciones de un gas real respecto de un gas perfecto debidas a la interacción de las moléculas que lo constituyen.

Esto es lo que haremos aquí, aunque considerando el gas hasta tal punto enrarecido, que sea posible prescindir de las colisiones ternarias, cuaternarias, etc., de las moléculas entre sí y suponer que su interacción se efectúa solamente mediante colisiones binarias.

Para simplificar la escritura de las fórmulas consideremos primero un gas real monoatómico. El movimiento de sus partículas se puede estudiar clásicamente, de modo que su energía se escribirá en la foma

$$E(p, q) = \sum_{a=1}^{N} \frac{p_a^2}{2m} + U \tag{72.1}$$

donde el primer término es la energía cinética de los N átomos del gas y U es la energía de su interacción dos a dos. En un gas monoatómico U es función solamente de las distancias mutuas entre átomos. La integral estadística $\int e^{-E(p,q)/T}\, d\Gamma$ se descompone en el producto de una integral respecto de los impulsos de los átomos por una integral respecto de sus coordenadas. Esta última tiene la forma

$$\int \dots \int e^{-U/T}\, \mathrm{d}V_1\, \mathrm{d}V_2 \dots \mathrm{d}V_N,$$

donde la integración respecto de cada uno de los elementos $\mathrm{d}V_a = \mathrm{d}x_a\, \mathrm{d}y_a\, \mathrm{d}z_a$ se extiende a todo el volumen V ocupado por el gas. Para un gas perfecto es $U = 0$

www.FreeLibros.me

y esta integral sería igual, simplemente, a V^N. Es claro, por ello, que al calcular la energía libre según la fórmula general (31.5) obtendremos

$$F = F_p - T \ln \frac{1}{V^N} \int \dots \int e^{-U/T} \, dV_1 \dots dV_N, \tag{72.2}$$

donde F_p es la energía libre del gas perfecto.

Sumando y restando del integrando la unidad y recordando que $\int dV_1 \dots dV_N = V^N$, escribiremos la fórmula (72.2) en la forma

$$F = F_p - T \ln \left\{ \frac{1}{V^N} \int \dots \int (e^{-U/T} - 1) \, dV_1 \dots dV_N + 1 \right\}, \tag{72.3}$$

Para efectuar los cálculos siguientes utilizaremos el siguiente método formal. Supondremos que el gas no sólo está suficientemente enrarecido, sino también que la cantidad del mismo es suficientemente pequeña como para que se pueda suponer que en él no chocan a la vez más de un par de átomos. Esta hipótesis en modo alguno influye en la generalidad de las fórmulas que se obtendrán, puesto que, en virtud del carácter aditivo de la energía libre, se sabe de antemano que ésta debe tener la forma $F = Nf(T, V/N)$ (véase § 24) y, por consiguiente, las fórmulas deducidas para una pequeña cantidad de gas son automáticamente correctas también para una cantidad cualquiera del mismo.

La interacción entre átomos deja de ser muy pequeña tan sólo cuando los dos átomos en cuestión se encuentran muy cerca uno de otro, es decir, prácticamente sólo cuando chocan. Por ello, el integrando en la fórmula (72.3) difiere apreciablemente de cero únicamente en aquellos casos en los que dos átomos cualesquiera se encuentran muy próximos entre sí. De acuerdo con la hipótesis hecha, no pueden satisfacer simultáneamente esta condición más de un par de átomos, pudiéndose elegir este par entre los N átomos de $^1/_2 N(N-1)$ maneras. Como consecuencia, la integral en (72.3) se puede escribir en la forma

$$\frac{N(N-1)}{2} \int \dots \int (e^{-U_{12}/T} - 1) \, dV_1 \dots dV_N$$

donde U_{12} es la energía de interacción de dos átomos (cuáles sean éstos precisamente carece de importancia debido a su identidad); U_{12} depende ya solamente de las coordenadas de dos átomos cualesquiera. Por consiguiente, podemos integrar respecto de los restantes, lo que dará V^{N-2}. Además, cabe, por supuesto, escribir N^2 en vez de $N(N-1)$, ya que N es un número muy grande; substituyendo la expresión que así se obtiene en (72.3) en vez de la integral que allí aparece, y utilizando el hecho de que $\ln(1+x) \approx x$ para $x \ll 1$, tenemos *:

* Veremos más adelante que el primer término detrás del signo de logaritmo en la fórmula (72.3) es proporcional a N^2/V. Por consiguiente, este desarrollo está vinculado precisamente con la hipótesis hecha más arriba — no solamente es pequeña la densidad (N/V) del gas, sino que tampoco es grande la cantidad del mismo.

www.FreeLibros.me

$$F = F_p - \frac{TN^2}{2V^2}\int\int (e^{-U_{12}/T}-1)\,dV_1 dV_2,$$

donde $dV_1\,dV_2$ es el producto de las diferenciales de las coordenadas de los dos átomos.

Pero U_{12} es función tan sólo de la distancia mutua entre los dos átomos, es decir, de las diferencias de sus coordenadas. Por ello, si en vez de las coordenadas de los dos átomos se introducen las coordenadas de su centro de masas común y sus coordenadas relativas, U_{12} dependerá solamente de estas últimas (el producto de cuyas diferenciales representaremos por dV). Por lo tanto, podemos integrar respecto de las coordenadas del centro de masas común, lo que dará de nuevo el volumen V. En definitiva obtenemos:

$$F = F_p + \frac{N^2TB(T)}{V}, \tag{72.4}$$

donde

$$B(T) = \tfrac{1}{2}\int (1-e^{-U_{12}/T})\,dV. \tag{72.5}$$

De aquí se sigue para la presión $P = -\partial F/\partial V$:

$$P = \frac{NT}{V}\left(1+\frac{NB(T)}{V}\right) \tag{72.6}$$

(ya que $P_p = NT/V$). Ésta es la ecuación de estado del gas en la aproximación considerada.

Conforme sabemos (§ 15), las variaciones de la energía libre y del potencial termodinámico debidas a una pequeña variación de las condiciones exteriores o de las propiedades del cuerpo, son iguales entre sí, tomándose la primera manteniendo constante el volumen, y la segunda, a presión constante.

Si consideramos la desviación de un gas respecto de un gas perfecto como una de estas variaciones, es posible pasar directamente a Φ partiendo de (72.4). Para ello es sólo necesario expresar el volumen en función de la presión en el término correctivo de (72.4), debiendo hacerlo de acuerdo con la ecuación de estado de un gas perfecto:

$$\Phi = \Phi_p + NBP. \tag{72.7}$$

Mediante esta relación, el volumen se puede expresar en función de la presión:

$$V = \frac{NT}{P} + NB. \tag{72.8}$$

www.FreeLibros.me

Todo lo dicho se refiere a gases monoatómicos. Sin embargo, las mismas fórmulas conservan su validez también para los gases poliatómicos. En este caso la energía potencial de interacción de las moléculas dos a dos depende no solamente de su distancia mutua, sino también de su orientación relativa. Si — como casi siempre ocurre — la rotación de las moléculas puede tratarse desde un punto de vista clásico, cabe decir que U_{12} es función de las coordenadas de los centros de masas de las moléculas y de ciertas coordenadas de rotación (ángulos) que determinan su orientación en el espacio. Es fácil ver que toda la diferencia con el caso de un gas monoatómico se reduce a que por dV_a hay que entender el producto de las diferenciales de todas aquellas coordenadas de una molécula. Pero las coordenadas de rotación se pueden elegir siempre de modo que la integral $\int dV_a$ sea, como antes, igual al volumen del gas, V. En efecto, la integración respecto de las coordenadas del centro de masas da este volumen, V, y la integración respecto de los ángulos da una cierta constante, pudiéndose normalizar siempre los ángulos de tal manera que esta constante sea igual a la unidad. Por consiguiente, todas las fórmulas deducidas en este párrafo conservan exactamente la misma forma también para los gases poliatómicos, con la única diferencia de que en (72.5) dV es ahora el producto de las diferenciales de las coordenadas que determinan la distancia relativa entre cada dos moléculas y también su orientación relativa *.

Todas las fórmulas obtenidas tienen sentido, por supuesto, bajo la condición de que la integral (72.5) converja. Para ello es necesario en cualquier caso que las fuerzas de interacción entre moléculas disminuyan con rapidez suficiente al aumentar la distancia. Si a grandes distancias U_{12} disminuye según la ley potencial $\sim r^{-n}$, entonces debe ser $n > 3$ **.

Si esta condición no queda satisfecha, un gas constituido por tales partículas idénticas no puede en absoluto existir como cuerpo homogéneo. En este caso, sobre cada porción de materia actuarán fuerzas muy intensas debidas a las partes alejadas del gas. En consecuencia, las regiones situadas cerca de la frontera del volumen ocupado por el gas y las que se hallan lejos de la misma se encontrarán en condiciones esencialmente distintas, como resultado de lo cual quedará destruida la homogeneidad del gas.

Para los gases monoatómicos la función $U_{12}(r)$ tiene la forma representada en la fig. 10; en abcisas se toma la distancia r entre átomos. A pequeñas distancias, U_{12} aumenta al disminuir la distancia, lo que corresponde a fuerzas de repulsión entre los átomos; a partir aproximadamente del punto en que la curva corta al eje de abcisas, ésta crece rápidamente, de modo que U_{12} se hace muy pronto extraordinariamente grande, lo que corresponde a la « impenetrabilidad » mutua de los

* Si las partículas del gas poseen spin, la forma de la función U_{12} depende, en general, de la orientación de los spins. En este caso, a la integración respecto del volumen se añade la suma con relación a las direcciones del spin.

** Esta condición se cumple siempre para todos los gases atómicos o moleculares — las fuerzas de interacción entre átomos o moléculas eléctricamente neutros (incluidos los dipolos), promediadas respecto de las orientaciones mutuas de las partículas, disminuyen a grandes distancias según la ley $U_{12} \sim 1/r^6$ (véase *Mecánica cuántica*, § 89).

www.FreeLibros.me

átomos (basándose en esto, la distancia r_0 se llama a veces *radio* del átomo). A grandes distancias, U_{12} crece lentamente, tendiendo asintóticamente a cero. El aumento de U_{12} con la distancia corresponde a una atracción mutua de los átomos. El mínimo de U_{12} define entonces una posición de equilibrio « estable ». El valor absoluto de la energía en este punto, U_0, de ordinario no es grande (U_0 es del orden de magnitud de la temperatura crítica de la substancia dada).

En el caso de un gas poliatómico, la energía de interacción posee características análogas, aunque, claro está, no se puede ya representar en la forma de una curva, como en la fig. 10, por ser función de un mayor número de variables.

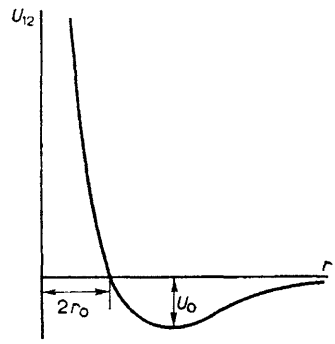


FIG. 10

Esta información acerca del carácter de la función U_{12} basta para determinar el signo de $B(T)$ en los casos límite de temperaturas muy altas y muy bajas. A altas temperaturas ($T \gg U_0$), en todo el dominio $r > 2r_0$ tenemos $|U_{12}|/T \ll 1$ y el integrando en $B(T)$ (72.5) es próximo a cero. Por ello, el valor de la integral viene determinado, en esencia, por el dominio $r < 2r_0$ en el que U_{12}/T es positivo y grande; en esta región, por consiguiente, el integrando es positivo y, por lo tanto, positiva es también toda la integral. De esta manera, a altas temperaturas $B(T)$ es positivo.

Por el contrario, a bajas temperaturas ($T \ll U_0$) el papel fundamental en la integral lo representa el dominio $r > 2r_0$, en el que ahora U_{12}/T es negativo y grande en valor absoluto. Por consiguiente, para temperaturas suficientemente pequeñas, $B(T)$ debe ser negativo, viniendo determinada la dependencia de $B(T)$ respecto de la temperatura principalmente por el factor exponencial: $-e^{U_0/T}$.

Siendo positivo para altas temperaturas y negativo para temperaturas bajas, $B(T)$ debe pasar por el valor cero para determinada temperatura *.

* La temperatura T_B a la que es $B(T_B) = 0$ se llama *punto de Boyle*. Si se representan las curvas que dan la dependencia de la magnitud PV/T con relación a P para valores dados de T, la isoterma $T = T_B$ presenta para $P \to 0$ una tangente horizontal y separa las isotermas con pendiente inicial positiva y negativa (todas las isotermas parten del mismo punto $PV/T = 1$, $P = 0$).

www.FreeLibros.me

Finalmente, consideremos un proceso Joule-Thomson que ocurre en un gas real. El cambio de temperatura en este proceso se determina por la derivada

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{1}{C_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\right] \tag{72.9}$$

[véase (18.2)]. Para un gas perfecto esta derivada se anula, naturalmente. En cambio, para un gas cuya ecuación de estado es la (72.8) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_W = \frac{N}{C_p}\left(T\frac{dB}{dT} - B\right) = \frac{N}{2C_p}\int\left[e^{-U_{12}/T}\left(1-\frac{U_{12}}{T}\right)-1\right]dV. \tag{72.10}$$

De manera análoga a como se hizo para $B(T)$, es fácil comprobar que a altas temperaturas será $(\partial T/\partial P)_W < 0$, es decir, el paso del gas, en un proceso Joule-Thomson, desde una presión más alta a otra más baja conduce a un aumento de la temperatura del mismo. A bajas temperaturas se tiene $(\partial T/\partial P)_W > 0$, es decir, la temperatura del gas disminuye a la vez que disminuye la presión. Para una temperatura determinada para cada gas (el llamado *punto de inversión*) el efecto Joule-Thomson debe, por consiguiente, cambiar de signo †.

PROBLEMAS

1. Determinar $B(T)$ para un gas cuyas partículas se repelen entre sí según la ley $U_{12} = \alpha/r^n (n > 3)$.

Solución. En (72.5) escribiremos $dV = 4\pi r^2 dr$ e integraremos respecto de r por partes (entre los límites 0 e ∞); substituyendo luego $\alpha r^{-n} = x$, la integral se reduce a la función Γ y obtenemos:

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{T}\right)^{3/n}\Gamma\left(1-\frac{3}{n}\right).$$

2. Se llama *volatilidad* de un gas la presión P^* que tendría, para valores dados de la temperatura y del potencial químico, si se encontrara tan enrarecido que fuera posible considerarlo como perfecto. Determinar la volatilidad de un gas con potencial termodinámico (72.7).

Solución. El potencial químico del gas es (μ_p dado por 42.6))

$$\mu = \mu_p + BP = T\ln P + \chi(T) + BP.$$

Igualándolo, por definición de volatilidad, a la expresión $T\ln P^* + \chi(T)$, obtenemos (con la misma precisión con la que es válida la expresión (72.7)):

$$P^* = P\left(1+\frac{BP}{T}\right) = \frac{NT}{V}\left(1+\frac{2NB}{V}\right).$$

† Hay que recordar que estamos considerando un gas ligeramente no perfecto, es decir, presiones relativamente pequeñas. Sólo en esta aproximación es válido el resultado obtenido — es decir, el hecho de que el punto de inversión no dependa de la presión (cf. problema 4, § 74).

www.FreeLibros.me

§ 73. Desarrollo en potencias de la densidad

La ecuación de estado (72.6) obtenida en el párrafo anterior representa, esencialmente, los dos primeros términos del desarrollo de la presión en potencia de $1/V$:

$$P = \frac{NT}{V}\left(1+\frac{NB(T)}{V}+\frac{N^2C(T)}{V^2}+\ldots\right). \tag{73.1}$$

El primer término del desarrollo corresponde a un gas perfecto, es decir, a la ausencia de interacción entre las moléculas. El segundo término se obtiene al tener en cuenta la interacción binaria de las moléculas, y en los términos siguientes debe participar la interacción de las moléculas tres a tres, cuatro a cuatro, etc. *.

Los coeficientes B, C, ... en el desarrollo (73.1) se llaman segundo, tercero, etc., *coeficientes del virial*. Para determinar estas cantidades conviene empezar por el cálculo, no de la energía libre, sino del potencial Ω. Consideramos de nuevo un gas monoatómico y partiremos de la fórmula general (35.5), que, aplicada a un gas constituido por partículas idénticas, se escribe:

$$e^{-\Omega/T} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{1}{N!} e^{\mu N/T} \int e^{-E_N(p,q)/T}\, d\Gamma_N, \tag{73.2}$$

Hemos introducido el factor $1/N!$, con lo cual la integración se efectúa simplemente en todo el espacio de las fases del sistema de N partículas [cf. (31.7)].

En los sucesivos términos de la suma respecto de N, la energía $E_N(p, q)$ tiene la forma siguiente. Para $N = 0$, es, claro está, $E_0(p, q) \equiv 0$. Para $N = 1$ se tiene simplemente la energía cinética de un átomo:

$$E_1(p, q) = p^2/2m.$$

Para $N = 2$, la energía se compone de la energía cinética de los dos átomos y de su energía de interacción:

$$E_2(p, q) = \sum_{a=1}^{2} \frac{p_a^2}{2m} + U_{12},$$

Análogamente

$$E_3(p, q) = \sum_{a=1}^{3} \frac{p_a^2}{2m} + U_{123},$$

* El pequeño parámetro, sin dimensiones, respecto del cual se efectúa el desarrollo es, en realidad, la razón Nv_0/V del « volumen » de una molécula v_0 al volumen del gas V/N que corresponde a una molécula.

www.FreeLibros.me

donde U_{123} es la energía de interacción de tres átomos (que no se reduce, en general, a la suma $U_{12}+U_{13}+U_{23}$), etc.

Substituyamos esta expresión en (73.2) e introduzcamos la notación

$$\xi = \frac{e^{\mu/T}}{(2\pi\hbar)^3} \int e^{-p^2/2mT}\, \mathrm{d}^3p = \left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2} e^{\mu/T}. \tag{73.3}$$

Veremos más adelante que esta expresión no es sino la magnitud

$$\xi = P_p/T,$$

donde P_p es la presión de un gas perfecto para los valores dados de T y V. Obtendremos así

$$\Omega = -T \ln \left\{1+\xi V+\frac{\xi^2}{2!}\int\int e^{-U_{12}/T}\,\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2+\right.$$

$$\left.+\frac{\xi^3}{3!}\int\int\int e^{-U_{123}/T}\mathrm{d}V_1\,\mathrm{d}V_2\,\mathrm{d}V_3+\ldots\right\}.$$

Cada una de las magnitudes U_{12}, U_{123}, ... es función solamente de las distancias mutuas entre los átomos; por consiguiente, introduciendo las coordenadas relativas de los mismos (digamos, respecto del primer átomo), disminuimos la multiplicidad de cada una de las integrales en una unidad, obteniendo entonces en vez de la integral simple un factor V;

$$\Omega = -PV = -T \ln \left\{1+\xi V+\frac{\xi^2 V}{2!}\int e^{-U_{12}/T}\,\mathrm{d}V_2+\right.$$

$$\left.+\frac{\xi^3 V}{3!}\int\int e^{-U_{123}/T}\,\mathrm{d}V_2\,\mathrm{d}V_3+\ldots\right\}.$$

Finalmente, desarrollemos esta expresión en potencias de ξ; la serie que se obtiene se puede representar en la forma

$$P = T\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{n!}\xi^n, \tag{73.4}$$

donde

$$\left.\begin{aligned} J_1 = 1,\ J_2 = \int (e^{-U_{12}/T}-1)\,\mathrm{d}V_2, \\ J_3 = \int\int (e^{-U_{123}/T}-e^{-U_{12}/T}-e^{-U_{13}/T}-e^{-U_{23}/T}+2)\,\mathrm{d}V_2\mathrm{d}V_3 \end{aligned}\right\} \tag{73.5}$$

www.FreeLibros.me

etc. Las integrales J_n se construyen según una ley evidente: el integrando en J_n difiere de cero apreciablemente tan sólo si n átomos se encuentran próximos entre sí, es decir, en la colisión de n átomos.

Derivando (73.4) respecto de μ, obtendremos el número de partículas del gas, puesto que

$$N = -\left(\frac{\partial\Omega}{\partial\mu}\right)_{T,V} = V\left(\frac{\partial P}{\partial\mu}\right)_{T,V}.$$

Teniendo en cuenta que según la definición (73.3) $\partial\xi/\partial\mu = \xi/T$, se obtiene:

$$N = V\sum_{n=1}^{\infty}\frac{J_n}{(n-1)!}\xi^n. \tag{73.6}$$

Las dos ecuaciones (73.4) y (73.6) determinan en forma paramétrica (parámetro ξ) la relación entre P, V y T, es decir, la ecuación de estado del gas. Eliminando entre ellas el parámetro ξ, se puede obtener la ecuación de estado en forma de serie (73.1) con el número de términos que se desee *.

§ 74. Fórmula de Van der Waals

En los gases, la interacción entre las moléculas es muy débil. A medida que aumenta esta interacción, las propiedades del gas se desvían más y más de las propiedades de los gases perfectos y, en definitiva, el gas se transforma en un cuerpo condensado — en un líquido. En este último, la interacción entre las moléculas es grande y las propiedades de esta interacción (y, por ello, también las propiedades del líquido) dependen fuertemente de la especie concreta de líquido de que se trate. Por esta razón es imposible, conforme ya se indicó, establecer fórmulas generales que describan cuantitativamente las propiedades de un líquido.

Sin embargo, sí es posible hallar una *fórmula de interpolación* que describa de

* En primera aproximación $P = T\xi$, $N = V\xi$, de donde $P = NT/V = P_p$. En segunda aproximación,

$$P = T\xi\left(1+\frac{J_2}{2}\xi\right), \qquad N = V\xi(1+J_2\xi).$$

eliminando entre estas igualdades el parámetro ξ (con la misma precisión), se obtiene

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{N^2T}{2V^2}J_2$$

que coincide con (72.6).

www.FreeLibros.me

manera cualitativa la transición de un líquido a un gas. Esta fórmula debe dar resultados correctos en ambos casos límite. Para los gases enrarecidos, debe transformarse en las fórmulas que son válidas para los gases perfectos. En cambio, cuando se aumenta la densidad, cuando el gas se aproxima al estado líquido, debe tener en cuenta la compresibilidad limitada de la materia. Una fórmula de este tipo describirá entonces cualitativamente el comportamiento del gas también en la región intermedia.

Para deducir una tal fórmula estudiaremos más detenidamente la desviación respecto del carácter perfecto a altas temperaturas. Como en los párrafos precedentes, consideraremos primero un gas monoatómico; por las mismas razones que antes, todas las fórmulas que se obtienen serán aplicables en igual medida a los gases poliatómicos.

Las características de la interacción de los átomos de un gas descritas en el § 72 (figura 10) permiten determinar la forma de los primeros términos del desarrollo de $B(T)$ en potencias de la inversa de la temperatura; supondremos aquí que la razón

$$\frac{U_0}{T} \ll 1. \tag{74.1}$$

Teniendo en cuenta que U_{12} es función solamente de la distancia r entre átomos, escribiremos en la integral (72.5) $\mathrm{d}V = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$. Descomponiendo el dominio de integración respecto de r en dos partes, escribamos:

$$\int (1-e^{-U_{12}/T})\,\mathrm{d}V = 4\pi \int_0^{2r_0} (1-e^{-U_{12}/T})r^2\,\mathrm{d}r + 4\pi \int_{2r_0}^{\infty} (1-e^{-U_{12}/T}r^2\,\mathrm{d}r.$$

Pero para valores de r entre 0 y $2r_0$ la energía U_{12} es, en general, muy grande. Por ello, en la primera integral se puede despreciar la cantidad $e^{-U_{12}/T}$ frente a la unidad. Esta integral resulta entonces igual a $2b$, donde

$$b = \frac{16}{3}\pi r_0^3.$$

Si consideramos r_0 como el « radio » del átomo, b es el cuádruplo de su « volumen » (para los gases poliatómicos, la constante b no es igual, claro está, al cuádruplo del « volumen » de la molécula).

En la segunda integral, U_{12} no es en ningún punto mayor en valor absoluto que U_0 (fig. 10). Por consiguiente, $-U_{12}/T$ en esta integral es siempre pequeño comparado con la unidad; incluso cuando $U_{12} = -U_0$, es $U_0/T \ll 1$. Por consiguiente, cabe desarrollar $e^{-U_{12}/T}$ en serie de potencias de U_{12}/T, limitándonos solamente a los dos primeros términos del desarrollo. La segunda integral es entonces igual a:

www.FreeLibros.me

$$\frac{1}{T}\int_{2r_0}^{\infty} 4\pi U_{12} r^2 \, dr.$$

Dado que en todo el dominio de integración U_{12} es negativa, también será negativa la integral; la escribiremos en la forma $-2a/T$, donde a es una constante positiva.

Así hemos encontrado que

$$B(T) = b - a/T. \tag{74.2}$$

Substituyendo este resultado en (72.4), se obtiene la energía libre de un gas en la forma

$$F = F_p + \frac{N^2}{V}(Tb - a). \tag{74.3}$$

Substituyendo, en cambio, en (72.7) encontraremos el potencial termodinámico:

$$\Phi = \Phi_p + NP(b - a/T). \tag{74.4}$$

La fórmula de interpolación buscada se puede obtener a partir de la fórmula (74.3), que por sí sola no satisface las condiciones necesarias, ya que no tiene en cuenta la compresibilidad limitada de la materia. Substituyamos en (74.3) la expresión para F_p dada por (42.4). Se obtiene entonces:

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N} - NT\left(\ln V - \frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2 a}{V}. \tag{74.5}$$

En la deducción de la fórmula (72.4) para la energía libre de un gas hemos supuesto que éste, aunque no se encuentra suficientemente enrarecido para que sea posible considerarlo como un gas perfecto, posee, sin embargo, un volumen suficientemente grande (de modo que quepa prescindir de las colisiones ternarias, cuaternarias, etc., de las moléculas), es decir, tanto que las distancias entre las moléculas en general son considerablemente mayores que sus dimensiones. Podemos decir que el volumen V del gas es en cualquier caso mucho mayor que Nb. Por lo tanto, $Nb/V \ll 1$ y utilizando el hecho de que para $x \ll 1$ se puede escribir $\ln(1+x) \cong x$, encontramos:

$$\ln(V - Nb) = \ln V + \ln\left(1 - \frac{Nb}{V}\right) = \ln V - \frac{Nb}{V}.$$

En consecuencia, (74.5) se puede escribir en la forma

$$F = Nf(T) - NT \ln \frac{e}{N}(V - Nb) - \frac{N^2 a}{V}$$

www.FreeLibros.me

$$= F_p - NT \ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right) - \frac{N^2a}{V}. \tag{74.6}$$

En esta forma, la fórmula en cuestión satisface las condiciones antes impuestas, ya que para valores V grandes pasa a ser la fórmula para la energía libre de un gas perfecto, y para valores V pequeños, pone de manifiesto la imposibilidad de comprimir ilimitadamente un gas (para $V < Nb$ el argumento del logaritmo se hace negativo).

Conociendo la energía libre, se puede determinar la presión del gas:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{NT}{V-Nb} - \frac{N^2a}{V^2}$$

o bien

$$\left(P+\frac{N^2a}{V^2}\right)(V-Nb) = NT. \tag{74.7}$$

Ésta es precisamente la fórmula de interpolación buscada para la ecuación de estado de un gas real. Lleva el nombre de *ecuación de van der Waals.*

La fórmula de van der Waals es, por supuesto, tan sólo una de las innumerables fórmulas de interpolación posibles que satisfacen las condiciones impuestas y no existe ninguna razón física para elegir una de ellas en particular. La fórmula de van der Waals es únicamente la más simple y más cómoda *.

A partir de (74.6) se puede hallar la entropía del gas:

$$S = S_p + N \ln\left(1-\frac{Nb}{V}\right), \tag{74.8}$$

y luego su energía $E = F+TS$:

$$E = E_p - \frac{N^2a}{V}. \tag{74.9}$$

Se ve así que la capacidad calorífica $C_v = (\partial E/\partial T)_V$ de un gas de van der Waals coincide con la capacidad calorífica de un gas perfecto, depende sólo de la temperatura y, en particular, puede ser constante. En cambio, la capacidad calorífica C_p, como es fácil comprobar (véase problema 1), depende no solamente de la temperatura, sino también del volumen y no puede, por ello, reducirse a una constante.

* En las aplicaciones concretas de esta fórmula los valores de las constantes a y b deben elegirse de manera que se obtenga el mejor acuerdo con los datos experimentales. La constante b no debe considerarse entonces en modo alguno como el cuádruplo del « volumen de una molécula », ni aun en el caso de un gas monoatómico.

www.FreeLibros.me

El segundo término en (74.9) corresponde a la energía de interacción de las moléculas del gas; naturalmente, este término es negativo, ya que entre las moléculas dominan en promedio las fuerzas de repulsión.

PROBLEMAS

1. Hallar $C_p - C_v$ para un gas real representado por la fórmula de van der Waals.

Solución. Mediante la fórmula (16.10) y la ecuación de van der Waals, se encuentra:

$$C_p - C_v = \frac{N}{1 - \dfrac{2Na}{TV^3}(V-Nb)^2}.$$

2. Hallar la ecuación de un proceso adiabático para un gas de van der Waals con capacidad calorífica C_v constante.

Solución. Substituyendo en (74.8) $S_p = N \ln V + Nc_v \ln T$ (prescindimos de las constantes no esenciales) e igualando S a una constante, se encuentra la relación

$$(V-Nb)T^{c_v} = \text{const.}$$

Esta difiere de la ecuación correspondiente para un gas perfecto en la substitución de V por $V - Nb$.

3. Para el mismo tipo de gas, hallar la variación de temperatura en la expansión en el vacío desde el volumen V_1 hasta el volumen V_2.

Solución. En la expansión en el vacío se conserva constante la energía del gas. Por ello, a partir de la fórmula (74.9) (con $E_p = Nc_vT$) se encuentra:

$$T_2 - T_1 = \frac{Na}{c_v}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right).$$

4. Para un gas de van der Waals, hallar cómo depende de la temperatura el punto de inversión del efecto Joule-Thomson.

Solución. El punto de inversión se define por la igualdad $(\partial T/\partial V)_p = T/V$ (véase (72.9)). Después de substituir T por el valor (74.7), se llega a una ecuación que debe resolverse simultáneamente con (74.7). Un cálculo algebraico conduce a la siguiente dependencia del punto de inversión respecto de la presión:

$$T_{\text{inv}} = \frac{2a}{9b}\left(2 \pm \sqrt{1 - \frac{3b^2}{a}P}\right)^2$$

Para cada presión $P < a/3\,b^2$, se tienen dos puntos de inversión, entre los que la derivada $(\partial T/\partial P)_W$ es positiva, y fuera de este intervalo de temperaturas dicha derivada es negativa. Para $P > a/3\,b^2$, los puntos de inversión no existen y se tiene constantemente $(\partial T/\partial P)_W < 0$ *.

* Al caso considerado al final del § 72 corresponde el punto de inversión superior cuando $P \to 0$ ($T_{\text{inv}} = 2a/b$). El punto de inversión inferior puede dejar de existir en un gas para pequeños valores de P debido a su condensación en líquido.

www.FreeLibros.me

§ 75. Gas totalmente ionizado

El método de cálculo de las magnitudes termodinámicas de un gas real que acabamos de exponer es evidentemente inadecuado para un gas constituido por partículas cargadas que interactúan según la ley de Coulomb, ya que en este caso las integrales que aparecen en las fórmulas son divergentes. Por ello, un gas de este tipo exige un estudio especial.

Consideremos un gas totalmente ionizado (un *plasma*). Las cargas de sus partículas las designaremos por $z_a e$, donde el subíndice a distingue las diferentes especies de iones (e es la carga elemental, z_a son números enteros positivos y negativos). Sea, además, n_{a0} el número de iones de especie a-ésima por unidad de volumen del gas. El gas en conjunto es, por supuesto, eléctricamente neutro, es decir,

$$\sum_a z_a n_{a0} = 0. \tag{75.1}$$

Supondremos que el gas se aparta poco del comportamiento de un gas perfecto. Para ello es necesario, en cualquier caso, que la energía media de interacción coulombiana de dos iones [$\sim (ze)^2/r$, donde $r \sim n^{-1/3}$ es la distancia media entre iones] sea pequeña comparada con la energía cinética media de los mismos ($\sim T$). De esta manera, debe ser $(ze)^2 n^{1/3} \ll T$ o bien

$$n \ll \left(\frac{T}{z^2 e^2}\right)^3. \tag{75.2}$$

Para calcular las magnitudes termodinámicas de un gas de este tipo hay que empezar por determinar el incremento E_{coul} de su energía (por comparación con la energía de un gas perfecto) debido a la interacción coulombiana de sus partículas. Conforme es sabido por electrostática, la energía de interacción eléctrica de un sistema de partículas cargadas se puede escribir como igual a la mitad de la suma de los productos de las cargas por los potenciales del campo creado por todas las restantes cargas en los puntos en que se encuentran las primeras. En el presente caso es

$$E_{\text{Coul}} = V \cdot \tfrac{1}{2} \sum_a e z_a n_{a0} \phi_a, \tag{75.3}$$

donde ϕ_a es el potencial del campo que actúa sobre un ion de especie a debido a las otras cargas. Para calcular estos potenciales procederemos de la siguiente manera *.

Cada uno de los iones crea en torno de sí una *nube iónica* (de simetría esférica en promedio) no uniformemente cargada. Con otras palabras, si se elige uno cualquiera de los iones del gas y se considera la densidad de distribución de los otros iones respecto del ion dado, esta densidad dependerá sólo de la distancia r al centro.

* El método expuesto fue aplicado por DEBYE y HÜCKEL para el cálculo de las magnitudes termodinámicas de los electrolitos fuertes (1923).

www.FreeLibros.me

Designemos la densidad de distribución de los iones (de especie a) en esta nube por n_a. La energía potencial de cada ion de especie a en el campo eléctrico alrededor del ion considerado es $z_a e\phi$, donde ϕ es el potencial de este campo. Por consiguiente, según la fórmula de Boltzmann (38.6) tenemos:

$$n_a = n_{a0} e^{-z_a e\phi/T} \tag{75.4}$$

El factor constante se ha hecho igual a n_{a0}, puesto que lejos del centro (donde $\phi \to 0$) la densidad de la nube iónica debe convertirse en la densidad iónica media del gas.

El potencial ϕ del campo en la nube iónica está ligado con la densidad de cargas en la misma (igual a $\sum_a e z_a n_a$) por la ecuación electrostática de Poisson:

$$\Delta\phi = -4\pi e \sum_a z_a n_a. \tag{75.5}$$

Las fórmulas (75.4-5) constituyen, juntas, el sistema de ecuaciones del campo eléctrico « autoconsistente » de electrones y iones.

En virtud de la hipótesis que hemos hecho acerca del carácter relativamente débil de la interacción de los iones, la energía $ez_a\phi$ es pequeña comparada con T y la fórmula (75.4) se puede escribir aproximadamente en la forma

$$n_a = n_{a0} - \frac{n_{a0} e z_a}{T}\phi. \tag{75.6}$$

Substituyendo esta expresión en la ecuación (75.5) y teniendo en cuenta la condición (75.1) que traduce el carácter neutro del gas en conjunto, obtendremos la ecuación

$$\Delta\phi - \kappa^2\phi = 0 \tag{75.7}$$

donde se ha introducido la notación

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_{a0} z_a^2. \tag{75.8}$$

La magnitud κ tiene las dimensiones de la inversa de una longitud.

La solución con simetría esférica de la ecuación (75.7) es

$$\phi = \text{const}\,\frac{e^{-\kappa r}}{r}.$$

En la inmediata vecindad del centro, el campo debe transformarse en el campo puramente coulombiano de la carga dada (cuya magnitud representamos por $z_b e$). Con otras palabras, para valores suficientemente pequeños de r, debe ser $\phi \cong ez_b/r$; se ve, por consiguiente, que hay que hacer const $= z_b e$, de modo que la distribución

www.FreeLibros.me

buscada de potencial viene dada por la fórmula

$$\phi = ez_b \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \tag{75.9}$$

De paso, vemos también que el campo se hace muy pequeño a distancias que son grandes comparadas con $1/\kappa$. Por ello, la longitud $1/\kappa$ se puede considerar como elemento determinante de las dimensiones de la nube iónica creada por el ion dado (se la llama también *radio de Debye-Hückel*). Todos los cálculos efectuados aquí suponen, claro está, que este « radio » es grande comparado con las distancias medias entre iones [esta condición coincide, evidentemente, con la condición (75.2)].

Desarrollando el potencial (75.9) en serie para valores κr pequeños, encontramos:

$$\phi = \frac{ez_b}{r} - ez_b\kappa + \ldots$$

Los términos omitidos se anulan para $r = 0$. El primer término es el campo coulombiano del propio ion. En cuanto al segundo, este término es, evidentemente, el potencial creado por todos los demás iones de la « nube » en el punto en que se encuentra el ion considerado; ésta es precisamente la cantidad que debe substituirse en la fórmula (75.3):

$$\phi_a = -ez_a\kappa.$$

Así, pues, obtenemos la siguiente expresión para la « parte coulombiana » de la energía del plasma:

$$E_{\text{Coul}} = -\frac{V}{2}\kappa e^2 \sum_a n_{a0} z_a^2 = -Ve^3\left(\frac{\pi}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_a n_{a0} z_a^2\right)^{3/2}, \tag{75.10}$$

o bien, introduciendo los números totales de los diferentes iones en el gas $N_a = n_{a0}V$:

$$E_{\text{Coul}} = -e^3\left(\frac{\pi}{TV}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2}. \tag{75.11}$$

Esta energía es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la temperatura y del volumen del gas.

Integrando la relación termodinámica $E/T^2 = -(\partial/\partial T)(F/T)$, se puede hallar a partir de E_{coul} la correspondiente contribución a la energía libre:

$$F = F_{\text{p}} - \frac{2e^3}{3}\left(\frac{\pi}{TV}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\sum_a N_a z_a^2\right)^{3/2} \tag{75.12}$$

www.FreeLibros.me

(la constante de integración hay que tomarla igual a cero, ya que para $T \to \infty$ debe ser $F = F_p$). De aquí se sigue la presión

$$P = \frac{T}{V}\Sigma N_a - \frac{e^3}{3V^{3/2}}\left(\frac{\pi}{T}\right)^{\frac{1}{2}}(\sum_a N_a z_a^2)^{3/2}. \tag{75.13}$$

El potencial termodinámico se obtiene a partir de F de la misma manera como se hizo en el § 72 [es decir, considerando el segundo término en (75.12) como una pequeña corrección a F_p]:

$$\Phi = \Phi_p - \frac{2e^3}{3T}\left(\frac{\pi P}{\Sigma N_a}\right)^{\frac{1}{2}}(\sum_a N_a z_a^2)^{3/2}. \tag{75.14}$$

En la teoría expuesta se supone que el plasma se encuentra lejos de la degeneración, es decir, que obedece a la estadística de Boltzmann. En principio, son posibles ciertas condiciones en las que la componente electrónica del gas está ya degenerada y, al mismo tiempo, el papel que representa en él la interacción entre las partículas es pequeño, es decir, el gas es « casi perfecto ». Al final del § 56 se señaló que una tal situación se presenta para densidades muy grandes del gas degenerado (en cuanto al « gas nuclear », gracias a la gran masa de los núcleos, éste puede encontrarse todavía lejos de la degeneración). En este caso, los cálculos efectuados más arriba son inaplicables. A temperaturas que son del orden de magnitud de la temperatura de degeneración, el papel principal (en las correcciones a las magnitudes termodinámicas de un gas perfecto) en un plasma degenerado lo representa la parte de intercambio de la interacción eléctrica de los electrones, parte que en el caso clásico carecía de importancia y no tuvimos en cuenta. Además, al calcular la interacción « autoconsistente » de los electrones y de los iones, es ahora ya imposible considerar el movimiento de los electrones como cuasiclásico *.

§ 76. Método de las funciones de correlación

La ventaja del método de Deybe Hückel expuesto en el párrafo que precede consiste en su simplicidad y en su claridad desde el punto de vista físico. Por otra parte, su inconveniente principal estriba en la imposibilidad de generalizarlo para el cálculo de las aproximaciones siguientes respecto de la concentración. Expondremos, por ello, sucintamente también otro método (propuesto por N. N. BOGOLIUBOV, 1946) que, aunque más complicado, permite en principio calcular los tér-

* Los cálculos para este caso han sido efectuados por A. A. VEDENOV, ZhETF, **36**, 641 (1959).
Para temperaturas suficientemente bajas, resulta ventajosa desde el punto de vista termodinámico la distribución ordenada de los núcleos en forma de « red cristalina » en vez de su movimiento desordenado en el gas. En estas condiciones, cambia el carácter de las correcciones ligadas con la interacción de los electrones y de los núcleos (cf. la nota en la pág. 393).

www.FreeLibros.me

minos siguientes del desarrollo de las magnitudes termodinámicas.

Este método se basa en las llamadas *funciones de correlación* entre las posiciones simultáneas de varias partículas en puntos dados del espacio. La más sencilla y a la vez la más importante de entre ellas es la función de correlación binaria w_{ab}, proporcional a la probabilidad de encontrar a la vez dos partículas (dos iones) en puntos dados $\mathbf{r}_a$ y $\mathbf{r}_b$ (los iones a y b pueden ser tanto de la misma especie como de especies diferentes). Teniendo en cuenta la isotropía y la homogeneidad del gas, esta función depende, claro está, tan sólo de $r = |\mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a|$. Eligiremos el coeficiente de normalización en la función w_{ab} de tal manera, que ésta tienda a la unidad para $r \to \infty$; entonces

$$\iint w_{ab}\, dV_a\, dV_b = 1$$

Si se conoce la función w_{ab}, la energía buscada E_{Coul} se puede hallar mediante integración de acuerdo con la fórmula evidente

$$E_{\text{Coul}} = \frac{1}{2V^2} \sum_a \sum_b N_a N_b \iint u_{ab} w_{ab}\, dV_a dV_b \tag{76.1}$$

donde la suma se extiende a todas las especies de iones y u_{ab} es la energía de interacción coulombiana de un par de iones a la distancia r.

Según la fórmula de distribución de Gibbs, la función w_{ab} viene dada por la expresión siguiente:

$$w_{ab} = \frac{1}{V^{N-2}} \int \exp\left\{\frac{F - F_p - U}{T}\right\} dV_1 dV_2 \ldots dV_{N-2} \tag{76.2}$$

donde U es la energía de interacción coulombiana de todos los iones y la integración se extiende a las coordenadas de todos ellos, excluidos los dos iones dados. Para un cálculo aproximado de esta integral emplearemos el siguiente método.

Derivemos la igualdad (76.2) respecto de las coordenadas del ion b:

$$\frac{\partial w_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{w_{ab}}{T} \frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{TV} \sum_c N_c \int \frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b} w_{abc}\, dV_c \tag{76.3}$$

donde la suma en el último término se extiende a todas las especies de iones y w_{abc} es la función de correlación ternaria, definida de acuerdo con

$$w_{abc} = \frac{1}{V^{N-3}} \int \exp\left\{\frac{F - F_p - U}{T}\right\} dV_1 dV_2 \ldots dV_{N-3}$$

por analogía con (76.2).

www.FreeLibros.me

Suponiendo el gas suficientemente enrarecido y considerando solamente los términos de primer orden, podemos expresar la función de correlación ternaria mediante las de correlación binaria. En efecto, prescindiendo de la posibilidad de que los tres iones se encuentren todos próximos entre sí, tenemos

$$w_{abc} = w_{ab}w_{bc}w_{ac}.$$

Dentro de la misma aproximación, podemos admitir que incluso los pares de partículas no se encuentran tan próximas una de otra que w_{ab} difiera apreciablemente de la unidad. Introduciendo las pequeñas cantidades

$$\omega_{ab} = w_{ab} - 1 \tag{76.4}$$

y prescindiendo de sus potencias de grado superior, podemos escribir:

$$w_{abc} = \omega_{ab} + \omega_{bc} + \omega_{ac} + 1. \tag{76.5}$$

Substituyendo esta expresión en la integral del segundo miembro de (76.3), queda sólo el término con ω_{ac}; los demás se anulan idénticamente en virtud de la isotropía del gas. En el primer término del segundo miembro de (76.3) basta hacer $w_{ab} = 1$. De esta manera,

$$\frac{\partial \omega_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} = -\frac{1}{T}\frac{\partial u_{ab}}{\partial \mathbf{r}_b} - \frac{1}{TV}\sum_c N_c \int \omega_{ac}\frac{\partial u_{bc}}{\partial \mathbf{r}_b}\,\mathrm{d}V_c.$$

Formemos ahora la divergencia de ambos miembros de esta igualdad, recordando que

$$u_{ab} = \frac{z_a z_b e^2}{r}, \quad \mathbf{r} = \mathbf{r}_b - \mathbf{r}_a$$

y teniendo en cuenta la conocida fórmula

$$\Delta\frac{1}{r} = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Hecho esto, la integración pasa a ser trivial debido a la presencia de la función δ, y obtenemos:

$$\Delta\omega_{ab}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi z_a z_b e^2}{T}\delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2 z_b}{TV}\sum_c N_c z_c \omega_{ac}(\mathbf{r}). \tag{76.6}$$

Para la solución de este sistema de ecuaciones cabe buscar una expresión de la

www.FreeLibros.me

forma

$$\omega_{ab}(\mathbf{r}) = z_a z_b \omega(\mathbf{r}) \tag{76.7}$$

con lo que el sistema se reduce a una sola ecuación

$$\Delta\omega(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{T}\delta(\mathbf{r}) + \frac{4\pi e^2}{TV}\sum_c N_c z_c^2 . \omega(\mathbf{r}). \tag{76.8}$$

Esta ecuación final tiene la misma forma que la ecuación (75.7) en el método de Deybye-Hückel [el término con la función δ en (76.8) coincide con la condición de contorno para $r \to 0$ impuesta a la función $\phi(r)$ en (75.7)]. Es fácil ver que de esta manera obtenemos para la energía E_{Coul} el resultado precedente.

En la siguiente aproximación, el cálculo es más laborioso. En particular, la hipótesis (76.5) resulta ahora insuficiente y hay que introducir correlaciones ternarias que no se reducen ya a las binarias. Para ellas se obtiene una ecuación, análoga a la (76.3), que contiene las correlaciones cuaternarias, las cuales, sin embargo, en la presente aproximación (la segunda) se reducen a las ternarias *.

§ 77. El cálculo del coeficiente del virial en mecánica cuántica

Al calcular los coeficientes del virial en los §§ 72-74 hemos partido de la estadística clásica, lo que está justificado prácticamente siempre. Sin embargo, posee un interés metódico el problema de calcular estos coeficientes en el caso cuántico; este caso puede presentarlo realmente el helio a temperaturas suficientemente bajas. Veamos cómo es posible calcular el segundo coeficiente del virial teniendo en cuenta la cuantificación de la interacción binaria de las partículas del gas (BETH y UHLENBECK, 1937). Consideraremos un gas monoatómico cuyos átomos carecen de momento cinético electrónico; pensando en el caso del helio, supondremos también, para concretar, que los núcleos de los átomos no tienen spin y que los átomos obedecen a la estadística de Bose.

En la aproximación que nos interesa, basta conservar en la fórmula (35.3), que define el potencial Ω, solamente los tres primeros términos de la suma respecto de N:

$$\Omega = -T \ln\{1 + \sum_n e^{(\mu - E_{1n})/T} + \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T}\}. \tag{77.1}$$

E_{1n} representan aquí los niveles de energía de un átomo individual, y E_{2n}, los niveles de energía del sistema de dos átomos en interacción. Nuestro objetivo es calcular

* Los términos del siguiente orden en las magnitudes termodinámicas de un plasma han sido efectivamente calculados (siguiendo otro método) por A. A. VEDENOV y A. I. LARKIN, ZhETF, 36, 1133 (1959).

www.FreeLibros.me

tan sólo aquellos términos correctivos en las magnitudes termodinámicas que están ligados con la interacción directa de los átomos; en cuanto a las correcciones debidas a los efectos cuánticos de intercambio, que aparecen ya en un gas perfecto, se determinan por la fórmula (55.15), según la cual la parte de « intercambio » del segundo coeficiente del virial (en el caso de la estadística de Bose) es igual a

$$B_{\text{ic}} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}. \tag{77.2}$$

De esta manera nuestro problema queda reducido a calcular la suma

$$Z^{(2)} = \sum_n e^{(2\mu - E_{2n})/T}$$

de la que hay que restar todavía la expresión que se obtendría para dos átomos que no interactúan entre sí.

Los niveles de energía E_{2n} se componen de la energía cinética del movimiento del centro de masas de ambos átomos ($p^2/4m$, donde $\mathbf{p}$ es el impulso de este movimiento y m la masa del átomo) y de la energía de su movimiento relativo. Esta última la representaremos por ε; ε es uno de los niveles de energía de una partícula de masa $m/2$ (masa reducida de los dos átomos) que se mueve en el campo central $U_{12}(r)$ (U_{12} es la energía potencial de interacción de los átomos). El movimiento del centro de masas es siempre cuasiclásico y, efectuando como siempre la integración respecto de sus coordenadas e impulsos (cf. § 42), tendremos:

$$Z^{(2)} = Ve^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\sum e^{-\varepsilon/T}.$$

Si designamos por Z_{int} aquellas parte de la suma $Z^{(2)}$ que está ligada con la interacción de las partículas, podemos escribir Ω en la forma

$$\Omega = \Omega_{\text{p}} - TVe^{2\mu/T}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}.$$

Considerando el segundo término como una pequeña adición al primero y expresándolo en función de T, V y N [mediante la fórmula (45.5) para el potencial químico de un gas perfecto], resulta para la energía libre la expresión

$$F = F_{\text{p}} - T\frac{8N^2}{V}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}.$$

Derivando respecto de V obtenemos la presión, con lo que la parte del coeficiente del virial determinada por la interacción de los átomos, que es la que nos interesa, es igual a

www.FreeLibros.me

$$B_{\text{int}}(T) = -8\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} Z_{\text{int}}. \tag{77.3}$$

El espectro de los niveles de energía ε está formado por un espectro discreto de valores negativos (que corresponden al movimiento relativo finito de los átomos) y un espectro continuo de valores positivos (movimiento infinito). Representaremos los primeros por ε_n; en cuanto a los segundos, se pueden escribir en la forma p^2/m, donde p es el impulso del movimiento relativo de los átomos que, a gran distancia, se separan unos de otros. La suma

$$\sum_n e^{|\varepsilon_n|/T}$$

extendida al espectro discreto figura toda ella en Z_{int}. En cambio, de la integral respecto del espectro continuo hay que separar la parte que corresponde al movimiento libre de las partículas sin interacción. Para ello aplicaremos el siguiente procedimiento.

A grandes distancias r, la función de onda de un estado estacionario con momento cinético orbital l y energía positiva p^2/m tiene la forma asintótica *

$$\psi = \frac{\text{const}}{r}\,\text{sen}\left(\frac{p}{\hbar}r - \frac{l\pi}{2} + \delta_l\right)$$

donde las fases $\delta_l = \delta_l(p)$ dependen de la forma concreta del campo $U_{12}(r)$. Supongamos, de manera formal, que el intervalo de variación de la distancia r está limitado por un valor R muy grande, pero finito. Entonces el impulso p sólo podrá tomar una sucesión discreta de valores, determinados por la condición de contorno que impone la anulación de ψ para $r = R$:

$$\frac{p}{\hbar}R - \frac{l\pi}{2} + \delta_l = s\pi$$

donde s son números enteros. Pero, para R grande, la sucesión de estos valores es muy densa y en la suma

$$\sum_p e^{-p^2/mT}$$

se puede pasar a la integración. Para ello, multiplicaremos la expresión que se suma, para un valor dado de l, por

$$\mathrm{d}s = \frac{1}{\pi}\left(\frac{R}{\hbar} + \frac{\mathrm{d}\delta_l}{\mathrm{d}p}\right)\mathrm{d}p$$

* Véase *Mecánica cuántica*, § 33.

www.FreeLibros.me

e integraremos respecto de p, hecho lo cual el resultado debe multiplicarse todavía por $2l+1$ (multiplicidad de la degeneración según las direcciones del momento cinético orbital) y sumarse respecto de l:

$$\sum_{p} e^{-p^2/mT} = \frac{1}{\pi}\sum_{l}(2l+1)\int_0^\infty \left(\frac{R}{\hbar}+\frac{d\delta_l}{dp}\right)e^{-p^2/mT}\,dp.$$

Para las partículas que obedecen a la estadística de Bose y que carecen de spin, las funciones de onda de coordenadas deben ser simétricas; esto significa que sólo son admisibles los valores de l pares, con lo que la suma respecto de l se extenderá a todos los números pares únicamente.

En el movimiento libre todas las fases $\delta_l = 0$. Por consiguiente, la expresión que queda al hacer $\delta_l = 0$ es la parte de la suma de la que debe prescindirse por no estar ligada con la interacción de los átomos. De esta manera, obtenemos para el valor Z_{int} buscado la siguiente expresión:

$$Z_{\text{int}} = \sum_{n} e^{|\varepsilon_n|/T} + \frac{1}{\pi}\sum_{l}\int_0^\infty (2l+1)\frac{d\delta_l}{dp}e^{-p^2/mT}\,dp, \tag{77.4}$$

y el coeficiente del virial $B = B_{\text{ic}} + B_{\text{int}}$ es igual a

$$B(T) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\pi\hbar^2}{mT}\right)^{3/2}(1+16Z_{\text{int}}). \tag{77.5}$$

Como es sabido, las fases δ_l determinan la amplitud de la dispersión de las partículas que se mueven en el campo $U_{12}(r)$ de acuerdo con la fórmula *

$$f(\theta) = \frac{\hbar}{2ip}\sum_{l}(2l+1)(e^{2i\delta_l}-1)P_l(\cos\theta),$$

donde P_l son los polinomios de Legendre y θ es el ángulo formado por las direcciones de incidencia y de dispersión; la suma se extiende, en el presente caso, a todos los valores pares de l. Debido a esto, resulta posible expresar la integral en (77.4) en función de la amplitud de dispersión. En efecto, es fácil verificar, mediante la substitución directa de la expresión de $f(\theta)$, la validez de la siguiente relación:

$$\sum_{l}(2l+1)\frac{d\delta_l}{dp} = \frac{1}{2\hbar}\frac{d}{dp}\{p[f(0)+f^*(0)]\}+\frac{i}{4\pi\hbar^2}\int p^2\left(f\frac{\partial f^*}{\partial p}-f^*\frac{\partial f}{\partial p}\right)do.$$

* Véase *Mecánica cuántica*, § 122. La sección eficaz de dispersión en el elemento de ángulo sólido do es $|f(\theta)|^2 do$.

www.FreeLibros.me

La suma que aparece en el primer miembro figura precisamente en el integrando de (77.4), y como resultado de su substitución (y de la integración por partes de uno de los términos) obtenemos:

$$Z_{\text{int}} = \sum_n e^{|\varepsilon_n|/T} + \frac{1}{\pi\hbar m T}\int_0^\infty p^2 e^{-p^2/mT}[f(0)+f^*(0)]\,\mathrm{d}p + \\ + \frac{t}{(2\pi\hbar)^2}\int\int p^2 e^{-p^2/mT}\left(f\frac{\partial f^*}{\partial p} - f^*\frac{\partial f}{\partial p}\right)\mathrm{d}p\mathrm{d}\ . \tag{77.6}$$

Si en el campo $U_{12}(r)$ se tienen niveles discretos, para temperaturas suficientemente bajas la dependencia $B(T)$ respecto de la temperatura vendrá determinada fundamentalmente por la suma respecto de los niveles discretos, que crece exponencialmente al disminuir T. Sin embargo, es también posible que tales niveles no existan; entonces el coeficiente del virial dependerá de la temperatura según una ley potencial (si se tiene en cuenta que para $p \to 0$ la amplitud de dispersión tiende a un límite constante, es fácil hallar que, para temperaturas suficientemente bajas, B estará determinado fundamentalmente por el término B).

Nótese que en el caso de una interacción débil, cuando los choques de las partículas se pueden representar en la aproximación de Born, la amplitud de dispersión es pequeña y puede omitirse el tercer término en (77.6), cuadrático en esta amplitud. Cuando la interacción es débil, no existen estados ligados y, por ello, tampoco existe el primer término en (77.6). Utilizando la conocida fórmula para la amplitud de dispersión $f(0)$ en la aproximación de Born, que la hace proporcional a la integral $\int U_{12} r^2\,\mathrm{d}r$, es fácil comprobar que la expresión para F coincide exactamente con la fórmula (32.3) (sin el término cuadrático), como debía ser en este caso.

PROBLEMA

Determinar, en el caso cuasiclásico, la corrección cuántica (de orden $\hbar^2$) al coeficiente del virial $B(T)$ de un gas monoatómico.

Solución. La corrección a la energía libre clásica viene dada por la fórmula (33.15). Teniendo presente que, en nuestro caso, únicamente cuenta la interacción binaria de los átomos y que U_{12} es función tan sólo de la distancia entre ellos, se encuentra:

$$B_{cc} = \frac{\pi\hbar^2}{6mT^3}\int_0^\infty \left(\frac{\mathrm{d}\ U_{12}}{\mathrm{d}r}\right)^2 e^{-U_{12}/T} r^2\,\mathrm{d}r.$$

Esta expresión representa la corrección al valor principal, el clásico, dado por la fórmula (72.5). Obsérvese que $B_{cc} > 0$.

§ 78. Gas de Bose « casi perfecto » degenerado

La cuestión relativa a las propiedades termodinámicas de un gas fuertemente

www.FreeLibros.me

degenerado « casi perfecto » (en el párrafo anterior se examinó el caso de degeneración débil) no tiene una significación física directa, ya que los gases que realmente existen en la naturaleza se condensan a las temperaturas próximas al cero absoluto. Con todo, teniendo en cuenta el interés metódico fundamental de esta cuestión, tiene sentido examinarla para el modelo imaginario de un gas cuyas partículas interactúan de tal manera que queda excluida la condensación.

La condición de que un gas sea « débilmente imperfecto » se reduce a que sea pequeño el « radio de acción » de las fuerzas moleculares a comparado con la distancia media entre partículas $l \sim (V/N)^{1/3}$. Junto con la condición $a \ll l$, valdrá también la desigualdad

$$ka \ll 1 \tag{78.1}$$

donde $k = p/\hbar$ son los números de onda de las partículas del gas. En condiciones de fuerte degeneración, la validez de una tal desigualdad es ya evidente por consideraciones de dimensión; cabe convencerse también de ella mediante una estimación indirecta del orden de magnitud de los impulsos de las partículas *.

Consideraremos aquí tan sólo las interacciones binarias entre partículas (designando de nuevo por U_{12} la energía de interacción de dos de ellas). Nuestro fin consiste en calcular los primeros términos del desarrollo de las magnitudes termodinámicas en potencias de la razón a/l, aplicando, de una u otra forma, la teoría cuántica de perturbaciones. La dificultad consiste en que, debido al rápido aumento de la energía de interacción U cuando las distancias entre las partículas son pequeñas, la teoría de perturbaciones (la llamada *aproximación de Born*) de hecho no es directamente aplicable a las colisiones entre ellas. Esta dificultad se puede evitar, sin embargo, de la siguiente manera.

En la aproximación de Born, la sección eficaz de dispersión en el choque de dos partículas de masa m viene dada por el cuadrado del módulo de la « amplitud de dispersión »:

$$f = -\frac{m}{4\pi\hbar^2}\int U_{12}\, e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}\, \mathrm{d}V$$

donde $\hbar\mathbf{q}$ es el impulso cedido en el choque **. Si se cumple la condición (78.1), es decir, para colisiones « lentas, en todo el dominio fundamental de integración es

* Para un gas de Fermi degenerado, el orden de magnitud del impulso límite resulta de la fórmula (56.2): $p_0/\hbar \sim (N/V)^{1/3} \ll 1/a$. Para un gas de Bose, veremos más adelante que la masa fundamental de las partículas (fuera del « condensado ») posee impulsos $p/\hbar \sim \sqrt{aN/V}$, para los que es también válida la desigualdad (78.1).

** Véase *Mecánica cuántica*, § 125.

La sección eficaz de dispersión en el elemento de ángulo sólido (en el sistema del centro de masas) es $\mathrm{d}\sigma = |f|^2$ si no se tiene en cuenta la identidad cuántica de las partículas. Pero si se considera ésta, la sección eficaz es $\mathrm{d}\sigma = 4|f|^2\,\mathrm{d}o$ donde para obtener la sección eficaz total hay que integrar $\mathrm{d}\sigma$ sobre un hemisferio (y no sobre la esfera completa).

www.FreeLibros.me

$\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} \ll 1$. En estas condiciones, la amplitud tiende a un límite constante que representaremos* aquí por $-a$:

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2} U_0, \quad U_0 = \int U_{12}(r)\, dV. \tag{78.2}$$

Dado que esta magnitud determina por completo las propiedades de las colisiones, también ella debe determinar (en los casos en los que es aplicable la aproximación de Born) las propiedades termodinámicas del gas.

Resulta de aquí la posibilidad de aplicar el siguiente procedimiento: substituyamos formalmente la verdadera energía U_{12} por otra función con el mismo valor de la amplitud de dispersión, pero que permita la aplicación de la teoría de perturbaciones. En tanto el resultado final del cálculo contenga U_{12} tan sólo en la forma de la amplitud de dispersión (es decir, en tanto valga la aproximación considerada) este resultado coincidirá con aquel al que conduciría la interacción real.

Comenzaremos por el problema de calcular el espectro energético de los estados débilmente excitados de un gas de Bose casi perfecto. Conforme ha demostrado N. N. BOGOLIUBOV (1947), esto se puede hacer aplicando la teoría de perturbaciones al método de segunda cuantificación.

El hamiltoniano de un sistema de N partículas (que supondremos sin spin), teniendo en cuenta solamente la interacción binaria entre ellas, en el método de segunda cuantificación se escribe en la forma **

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{1}{2} \sum U^{\mathbf{p}_1' \mathbf{p}_2'}_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2} \hat{a}^+_{\mathbf{p}_1'} \hat{a}^+_{\mathbf{p}_2'} \hat{a}_{\mathbf{p}_2} \hat{a}_{\mathbf{p}_1}. \tag{78.3}$$

Aquí $\hat{a}^+_{\mathbf{p}}$, $\hat{a}_{\mathbf{p}}$ son los operadores de «creación» y de «destrucción» de una partícula libre con impulso $\mathbf{p}$, es decir, en un estado que se describe (en el volumen V) por la función de onda

$$\psi_{\mathbf{p}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}.$$

El primer término en (78.3) corresponde a la energía cinética de las partículas, y el segundo, a la potencial. En este último, la suma se extiende a todos los valores de los impulsos de los pares de partículas que cumplan la ley de conservación del impulso en las colisiones:

$$\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2';$$

* La magnitud a se llama a veces *longitud de dispersión*.
** Véase *Mecánica cuántica*, § 64.

www.FreeLibros.me

tan sólo con esta condición son diferentes de cero los elementos de matriz

$$U_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2}^{\mathbf{p}_1'\mathbf{p}_2'} = \frac{1}{V_2}\int\int e^{\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_1')\cdot\mathbf{r}_1+\frac{i}{\hbar}(\mathbf{p}_2-\mathbf{p}_2')\cdot\mathbf{r}_2} U_{12}(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\mathrm{d}V_1\mathrm{d}V_2$$

$$= \frac{1}{V}\int e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}U_{12}(\mathbf{r})\mathrm{d}V \tag{78.4}$$

donde $\mathbf{p} = \mathbf{p}'_2 - \mathbf{p}_2 = -(\mathbf{p}'_1 - \mathbf{p}_1)$ es la variación del impulso de una partícula en la colisión. Dado que en nuestro caso los impulsos de las partículas, según (78.1), se suponen pequeños, en todos los términos que realmente cuentan en la suma se puede substituir los elementos de matriz por su valores para $\mathbf{p} = 0$, es decir, cabe escribir:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m}\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\,\hat{a}_{\mathbf{p}} + \frac{U_0}{2V}\sum \hat{a}_{\mathbf{p}_1}^{+}\,\hat{a}_{\mathbf{p}_2}^{+}\,\hat{a}_{\mathbf{p}_2}\,\hat{a}_{\mathbf{p}_1}. \tag{78.5}$$

El punto de partida para la aplicación de la teoría de perturbaciones al hamiltoniano (78.5) consiste en la siguiente observación. En el estado fundamental de un gas de Bose perfecto, todas las partículas se encuentran en el « condensado », es decir, en el estado de energía nula: $N_0 = N$, $N_{\mathbf{p}} = 0$ ($\mathbf{p} \neq 0$). En cambio, en un gas casi perfecto, en los estados débilmente excitados (y en el fundamental) los números de ocupación $N_{\mathbf{p}}$ son diferentes de cero, pero muy pequeños comparados con N_0. El hecho de que la cantidad $\hat{a}_0^{+}\hat{a}_0 = N_0 \cong N$ es muy grande en comparación con la unidad, significa que la expresión

$$\hat{a}_0\,\hat{a}_0^{+} - \hat{a}_0^{+}\hat{a}_0 = 1$$

es pequeña comparada con los propios operadores $\hat{a}_0$, $\hat{a}_0^{+}$ y que, por ello, es posible considerar estos últimos como números ordinarios (iguales a $\sqrt{N_0}$) prescindiendo de su no conmutabilidad.

La aplicación de la teoría de perturbaciones consiste ahora en desarrollar formalmente la suma cuádruple de (78.5) en potencias de las pequeñas cantidades $\hat{a}_{\mathbf{p}}$, $\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}$($\mathbf{p} \neq 0$). El término de orden cero del desarrollo es igual a

$$a_0^{+}\,a_0^{+}\,a_0\,a_0 = a_0{}^4. \tag{78.6}$$

No hay términos de primer orden (dada la imposibilidad de que en ellos se cumpla la ley de conservación del impulso). Los términos de segundo orden son:

$$a^2{}_0 \sum_{\mathbf{p}\neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}}\,\hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\,\hat{a}_{-\mathbf{p}}^{+} + 4\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{a}_{\mathbf{p}}). \tag{78.7}$$

www.FreeLibros.me

Limitándose a una precisión que no pasa de los términos de segundo orden, se puede substituir en (78.7) $a^2_0 = N_0$ por el número total de partículas N. En el término (78.6), en cambio, hay que tener en cuenta la relación más aproximada

$$a^2_0 + \sum_{\mathbf{p}\neq 0} \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}} = N.$$

En definitiva, la suma de los términos (78.6-7) pasa a ser igual a

$$N^2 + N \sum_{\mathbf{p}\neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}} \hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}^+_{-\mathbf{p}} + 2\hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}})$$

y después de substituir en (78.5) obtenemos la siguiente expresión para el hamiltoniano:

$$H = \frac{N^2}{2V} U_0 + \frac{N}{2V} U_0 \sum_{\mathbf{p}\neq 0} (\hat{a}_{\mathbf{p}} \hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}^+_{-\mathbf{p}} + 2\hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}) + \\ + \sum_{\mathbf{p}} \frac{p^2}{2m} \hat{a}^+_{\mathbf{p}} \hat{a}_{\mathbf{p}}. \tag{78.8}$$

La integral U_0 que aquí aparece debe expresarse aún en función de una magnitud física real — de la amplitud de dispersión. En los términos de segundo orden en (78.8) — que son los únicos necesarios para determinar el espectro energético (véase más adelante) — esto se puede hacer directamente según la fórmula (78.2). En cambio, en el primer término (esencial para determinar la energía del estado fundamental del sistema) esta fórmula, que corresponde solamente a la primera aproximación de la teoría de perturbaciones, no posee la suficiente aproximación.

Para obtener una relación más precisa, recordemos que si la probabilidad de una cierta transición cuántica del sistema bajo la acción de una perturbación constante $\hat{V}$ se determina en primera aproximación por el elemento de matriz, $V_0{}^0$, en segunda aproximación $V_0{}^0$ se substituye por la expresión

$$V_0{}^0 + \sum_n{}' \frac{V_n{}^0 V_0{}^n}{E_0 - E_n},$$

donde la suma se extiende a todos los estados del sistema no perturbado *. En el presente caso se trata de un proceso de colisión en un sistema de dos partículas y el papel de V^0_0 lo representa $U^{00}_{00} = U_0/V$.

Utilizando también los otros elementos de matriz (78.4), se encuentra que para

* Véase *Mecánica cuántica*, § 43.

www.FreeLibros.me

pasar de la primera a la segunda aproximación hay que substituir U_0 por

$$U_0 + \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0} \frac{|\int U_{12} e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar} dV|^2}{-p^2/m}$$

o bien, reemplazando de nuevo [como se hizo en (78.5)] todas las integrales por U_0 *,

$$U_0\left(1 - \frac{U_0}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{m}{p^2}\right)$$

Por consiguiente, en vez de (78.2) tendremos:

$$a = \frac{m}{4\pi\hbar^2}U_0\left(1 - \frac{U_0}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{m}{p^2}\right), \tag{78.9}$$

o bien, con la misma precisión,

$$U_0 = \frac{4\pi\hbar^2 a}{m}\left(1 + \frac{4\pi\hbar^2 a}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{1}{p^2}\right).$$

Substituyendo este resultado en (78.8), obtenemos para el hamiltoniano:

$$\hat{H} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \frac{N^2}{V}\left(1 + \frac{4\pi\hbar^2 a}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{1}{p^2}\right) + \\ + \frac{2\pi\hbar^2}{m} a \frac{N}{V}\sum_{\mathbf{p}\neq 0}(\hat{a}_{\mathbf{p}}\hat{a}_{-\mathbf{p}} + \hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{a}_{-\mathbf{p}}^{+} + 2\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{a}_{\mathbf{p}}) + \sum_{\mathbf{p}\neq 0}\frac{p^2}{2m}\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{a}_{\mathbf{p}}. \tag{78.10}$$

Para determinar los niveles de energía hay que llevar el hamiltoniano a la forma diagonal, lo que se consigue mediante una transformación lineal adecuada de los operadores $\hat{a}_{\mathbf{p}}$, $\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}$. Introduzcamos nuevos operadores (llamémoslos $\hat{b}_{\mathbf{p}}$, $\hat{b}_{\mathbf{p}}^{+}$) de acuerdo con

$$\hat{a}_{\mathbf{p}} = u_{\mathbf{p}}\hat{b}_{\mathbf{p}} + v_{\mathbf{p}}\hat{b}_{-\mathbf{p}}^{+}, \quad \hat{a}_{\mathbf{p}}^{+} = u_{\mathbf{p}}\hat{b}_{\mathbf{p}}^{+} + v_{\mathbf{p}}\hat{b}_{-\mathbf{p}},$$

* El resultado de esta substitución es una suma divergente (para grandes valores de p). Este hecho carece aquí de importancia, ya que al substituir más adelante en el hamiltoniano, se obtiene de todas maneras una expresión convergente, en la que los valores grandes de p no representan ningún papel.

www.FreeLibros.me

imponiendo la condición de que satisfagan las mismas relaciones de conmutación

$$\hat{b}_p \hat{b}_{p'} - \hat{b}_{p'} \hat{b}_p = 0, \quad \hat{b}_p \hat{b}_{p'}^+ - \hat{b}_{p'}^+ \hat{b}_p = \delta_{pp'},$$

a que satisfacen los operadores $\hat{a}_p$, $\hat{a}_p^+$. Es fácil ver que para ello debe ser $u^2_p - v^2_p = 1$. Tendremos esto en cuenta escribiendo la transformación lineal en la forma

$$\hat{a}_p = \frac{\hat{b}_p + L_p \hat{b}_{-p}^+}{\sqrt{1 - L_p^2}}, \quad \hat{a}_p^+ = \frac{\hat{b}_p^+ + L_p \hat{b}_{-p}}{\sqrt{1 - L_p^2}}. \tag{78.11}$$

La cantidad L_p hay que determinarla de manera que en el hamiltoniano desaparezcan los términos no diagonales($\hat{b}_p \hat{b}_{-p}$, $\hat{b}_p^+ \hat{b}_{-p}^+$). Un cálculo simple da

$$L_p = \frac{mV}{4\pi a \hbar^2 N} \left\{ \epsilon(p) - \frac{p^2}{2m} - mu^2 \right\} \tag{78.12}$$

donde se han introducido las notaciones:

$$\varepsilon(p) = \sqrt{u^2 p^2 + \left(\frac{p^2}{2m}\right)^2}, \tag{78.13}$$

$$u = \sqrt{\frac{4\pi \hbar^2 a}{m^2} \frac{N}{V}}. \tag{78.14}$$

Con esto el hamiltoniano toma la forma

$$\hat{H} = E_0 + \sum_{p \neq 0} \epsilon(p) \hat{b}_p^+ \hat{b}_p, \tag{78.15}$$

donde

$$E_0 = \frac{N}{2} mu^2 + \frac{1}{2} \sum_{p \neq 0} \left\{ \varepsilon(p) - \frac{p^2}{2m} - mu^2 + \frac{m^2 u^4}{p^2} \right\}. \tag{78.16}$$

La forma (78.15) del hamiltoniano y las relaciones de conmutación de Bose para los operadores $\hat{b}_p^+$, $\hat{b}_p$ permiten concluir que $\hat{b}_p^+$ y $\hat{b}_p$ representan los operadores de « creación » y « destrucción » de cuasipartículas (excitaciones elementales) con energía $\varepsilon(p)$ que obedecen a la estadística de Bose. La magnitud

$$\hat{b}_p^+ \hat{b}_p = n_p$$

www.FreeLibros.me

representa el número de cuasipartículas con impulso **p**, y la fórmula (78.13) determina la dependencia de su energía con relación al impulso (designamos los números de ocupación de las cuasipartículas por $n_{\mathbf{p}}$ para distinguirlos de los números de ocupación $N_{\mathbf{p}}$ de las verdaderas partículas del gas). Con esto queda por completo determinado el espectro energético de los estados débilmente excitados del gas en cuestión; naturalmente, corresponde a un espectro de tipo Bose (§ 66).

En cuanto a la cantidad E_0, ésta es la energía del estado fundamental del gas. Reemplazando la suma respecto de los valores discretos de **p** (en el volumen V) por una integración respecto de $V\mathrm{d}^3p/(2\pi\hbar)^3$ y efectuando el cálculo, obtendremos la expresión siguiente:

$$E_0 = \frac{2\pi\hbar^2 a}{m}\frac{N^2}{V}\left[1 + \frac{128}{15\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{a^3N}{V}}\right] \tag{78.17}$$

(T. LEE, C. YANG, 1957). Ésta representa los dos primeros términos del desarrollo de dicha magnitud en potencias de $\sqrt{a^3N/V}$. Pero ya el término siguiente no se podría calcular por el método expuesto. Este término debe contener la potencia V^{-2} del volumen, y una cantidad de este orden depende ya, no solamente de las colisiones binarias, sino también de las ternarias.

Para grandes valores del impulso ($p \gg mu$) la energía (78.13) de las cuasipartículas tiende a $\varepsilon = p^2/2m$, es decir, a la energía cinética de una partícula individual del gas.

Para pequeños impulsos ($p \ll mu$) tenemos, en cambio, $\varepsilon = up$. Es fácil ver que el coeficiente u coincide con la velocidad del sonido en el gas, de modo que esta expresión está de acuerdo con las proposiciones generales del § 66. En el cero absoluto la energía libre coincide con la energía E, y separando el término principal en la expresión de esta última, encontramos la presión:

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{2\pi\hbar^2 a}{m}\frac{N^2}{V^2};$$

La velocidad del sonido se obtiene, en cambio, en la forma $u = \sqrt{\partial P/\partial\varrho}$ (donde $\varrho = mN/V$ es la densidad del gas) y coincide con (78.14) *.

Obsérvese que en el modelo considerado de gas la amplitud de dispersión a debe ser necesariamente una cantidad positiva (interacción repulsiva entre las partículas). Esto se ve formalmente ya por el hecho de que, en las fórmulas obtenidas para la energía, aparecerían términos imaginarios si fuese $a < 0$. En cuanto al sentido de la condición $a > 0$, ésta es necesaria para que se cumpla la desigualdad termodinámica $(\partial P/\partial V)_T < 0$ en el modelo considerado de gas de Bose.

* En la aproximación adoptada, es válido considerar ambas dependencias límite $\varepsilon(p)$, ya que la transición del dominio de fonones ($\varepsilon \cong up$) al dominio de las partículas libres ($\varepsilon \cong p^2/2m$) se produce para impulsos $p/\hbar \sim mu/\hbar \sim \sqrt{aN/V}$ que satisfacen la condición (78.1).

www.FreeLibros.me

La distribución estadística de las excitaciones elementales a una temperatura diferente de cero viene dada, simplemente, por la fórmula de distribución de Bose (con potencial químico igual a cero):

$$\bar{n}_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\epsilon/T}-1}.$$

A su vez, la distribución de las verdaderas partículas del gas según sus impulsos se calcula fácilmente como

$$\bar{N}_{\mathbf{p}} = \overline{\hat{a}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{a}_{\mathbf{p}}}$$

Substituyendo aquí (78.11) y teniendo en cuenta que los productos $\hat{b}_{-\mathbf{p}}\hat{b}_{\mathbf{p}}$ y $\hat{b}_{\mathbf{p}}^{+}\hat{b}_{-\mathbf{p}}^{+}$ carecen de elementos de matriz diagonales, se obtendrá:

$$\bar{N}_{\mathbf{p}} = \frac{\bar{n}_{\mathbf{p}}+L_{\mathbf{p}}^{2}(\bar{n}_{\mathbf{p}}+1)}{1-L_{\mathbf{p}}^{2}}. \tag{78.18}$$

Esta expresión es válida, por supuesto, tan sólo para $\mathbf{p} \neq 0$. El número de partículas con impulso igual a cero es, en cambio,

$$\bar{N}_0 = 1-\sum_{\mathbf{p}\neq 0}\bar{N}_{\mathbf{p}} = 1-\frac{V}{(2\pi\hbar)^3}\int \bar{N}_{\mathbf{p}}\mathrm{d}^3p. \tag{78.19}$$

En particular, en el cero absoluto $\bar{n}_{\mathbf{p}} = 0$ para $\mathbf{p} \neq 0$, y mediante (78.12) se obtiene, a partir de (78.18), la función distribución en la forma *

$$\bar{N}_{\mathbf{p}} = \frac{m^2u^4}{2\varepsilon(p)\left\{\varepsilon(p)+\dfrac{p^2}{2m}+mu^2\right\}}. \tag{78.20}$$

El carácter no perfecto de un gas de Bose conduce, naturalmente, a la aparición de partículas con impulso no nulo, incluso en el cero absoluto; la integración en (78.19) con $\bar{N}_{\mathbf{p}}$ dado por (78.20) es elemental y da

$$\frac{\bar{N}_0}{N} = 1-\frac{8}{3\sqrt{\pi}}\left(\frac{Na^3}{V}\right)^{1/2}. \tag{78.21}$$

* Obsérvese que el máximo del número de partículas con valor absoluto dado del impulso ($\sim p^2\bar{N}_{\mathbf{p}}$) se encuentra para $p/\hbar \sim \sqrt{aN/V}$, donde tiene lugar la transición de una de las expresiones límite $\varepsilon(p)$ a la otra. Esta circunstancia se señaló ya en la nota de la pág. 283.

www.FreeLibros.me

Acerca del espectro estudiado aquí hay que hacer todavía la siguiente observación. Para valores pequeños de p la derivada $d\varepsilon/dp > u$ (la gráfica de $\varepsilon(p)$ se curva hacia arriba a partir de la tangente inicial $\varepsilon = up$]. No es difícil ver que, con este carácter de la dependencia funcional $\varepsilon(p)$, las leyes de conservación de la energía y del impulso permiten la desintegración espontánea de una cuasipartícula (de un fonón) en dos. Esto significa que el espectro obtenido es, en realidad, inestable desde el principio (valores de p pequeños); en él, las excitaciones elementales tienen una vida finita. El tiempo de desintegración espontánea, sin embargo, es grande, de modo que la correspondiente anchura de los niveles es pequeña (para valores p pequeños resulta proporcional a p^5) y no afecta a las expresiones obtenidas en las aproximaciones que hemos considerado *.

§ 79. Gas de Fermi « casi perfecto » degenerado con repulsión entre las partículas

Para un gas de Fermi « casi perfecto » degenerado son posibles, en principio, tanto un modelo en el que la interacción entre partículas tiene carácter de repulsión (amplitud de dispersión $a > 0$), como un modelo en el que la interacción es de carácter atractivo ($a < 0$). Las propiedades del gas en estos dos casos son, sin embargo, completamente distintas. Comenzaremos por el caso en que la interacción es repulsiva.

El estado de una partícula libre con spin diferente de cero (que supondremos igual a $^1/_2$) se determina, además de por el impulso $\mathbf{p}$, por la componente z del spin σ. De acuerdo con esto, en los operadores de segunda cuantificación escribiremos índices dobles, y en vez de (78.3) tendremos:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p},\sigma} \frac{p^2}{2m} \hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} + \\ + \frac{1}{2} \sum U^{\mathbf{p}_1'\sigma_1', \mathbf{p}_2'\sigma_2'}_{\mathbf{p}_1\sigma_1, \mathbf{p}_2\sigma_2} \hat{a}^+_{\mathbf{p}_1'\sigma_1'} \hat{a}^+_{\mathbf{p}_2'\sigma_2'} \hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma_2} \hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}. \tag{79.1}$$

Como en (78.3), substituiremos todos los elementos de matriz en el segundo miembro por su valores

$$U^{0\sigma_1', 0\sigma_2'}_{0\sigma_1, 0\sigma_2}$$

* En cambio, un líquido cuántico real de tipo Bose (He^4 líquido) no presenta esta inestabilidad. La gráfica de $\varepsilon(p)$ se curva ahora hacia abajo a partir de la tangente en el origen $\varepsilon = up$, lo que excluye la posibilidad de una desintegración espontánea del fonón. La duración de la vida de éste depende aquí tan sólo de su interacción (las colisiones) con las otras cuasipartículas y es muy grande cuando la concentración de éstas es pequeña.

www.FreeLibros.me

para impulsos de las partículas iguales a cero. Observemos luego que, en virtud de la anticomutatividad de los operadores $\hat{a}_{\mathbf{p}_1\sigma_1}$, $\hat{a}_{\mathbf{p}_2\sigma_2}$ en la estadística de Fermi, su producto es antisimétrico respecto de la permutación de los índices; lo mismo vale para los productos $\hat{a}^+_{\mathbf{p}'_1\sigma'_1}$, $\hat{a}^+_{\mathbf{p}'_2\sigma'_2}$. Resulta así que se anulan todos los términos de la segunda suma en (79.1) que contienen pares idénticos de índices σ_1, σ_2, σ_1', σ_2'. Físicamente esto procede del hecho que, en el caso límite de colisiones lentas de partículas idénticas, sólo pueden dispersarse entre sí las partículas que poseen spins opuestos *.

Introduciendo la notación **

$$\frac{U_0}{V}=U^{0+,0-}_{0+,0-}-U^{0+,0-}_{0-,0+} \tag{79.2}$$

(donde los índices + y — representan aquí y en lo que sigue los valores $\sigma=+1/2$ y $\sigma=-1/2$), obtendremos el hamiltoniano en la forma

$$\hat{H}=\sum_{\mathbf{p},\sigma}\frac{p^2}{2m}\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}^+_{\mathbf{p}\sigma}+\frac{U_0}{V}\sum\hat{a}^+_{\mathbf{p}_1'+}\hat{a}^+_{\mathbf{p}_2'-}\hat{a}_{\mathbf{p}_2-}\hat{a}_{\mathbf{p}_1+} \tag{79.3}$$

donde la suma en el segundo término se extiende a todos los valores de los impulsos teniendo en cuenta la ley de conservación $\mathbf{p}_1+\mathbf{p}_2=\mathbf{p}_1'+\mathbf{p}_2'$.

Efectuaremos el cálculo de los valores propios de este hamiltoniano mediante la teoría cuántica de perturbaciones en su forma ordinaria, considerando el segundo término en (79.3) (la energía de interacción de las partículas) como una pequeña corrección al primero (a la energía cinética). Éste tiene ya la forma diagonal y sus valores propios son iguales a

$$E^{(0)}=\sum_{\mathbf{p}\,\sigma}\frac{p^2}{2m}n_{\mathbf{p}\sigma}. \tag{79.4}$$

La corrección de primer orden viene dada por los elementos de matriz diagonales de la energía de interacción:

$$E^{(1)}=\frac{U_0}{V}\sum_{\mathbf{p}_1\,\mathbf{p}_2}n_{\mathbf{p}_1+}n_{\mathbf{p}_2-}. \tag{79.5}$$

Para hallar las correcciones de segundo orden utilizaremos la conocida fórmula de la teoría de perturbaciones

* Véase *Mecánica cuántica*, § 135. Para $f\to$ const, se anula la amplitud en la fórmula (135.3).

** Si la interacción de las partículas no depende de los spins, el segundo término es igual a cero (la colisión no modifica el spin de ninguna de las partículas por separado).

www.FreeLibros.me

$$E_n^{(2)} = \sum_m{}' \frac{|V_{nm}|^2}{E_n - E_m}$$

donde los índices n, m numeran los estados no excitados del sistema en conjunto. Un cálculo sencillo conduce al resultado *

$$\frac{2}{V^2} U_0^2 \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_1'} \frac{n_{p_1} n_{p_2} (1 - n_{p_1'}) (1 - n_{p_2'})}{(p_1^2 + p_2^2 - p_1'^2 - p_2'^2)/2m}. \tag{79.6}$$

(siendo $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$). Se comprende fácilmente la estructura de esta expresión: el cuadrado del elemento de matriz de la transición $\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2 \to \mathbf{p}_1', \mathbf{p}_2'$ es proporcional a los números de ocupación de los estados $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ y a los números de « puestos libres » (vacantes) en los estados $\mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2'$.

Los términos de segundo orden en la energía, sin embargo, no quedan agotados con esta expresión. Una contribución del mismo orden resulta de (79.5) después de expresar U_0 en función de la amplitud de dispersión. De la misma manera como se obtuvo la fórmula (78.9), hallamos ahora **:

$$a = \frac{m U_0}{4\pi\hbar^2} \left[1 + \frac{2U_0}{V} \sum_{\mathbf{p}_1'} \frac{2m}{(p_1^2 + p_2^2 - p_1'^2 - p_2'^2)} \right].$$

Despejando de aquí U_0 en función de a y substituyendo en (79.5), obtendremos, además de la cantidad de primer orden

$$E^{(1)} = \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2} n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2}, \tag{79.7}$$

también términos de segundo orden, que sumados con (79.6) darán:

$$E^{(2)} = \frac{2g^2}{V^2} \sum_{\mathbf{p}_1 \mathbf{p}_2 \mathbf{p}_1'} \left\{ \frac{n_{\mathbf{p}_1} n_{\mathbf{p}_2} [(1 - n_{\mathbf{p}_1'})(1 - n_{\mathbf{p}_2'}) - 1]}{(p_1^2 + p_2^2 - p_1'^2 - p_2'^2)/2m} \right\}.$$

* Escrita en la forma (79.6), esta suma es de suyo divergente. Esta circunstancia está ligada con la substitución, efectuada en (79.3), de todos los elementos de matriz por un valor constante y carece de importancia para lo que sigue (cf. la nota en la pág. 287).

** Entendemos por a la amplitud de dispersión de las partículas lentas, que no depende de la energía de estas últimas. Sin embargo, la fórmula escrita parece depender de los impulsos $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$. En realidad, esta dependencia afecta solamente a la parte imaginaria de la amplitud (que aparece al aplicar un método de sumación adecuado), a la que no hay que prestar atención porque sabemos de antemano que el resultado último será en todo caso real.

www.FreeLibros.me

(para abreviar, introduciremos en las fórmulas intermedias la notación $g = 4\pi\hbar^2 a/m$). Desarrollando la expresión que aparece en el numerador, se observa que el término que contiene el producto de cuatro factores n es igual a cero, porque su numerador es simétrico y el denominador antisimétrico respecto de la permutación de $\mathbf{p}_1$, $\mathbf{p}_2$ y $\mathbf{p}_1'$, $\mathbf{p}_2'$; la suma respecto de estas variables se efectúa, en cambio, de manera simétrica. Así, tenemos en definitiva:

$$E^{(2)} = -\frac{2g^2}{V^2} \sum_{\mathbf{p}_1\mathbf{p}_2\mathbf{p}_1'} \frac{n_{\mathbf{p}_1+} n_{\mathbf{p}_2-} (n_{\mathbf{p}_1'+} + n_{\mathbf{p}_2'-})}{(p_1^2 + p_2^2 - p_1'^2 - p_2'^2)/2m}. \tag{79.8}$$

Mediante las fórmulas obtenidas es posible, en primer lugar, calcular la energía del estado fundamental del gas. Para esto hay que igualar todos los $n_{p\sigma}$ a la unidad dentro de la esfera de Fermi $p < p_0$ y hacerlos iguales a cero fuera de la misma. En relación con esto obsérvese que, aunque en el hamiltoniano de partida las magnitudes $\hat{a}_{p\sigma}^+ \hat{a}_{p\sigma}$ dan los números de ocupación de los estados de las propias partículas del gas, sin embargo, después de su diagonalización mediante la teoría de perturbaciones, se trata ya en realidad de la función distribución de las cuasipartículas (que hemos designado por $n_{p\sigma}$); en la aproximación de orden cero, esta función posee los valores indicados.

Observando que

$$\sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}+} = \sum_{\mathbf{p}} n_{\mathbf{p}-} = \frac{N}{2}$$

obtenemos a partir de (79.7) la corrección de primer orden

$$E_0^{(1)} = \frac{g}{4} \frac{N^2}{V}.$$

En cambio, en la fórmula (79.8) reemplazamos la suma respecto de los cuatro impulsos teniendo en cuenta la condición $\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 = \mathbf{p}_1' + \mathbf{p}_2'$, por una integración respecto de

$$\frac{V^3}{(2\pi\hbar)^9} \delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2') \mathrm{d}^3p_1 \, \mathrm{d}^3p_2 \, \mathrm{d}^3p_1' \, \mathrm{d}^3p_2'.$$

de modo que

$$E_0^{(2)} = -\frac{8mVg^2}{(2\pi\hbar)^9} \int\int\int\int \frac{\delta(\mathbf{p}_1 + \mathbf{p}_2 - \mathbf{p}_1' - \mathbf{p}_2')}{p_1^2 + p_2^2 - p_1'^2 - p_2'^2} \mathrm{d}^3p_1 \, \mathrm{d}^3p_2 \, \mathrm{d}^3p_1' \, \mathrm{d}^3p_2'$$

www.FreeLibros.me

donde la integral se extiende al dominio $p_1, p_2, p_1' \leqslant p_0$ y $p_0 = \hbar(3\pi^2 N/V)^{1/3}$, es el impulso límite. El cálculo de la integral * conduce al siguiente resultado final para la energía del estado fundamental (K. HUANG, C. YANG, 1957):

$$E_0 = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}N + \\ + \frac{\pi a\hbar^2}{m}\frac{N}{V}N\left[1 + \frac{6}{35}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}a\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}(11-2\ \ln 2)\right] \tag{79.9}$$

De acuerdo con las ideas generales expuestas en el § 68, el espectro de las excitaciones elementales [es decir, la función $\varepsilon(\mathbf{p})$] y la función $f(\mathbf{p}, \hat{\mathbf{s}}; \mathbf{p}', \hat{\mathbf{s}}')$, que representa un papel fundamental en la teoría de los espectros de tipo Fermi, vienen determinados por las variaciones primera y segunda de la energía total respecto de la función distribución de las cuasipartículas. Si se escribe E como suma discreta respecto de $\mathbf{p}$ y σ, tenemos, por definición:

$$\delta E = \sum_{\mathbf{p}\sigma}\epsilon(\mathbf{p}, \sigma)\delta n_{\mathbf{p}\sigma} + \frac{1}{2V}\sum_{\mathbf{p}\sigma,\mathbf{p}'\sigma'} f(\mathbf{p}, \sigma; \mathbf{p}', \sigma')\delta n_{\mathbf{p}\sigma}\delta n_{\mathbf{p}'\sigma'} \tag{79.10}$$

(debiendo substituir $n_{p\sigma}$, después de diferenciar la energía, por la unidad dentro de la esfera de Fermi y por cero fuera de ella).

Sin embargo, no es necesario calcular de esta manera la energía de las cuasipartículas, puesto que, de todas formas, la función $\varepsilon(\mathbf{p})$, en realidad, sólo tiene sentido, cerca de $p = p_0$ (véase § 68), donde viene determinada por un único parámetro, m^*, que se puede hallar también por un procedimiento más sencillo (véase más adelante).

Para el cálculo de la función $f(\mathbf{p}, \sigma; \mathbf{p}', \sigma')$, derivaremos dos veces la suma de las expresiones (79.7-8), debiendo hacer luego $p = p' = p_0$. Efectuando este cálculo simple y pasando de la suma a la integral, obtendremos:

$$f(\mathbf{p}, \tfrac{1}{2}; \mathbf{p}', -\tfrac{1}{2}) = g - \frac{8mg^2}{(2\pi\hbar)^3} \times \\ \times \int\int\left\{\frac{\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}'-\mathbf{p}_1-\mathbf{p}_2)}{2p_0^2-p_1^2-p_2^2} + \frac{1}{2}\frac{\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_2)+\delta(\mathbf{p}'+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}-\mathbf{p}_2)}{p_1^2-p_2^2}\right\}d^3p_1\,d^3p_2$$

$$f(\mathbf{p}, \tfrac{1}{2}; \mathbf{p}', \tfrac{1}{2}) = f(\mathbf{p}, -\tfrac{1}{2}; \mathbf{p}', -\tfrac{1}{2}) = \\ = \frac{4mg^2}{(2\pi\hbar)^3}\int\int\frac{\delta(\mathbf{p}+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}'-\mathbf{p}_2)+\delta(\mathbf{p}'+\mathbf{p}_1-\mathbf{p}-\mathbf{p}_2)}{p_1^2-p_2^2}d^3p_1\,d^3p_2.$$

* De hecho, es más fácil efectuar el cálculo en otro orden, comenzando por el cálculo de la función f (véase más adelante).

www.FreeLibros.me

En estas fórmulas, la integración es relativamente sencilla debido a la menor multiplicidad de las integrales.

El resultado final debe presentarse en una forma que no dependa de la elección del eje z sobre el que se proyecta el spin. Esto se consigue introduciendo el operador producto de los spins $\hat{\mathbf{s}}_1 \cdot \hat{\mathbf{s}}_2$, cuyos valores propios para spins paralelos y antiparalelos son iguales a $^1/_4$ y $-\,^3/_4$, respectivamente. El resultado del cálculo es:

$$f = \frac{2\pi a\hbar^2}{m}\left[1+2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} a\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\left(2+\frac{\cos\theta}{2\operatorname{sen}(\theta/2)}\ln\frac{1+\operatorname{sen}(\theta/2)}{1-\operatorname{sen}(\theta/2)}\right)\right]- \tag{79.11}$$

$$-\frac{8\pi a\hbar^2}{m}\hat{\mathbf{s}}_1.\hat{\mathbf{s}}_2\left[1+2\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} a\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\left(1-\frac{1}{2}\operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\ln\frac{1+\operatorname{sen}(\theta/2)}{1-\operatorname{sen}(\theta/2)}\right)\right]$$

donde θ es el ángulo formado por los vectores $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p}'$ (A. Abrikosov y I. Jalatnikov, 1957)*.

La masa efectiva de las cuasipartículas se obtiene integrando f de acuerdo con la fórmula (68.11), y es igual a

$$\frac{m^*}{m} = 1+\frac{8}{15}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{2/3}(7\ln 2-1)a^2\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{79.12}$$

La fórmula (68.14), a su vez, permite hallar la velocidad del sonido en el gas considerado; se obtiene para ella:

$$u^2 = \pi\left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/3}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}\frac{\hbar^2}{m^2}+$$

$$+\frac{2\pi a\hbar^2}{m^2}\frac{N}{V}\left[1+\frac{4}{15}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} a\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}(11-2\ln 2)\right]. \tag{79.13}$$

Integrando luego la magnitud u^2m/N respecto de N, encontramos, de acuerdo con la fórmula (68.12), el potencial químico del gas μ (en el cero absoluto), y una integración más respecto de N conduce a la expresión (79.9) para la energía del estado fundamental $E_0 = \int \mu\, dN$.

La fórmula (79.9) representa los primeros términos del desarrollo de la energía del gas en potencias de $a(N/V)^{1/3}$. Mediante cálculos análogos, aunque considerablemente más complejos, se podrían obtener aún algunos de los términos siguientes

* La función (79-11) diverge logarítmicamente para $\theta = \pi$. Este hecho se debe a las aproximaciones aceptadas. Un análisis más preciso prueba que, aunque $\theta = \pi$ es, efectivamente, un punto singular de la función, ésta no tiende a infinito en el mismo, sino a cero. La inaplicabilidad de la fórmula (79.11) cerca de $\theta = \pi$ carece de importancia para las aplicaciones ulteriores, en las que figuran integrales que convergen en este punto.

www.FreeLibros.me

del desarrollo. Ello se debe a que, en el caso de un gas de Fermi, las colisiones ternarias constribuyen a la energía tan sólo en una aproximación relativamente avanzada. De tres partículas que chocan, por lo menos dos tendrán la misma proyección del spin; la función de onda de coordenadas del sistema deberá entonces ser antisimétrica respecto de estas dos partículas. Esto significa que el momento cinético orbital del movimiento relativo de las mismas es igual por lo menos a 1 (estado p). La correspondiente función de onda contiene una potencia más (en comparación con la función de onda del estado s) del número de onda k *, y, en consecuencia, la probabilidad de dicha colisión contiene un factor más k^2, es decir, queda disminuida en $\sim (ka)^2 \sim a^2(N/V)^{2/3}$ veces comparada con la probabilidad de una colisión « frontal » de partículas que no obedecen al principio de Pauli. En definitiva, las colisiones ternarias constribuyen a la energía solamente en términos que contienen el volumen en la forma $V^{-2} \cdot V^{-2/3}$. Con otras palabras, todos los términos del desarrollo de la energía hasta los del orden de

$$\frac{a\hbar^2}{m}\frac{N^2}{V}\left[a\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}\right]^4$$

inclusive [es decir, tres términos más siguientes a los escritos en (79.9)] se expresan en función de las características de las colisiones binarias exclusivamente. Sin embargo, entre estas características figurarán no sólo la amplitud de la dispersión s para colisiones lentas [como en (79.9)], sino también sus derivadas respecto de la energía, al igual que la amplitud de la dispersión p.

Para terminar, haremos todavía una observación con vistas a una comparación ulterior (en el párrafo que sigue) con las propiedades de un gas de Fermi de otro tipo.

Hemos hablado aquí de cuasipartículas cuyo número coincide con el número de partículas del gas; para $T = 0$, estas cuasipartículas llenaban la esfera de Fermi. Esto está de acuerdo con el tratamiento general de un líquido de Fermi expuesto en el § 68 (donde, siguiendo aquel método, se formuló la relación existente entre la magnitud del impulso límite p_0 y la densidad del líquido). Por otra parte, es también natural el punto de vista para el que las excitaciones elementales deben aparecer tan sólo para $T \neq 0$ y la esfera de Fermi totalmente ocupada es inobservable. En este modelo, el papel de excitaciones elementales lo representan las cuasipartículas que se encuentran fuera de la esfera de Fermi y los « huecos » dentro de ella; a las primeras hay que atribuir la energía $\varepsilon = v(p - p_0)$, y a los segundos, $\varepsilon = v(p_0 - p)$. La distribución estadística de unas y otros viene dada por la fórmula de distribución de Fermi con potencial químico igual a cero — de acuerdo con el hecho de que el número de cuasipartículas no es entonces constante, sino que depende de la temperatura [cf. (60.1)]:

* Véase *Mecánica cuántica*, § 33.

www.FreeLibros.me

$$n_{\mathbf{p}} = \frac{1}{e^{\varepsilon/T}+1}. \tag{79.14}$$

§ 80. Gas de Fermi « casi perfecto » degenerado con atracción entre las partículas

A primera vista, los cálculos efectuados en el párrafo que precede son válidos en igual medida tanto para el caso de repulsión como para el caso de atracción entre las partículas del gas. Sin embargo, en realidad, en el caso de atracción, el estado fundamental del sistema obtenido de aquella manera resulta inestable respecto de una determinada reestructuración, que varía su carácter y disminuye la energía.

Una indicación de cuál puede ser la fuente de esta reestructuración la proporciona el hecho, que ya se hizo notar en el § 79, de que la expresión (79.11) para la función $f(\theta)$ obtenida mediante la teoría de perturbaciones tiene un punto singular en $\theta = \pi$, es decir, cuando los impulsos de las dos cuasipartículas están dirigidos en sentidos opuestos. Cerca de esta singularidad se tiene

$$f \backsim (1 - 4\hat{\mathbf{s}}_1\hat{\mathbf{s}}_2) \ln\left(1 - \operatorname{sen}\frac{\theta}{2}\right),$$

es decir, la singularidad existe tan sólo cuando los spins de las partículas son antiparalelos (para spins paralelos es $1 - 4\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 = 0$). La aparición de esta singularidad muestra la inaplicabilidad de la teoría de perturbaciones (en la forma utilizada en el § 79) a la interacción de pares de partículas que se encuentran (en el espacio **p**) cerca de la superficie de Fermi y que poseen impulsos opuestos y spins opuestos. Conforme se verá por los resultados que se obtendrán a continuación, precisamente esta interacción conduce, en el caso de atracción, a fenómenos cualitativamente nuevos *.

Es claro, por lo dicho, que el sistema de operadores $\hat{a}_{p\sigma}$, $\hat{a}_{p\sigma}{}^{+}$, que corresponden a los estados libres de las partículas individuales del gas, no puede servir como aproximación inicial correcta de la teoría de perturbaciones. En vez de ellos hay que introducir, ya desde un principio, nuevos operadores, que buscaremos en forma de combinaciones lineales

$$\begin{aligned} \hat{b}_{\mathbf{p}-} &= u_p \hat{a}_{\mathbf{p}-} + v_p \hat{a}^{+}_{-\mathbf{p},+}, \\ \hat{b}_{\mathbf{p}+} &= u_p \hat{a}_{\mathbf{p}+} - v_p \hat{a}^{+}_{-\mathbf{p},-}, \end{aligned} \tag{80.1}$$

que unen los operadores de las partículas con impulsos opuestos y spins opuestos (en virtud de la isotropía del gas, los coeficientes u_p, v_p pueden depender tan sólo del

* El problema considerado se basa en la teoría de la superconductibilidad construida por J. BARDEEN, L. COOPER y J. SCHRIEFFER (1957). En la resolución del problema que exponemos a continuación, seguimos fundamentalmente el método desarrollado por N. N. BOGOLIUBOV (1958).

www.FreeLibros.me

valor absoluto del impulso $\mathbf{p}$). Para que estos nuevos operadores correspondan a la creación y destrucción de cuasipartículas, deben satisfacer las mismas reglas de conmutación de Fermi que cumplían los operadores antiguos:

$$\hat{b}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{b}^{+}_{\mathbf{p}\sigma} + \hat{b}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{b}_{\mathbf{p}\sigma} = 1, \tag{80.2}$$

y todos los demás pares de operadores anticonmutan. Para ello, los coeficientes de la transformación deben satisfacer la condición

$$u_p^2 + v_p^2 = 1 \tag{80.3}$$

(u_p, v_p se suponen reales para poder asegurar el carácter real de los números de ocupación de las partículas). En estas condicones, la transformación inversa [respecto de la (80.1)] tiene la forma

$$\begin{aligned} \hat{a}_{\mathbf{p}+} &= u_p \hat{b}_{\mathbf{p}+} + v_p \hat{b}^{+}_{-\mathbf{p},-}, \\ \hat{a}_{\mathbf{p}-} &= u_p \hat{b}_{\mathbf{p}-} - v_p \hat{b}^{+}_{-\mathbf{p},+}. \end{aligned} \tag{80.4}$$

Por las mismas razones (por el papel fundamental de la interacción entre pares de partículas con impulsos opuestos y spins opuestos), en la segunda suma del hamiltoniano (79.3) conservamos tan sólo los términos en los que $\mathbf{p}_1 = -\mathbf{p}_2 \equiv \mathbf{p}$, $\mathbf{p}_1' = -\mathbf{p}_2' \equiv \mathbf{p}'$:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \frac{p^2}{2m} \hat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} a^{+}_{\mathbf{p}'+} a^{+}_{-\mathbf{p}',-} \hat{a}_{-\mathbf{p},-} \hat{a}_{\mathbf{p}+}, \tag{80.5}$$

donde $g = 4\pi\hbar^2|a|/m$ (la amplitud de dispersión a es ahora una cantidad negativa).

En los cálculos que siguen, convendrá librarse de la necesidad de tener en cuenta de manera explícita la constancia del número de partículas (de átomos) en el sistema. De acuerdo con las reglas generales de la estadística (cf. § 35), para esto es necesario introducir, en vez de la función de Hamilton H, la diferencia $H - \mu N$, donde el propio número de partículas, N, se considera como una variable; el potencial químico se determina luego, en principio, por la condición de que sean iguales el valor medio $\bar{N}$ y el número dado de partículas en el sistema. En el método de segunda cuantificación, esto significa que en vez de hamiltoniano $\hat{H}$ se introduce la diferencia $\hat{H} - \mu\hat{N}$, donde el operador

$$\hat{N} = \sum_{\mathbf{p}\sigma} \hat{a}^{+}_{\mathbf{p}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{p}\sigma}.$$

En lo que sigue llamaremos hamiltoniano precisamente a esta diferencia y la designaremos simplemente por $\hat{H}$

www.FreeLibros.me

Introduzcamos también el símbolo

$$\xi_p = \frac{p^2}{2m} - \mu.$$

Dado que $\mu \cong p_0^2/2m$, cerca de la superficie de Fermi será

$$\xi_p = v(p - p_0), \tag{80.6}$$

donde $v = p_0/m$. Restando $\mu\hat{N}$ de la expresión (80.5), escribiremos de esta manera el hamiltoniano inicial en la forma

$$\hat{H} = \sum_{p\sigma} \xi_p \hat{a}^+_{p\sigma} \hat{a}_{p\sigma} - \frac{g}{V} \sum_{pp'} \hat{a}^+_{p'+} \hat{a}^+_{-p',-} \hat{a}_{-p,-} \hat{a}_{p+}. \tag{80.7}$$

Efectuemos en este hamiltoniano la transformación (80.4). Utilizando las relaciones (80.2-3) y la posibilidad de cambiar el índice de sumación **p** por $-\mathbf{p}$, obtendremos:

$$\begin{aligned} \hat{H} = {} & 2\sum_p \xi_p v_p^2 + \sum_p \xi_p (u_p^2 - v_p^2)(\hat{b}^+_{p+} \hat{b}_{p+} + \hat{b}^+_{p-} \hat{b}_{p-}) + \\ & + 2\sum_p \xi_p u_p v_p (\hat{b}^+_{p+} \hat{b}^+_{-p,-} + \hat{b}_{-p,-} \hat{b}_{p+}) - \frac{g}{V} \sum_{pp'} B^+_{p'} B_p, \end{aligned} \tag{80.8}$$

$$B_p = u_p^2 \hat{b}_{-p,-} \hat{b}_{p+} - v_p^2 \hat{b}^+_{p+} \hat{b}^+_{-p,-} + v_p u_p (\hat{b}_{-p,-} \hat{b}^+_{-p,-} - \hat{b}^+_{p+} \hat{b}_{p+}).$$

Elijamos ahora los coeficientes u_p, v_p a partir de la condición de que sea mínima la energía E del sistema para un valor dado de la entropía. Esta última, por su propia naturaleza, viene determinada por la expresión combinatoria

$$S = -\sum_{p\sigma} [n_{p\sigma} \ln n_{p\sigma} + (1 - n_{p\sigma}) \ln (1 - n_{p\sigma})]. \tag{80.9}$$

En consecuencia, dicha condición equivale a minimizar la energía para valores dados de los números de ocupación de las cuasipartículas $n_{p\sigma}$.

En el hamiltoniano (80.8), sólo los términos que contienen los productos

$$\hat{b}^+_{p\sigma} \hat{b}_{p\sigma} = n_{p\sigma}, \quad \hat{b}_{p\sigma} \hat{b}^+_{p\sigma} = 1 - n_{p\sigma}.$$

poseen elementos de matriz diagonales. Se encuentra, por ello:

$$\begin{aligned} E = {} & 2\sum_p \xi_p v_p^2 + \sum_p \xi_p (u_p^2 - v_p^2)(n_{p+} + n_{p-}) - \\ & - \frac{g}{V} \left[\sum_{pp'} u_p v_p (1 - n_{p+} - n_{p-}) \right]^2. \end{aligned} \tag{80.10}$$

www.FreeLibros.me

Variando esta expresión respecto de los parámetros u_p (teniendo en cuenta la relación $u^2_p + v^2_p = 1$), obtendremos como condición de mínimo

$$\frac{\delta E}{\delta u_p} = -\frac{2}{v_p}(1 - n_{p+} - n_{p-})\left[2\xi_p u_p v_p - \right.$$
$$\left. - \frac{g}{V}(u_p^2 - v_p^2)\sum_{p'} u_{p'} v_{p'}(1 - n_{p'+} - n_{p'-})\right].$$

De aquí se sigue la ecuación *

$$2\xi_p u_p v_p = \Delta(u_p^2 - v_p^2), \tag{80.11}$$

donde se ha introducido la notación

$$\Delta = \frac{g}{V}\sum_{p'} u_{p'} v_{p'}(1 - n_{p'+} - n_{p'-}). \tag{80.12}$$

De (80.11) y (80.3) despejamos u_p, v_p en función de ξ_p y Δ:

$$u_p^2 = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{\xi_p}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}}\right), \quad v_p^2 = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{\xi_p}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}}\right). \tag{80.13}$$

Substituyendo estos valores en (80.12), se obtendrá entonces la ecuación que determina Δ:

$$\frac{g}{2V}\sum_{p}\frac{1 - n_{p+} - n_{p-}}{\sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}} = 1. \tag{80.14}$$

Pasemos al análisis de las relaciones obtenidas. Veremos que la cantidad Δ representa un papel fundamental en la teoría de los espectros del tipo considerado. Calculemos primero el valor de esta cantidad para $T = 0$ (designémoslo por Δ_0).

Para $T = 0$, no existen cuasipartículas: $n_{p+} = n_{p-} = 0$. Observemos ya desde luego que la ecuación que, en estas condiciones, se obtiene para Δ no podría tener solución, evidentemente, para $g < 0$, es decir, en el caso de repulsión (los signos de los dos miembros de la ecuación serían diferentes).

* Observemos que, en virtud de esta relación, en el hamiltoniano (80.8) se reducen todos los términos que contienen un solo par de operadores $\hat{b}^+_{\mathbf{p}}\hat{b}^+_{\mathbf{p},-}$, es decir, los términos que corresponden a la creación de un par de cuasipartículas con impulsos en sentidos opuestos. Estos son precisamente los términos que, en el primer orden de la teoría de perturbaciones, podrían conducir a integrales divergentes.

www.FreeLibros.me

Pasando en (80.14) de la suma a una integración, se obtendrá la ecuación

$$\frac{g}{2\,(2\pi\hbar)^3}\int\frac{4\pi p^2 dp}{\sqrt{\Delta_0^2+\xi_p^2}}=1. \tag{80.15}$$

La contribución principal a la integral que aquí aparece corresponde al intervalo de impulsos en el que $\Delta_0 \ll v|p_0-p| \ll vp_0 \sim \mu$ y la integral es de carácter logarítmico (que Δ_0 es pequeño comparado con μ queda confirmado por el resultado) *. En estas condiciones

$$\int\frac{p^2\,dp}{\sqrt{\Delta_0^2+v^2(p_0-p)^2}}\cong\frac{p_0^2}{v}\int\frac{d\xi}{\sqrt{\Delta_0^2+\xi^2}}\cong\frac{p_0^2}{v}2\ln\frac{\mu\beta}{\Delta_0},$$

donde β es un coeficiente numérico. Encontramos, por consiguiente,

$$\frac{gp_0m}{2\pi^2\hbar^3}\ln\frac{\beta\mu}{\Delta_0}=1, \tag{80.16}$$

de donde

$$\Delta_0\sim\mu e^{-\frac{2\pi^2\hbar^3}{gmp_0}}=\mu e^{-\frac{\pi\hbar}{2p_0|a|}}. \tag{80.17}$$

Dado que $p_0|a|/\hbar \ll 1$, Δ_0 es exponencialmente pequeña comparada con μ.

La forma del espectro energético del sistema, es decir, la energía $\varepsilon_{p+}=\varepsilon_{-p}\equiv\varepsilon(\mathbf{p})$ de las excitaciones elementales, presenta un gran interés. Para hallarla, determinaremos la variación de la energía E de todo el sistema correspondiente a variaciones de los números de ocupación de las cuasipartículas, es decir, variando E respecto de $n_{p\sigma}$. Dado que los valores u_p, v_p se han elegido ya a partir de la condición de que sean nulas las derivadas de E respecto de los mismos, la variación de E con relación a $n_{p\sigma}$ se puede efectuar manteniendo constantes u_p, v_p. De (80.10) se sigue entonces:

$$\varepsilon=\left(\frac{\delta E}{\delta n_{p\sigma}}\right)_{u_p,\ v_p}=\xi_p(u_p^2-v_p^2)+\frac{2g}{V}u_pv_q\sum_{p'}u_{p'}v_{p'}(1-n_{p'+}-n_{p'-}),$$

* Para $p \gg p_0$, la cantidad $\xi_p \sim p^2$ y la integral, tal como se ha escrito, diverge como p. En realidad, sin embargo, esta divergencia es ficticia y se evita « renormalizando » la relación entre la constante g (es decir, la amplitud de dispersión a) y la interacción potencial, de manera análoga como se hizo en los §§ 78, 79. La realización de este cálculo, bastante complicado, de manera lógica, hace posible determinar también el coeficiente β bajo el logaritmo en (80.16).

www.FreeLibros.me

y substituyendo (80.12-13) se encuentra:

$$\varepsilon(p) = \sqrt{\Delta^2 + \xi_p^2}. \tag{80.18}$$

Se ve aquí la extraordinaria propiedad del espectro energético del sistema considerado: la energía de una cuasipartícula no puede ser menor que la cantidad Δ, que se alcanza para $p = p_0$. Con otras palabras, los estados excitados del sistema están separados del estado fundamental por una *rendija energética.* Dado que poseen spin semientero, las cuasipartículas deben aparecer a pares. En este sentido, cabe decir que la anchura de la rendija es igual a 2Δ.

El espectro (80.18) satisface la condición de superfluidez establecida en el § 67: el valor mínimo de ε/p es diferente de cero. Por ello, un gas de Fermi con atracción entre las partículas debe tener la propiedad de un superfluido.

En la figura 11 se comparan las leyes de dispersión de las cuasipartículas en un sistema superfluido (curva superior) y en uno normal (con estos nombres designamos los sistemas cuyos espectros son los considerados en este párrafo y en el anterior, respectivamente). En el último, esta ley se representa (de acuerdo con lo demostrado al final del § 79) por las dos semirrectas $\varepsilon = v|p - p_0|$.

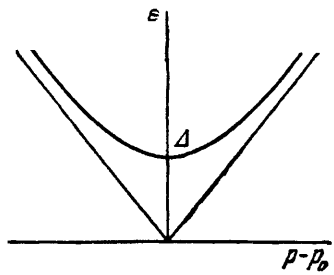


FIG. 11

La anchura de la rendija Δ depende de la temperatura, es decir, la propia forma del espectro depende de la distribución estadística de las cuasipartículas — situación análoga a la que se da para un líquido de Fermi de tipo normal (§ 68). Dado que, al aumentar la temperatura, los números de ocupación de las cuasipartículas crecen (tendiendo a 1), ya por la ecuación (80.14) se ve que Δ disminuye con ello, y se anula para una cierta temperatura finita T_c: el sistema pasa del estado superfluido al normal. Este punto representa un cambio de fase de segunda especie (análogo a la transición en el helio líquido (véase § 67).

La existencia de una rendija energética en el espectro en cuestión se puede interpretar de manera intuitiva como resultado de la formación de estados ligados por pares de partículas que se atraen; la cantidad 2Δ es entonces la energía de enlace de un tal par, energía que debe gastarse para lograr su disociación. Es muy notable

www.FreeLibros.me

que este efecto se produce ya en un gas de Fermi para una atracción cualquiera, por débil que sea. Dado que poseen un spin nulo, los pares se comportan como formaciones que siguen la estadística de Bose y pueden acumularse en número finito en el nivel de energía mínima — nivel con impulso total igual a cero. En esta interpretación intuitiva, este fenómeno es completamente análogo a la acumulación de partículas en el estado con energía nula para un gas de Bose (condensación de Bose-Einstein (véase § 59).

No hay que atribuir, por supuesto, un significado demasiado literal a la imagen basada en pares que se atraen. Más exactamente hemos de hablar de una correlación entre los estados de un par de partículas en el espacio **p** que conduce a una probabilidad no nula de que las partículas tengan una suma de impulsos igual a cero. La dispersión δp de los valores de los impulsos en el dominio de correlación corresponde a una energía del orden de Δ, es decir, $\delta p \sim \Delta/v$. La correspondiente longitud $l \sim \hbar/\delta p \sim \hbar v/\Delta$ determina el orden de magnitud de las distancias entre partículas con impulsos correlacionados. Esta magnitud (para $T = 0$) es

$$l_0 \sim \frac{\hbar}{p_0} e^{\frac{\pi\hbar}{2p_0|a|}}, \tag{80.19}$$

y dado que en un gas de Fermi degenerado $\hbar/p_0$ coincide con el orden de magnitud de las distancias interatómicas, vemos que l_0 es muy grande comparada con estas últimas. Esta circunstancia pone particularmente de manifiesto el carácter convencional del concepto de pares ligados.

Determinemos ahora en forma explícita cómo depende de la temperatura la rendija energética

Escribiendo la ecuación (80.14) en la forma

$$-1+\frac{g}{2V}\sum_{\mathbf{p}}\frac{1}{\varepsilon}=\frac{g}{V}\sum_{\mathbf{p}}\frac{n_{\mathbf{p}}}{\varepsilon}$$

($n_{\mathbf{p}+} = n_{\mathbf{p}-} \equiv n_{\mathbf{p}}$), observamos que la suma que aparece en el primer miembro difiere de la suma para $T = 0$ tan sólo en el cambio de Δ_0 por Δ. Por consiguiente, teniendo en cuenta (80.16), vemos que el primer miembro de la ecuación es igual a $(gp_0m/2\pi^2\hbar^3)\ln(\Delta_0/\Delta)$. En el segundo miembro substituyamos para n_p la función distribución de Fermi (con potencial químico igual a cero, cf. el final del § 79) y pasemos de la suma a una integral respecto de $dp = d\xi/v$. Resulta así

$$\ln\frac{\Delta_0}{\Delta}=\int_{-\infty}^{\infty}\frac{d\xi}{\varepsilon\left(e^{\varepsilon/T}+1\right)}\equiv 2I\left(\frac{\Delta}{T}\right), \tag{80.20}$$

donde

$$I(u)=\int^{\infty}\frac{dx}{\sqrt{x^2+u^2}\left(e^{\sqrt{x^2+u^2}}+1\right)}$$

www.FreeLibros.me

(dada la rápida convergencia de la integral, los límites de integración se pueden extender hasta $\pm\infty$).

En la región de bajas temperaturas ($T \ll \Delta$), la integral se calcula fácilmente * y se obtiene:

$$\Delta = \Delta_0\left(1 - \sqrt{\frac{2\pi T}{\Delta_0}}\, e^{-\frac{\Delta_0}{T}}\right). \tag{80.21}$$

En cambio, en la región próxima al punto de transición, Δ es pequeña y los primeros términos del desarrollo de la integral $I(\Delta/T)$ dan **:

---

* Para u grande, el primer término del desarrollo de $I(u)$ respecto de $1/u$ es

$$I(u) \cong \int_0^\infty \frac{dx}{u} e^{-u\left(1+\frac{x^2}{2u^2}\right)} = \sqrt{\frac{\pi}{2u}}\, e^{-u}.$$

** Para desarrollar la integral $I(u)$ cuando $u \to 0$, sumemos y restemos de ella la integral

$$I_1 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left(\frac{1}{\sqrt{x^2+u^2}} - \frac{1}{x}\operatorname{tgh}\frac{x}{2}\right) dx.$$

Entonces $I = I_1 + I_2$, donde

$$I_2 = \frac{1}{2}\int_0^\infty \left(\frac{1}{x}\operatorname{tgh}\frac{x}{2} - \frac{1}{\sqrt{x^2+u^2}}\operatorname{tgh}\frac{\sqrt{x^2+u^2}}{2}\right) dx.$$

En I_1, el primer término del integrando se integra de manera elemental, y el segundo lo integraremos por partes, encontrando así:

$$I_1 = -\ln\frac{u}{2} + \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{\ln x}{\operatorname{cosh}^2\frac{x}{2}}\, dx.$$

La integral que aquí aparece es igual a $2\ln(\pi/2\gamma)$ (donde $\ln\gamma = C = 0{,}577$ es la constante de Euler), de modo que $I_1 = \ln(\pi/\gamma u)$.

La integral I_2 se anula para $u = 0$. El primer término de su desarrollo respecto de u^2 es

$$I_2 = -\frac{u^2}{2}\int_0^\infty \frac{dx}{x}\left(\frac{1}{x}\operatorname{tgh}\frac{x}{2}\right)'$$

Substituyendo aquí el conocido desarrollo

$$\operatorname{th}\frac{x}{2} = 4x\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{\pi^2(2n+1)^2 + x^2},$$

obtendremos:

$$I_2 = 4u^2\sum_0^\infty\int_0^\infty \frac{dx}{[(2n+1)^2\pi^2 + x^2]^2} = \frac{u^2}{\pi^2}\sum_0^\infty \frac{1}{(2n+1)^3} = u^2\,\frac{7\zeta(3)}{8\pi^2}.$$

www.FreeLibros.me

$$\ln \frac{\Delta_0}{\Delta} = \ln \frac{\pi T}{\gamma \Delta} + \frac{7\zeta(3)}{8\pi^2} \frac{\Delta^2}{T^2}. \tag{80.22}$$

Vemos así, ante todo, que Δ se anula para la temperatura

$$T_c = \frac{\gamma}{\pi} \Delta_0 = 0{,}57 \Delta_0, \tag{80.23}$$

que es pequeña comparada con la temperatura de degeneración $T_0 \sim \mu$. Luego, en el primer orden respecto de $T_c - T$, obtenemos:

$$\Delta = \sqrt{\frac{8\pi^2}{7\zeta(3)}} T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} = 3{,}06 T_c \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}. \tag{80.24}$$

Nos queda por calcular las magnitudes termodinámicas del gas. Consideremos primero la región de bajas temperaturas $T \ll \Delta$

Para el cálculo de la capacidad calorífica en esta región, lo más fácil es partir de la fórmula

$$\delta E = \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_p (\delta n_{\mathbf{p}+} + \delta n_{\mathbf{p}-}) = 2 \sum_{\mathbf{p}} \varepsilon_p \delta n_{\mathbf{p}}$$

para la variación de la energía total correspondiente a la variación de los números de ocupación de las cuasipartículas. Dividiendo por δT y pasando de la suma a una integral, se tiene la capacidad calorífica:

$$C = V \frac{m p_0}{\pi^2 \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon \frac{\partial n}{\partial T} d\xi.$$

Para $T \ll \Delta$, la función distribución de las cuasipartículas es $n \cong e^{-\varepsilon/T}$, de modo que tenemos:

$$C = V \frac{m p_0}{\pi^2 \hbar^3 T^2} 2 \int_0^{\infty} \varepsilon^2 e^{-\frac{\varepsilon}{T}} d\xi = V \frac{2 m p_0 \Delta^2}{\pi^2 \hbar^3 T^2} e^{-\frac{\Delta}{T}} \int_0^{\infty} e^{-\frac{\xi^2}{2T\Delta}} d\xi,$$

o finalmente:

$$C = V \frac{m p_0 \Delta_0}{\pi^2 \hbar^3} \left(\frac{\Delta_0}{T}\right)^{1/2} e^{-\frac{\Delta_0}{T}}. \tag{80.25}$$

De esta manera, para $T \to 0$ la capacidad calorífica disminuye exponencialmente — lo que es consecuencia directa de la existencia de la rendija en el espectro energético.

www.FreeLibros.me

Para los cálculos que seguirán, conviene partir del potencial termodinámico Ω, dado que todo nuestro análisis se refiere al caso en que el potencial químico del sistema es una cantidad dada (y no el número de partículas en el mismo) *. Apliquemos la fórmula

$$\left(\frac{\partial\Omega}{\partial g}\right)_{T,\,V,\,\mu} = \overline{\frac{\partial\hat{H}}{\partial g}} \tag{80.26}$$

[cf. (11.4), (15.11)], en la que elegimos como parámetro λ el coeficiente g del segundo término del hamiltoniano (80.7), que representa la interacción de las partículas del gas. El valor medio de este término viene dado por el último término de la fórmula (80.10), igual, según (80.12), a $-V\Delta^2/g$. Tenemos por ello:

$$\frac{\partial\Omega}{\partial g} = -\frac{V\Delta^2}{g}.$$

Para $g \to 0$, la cantidad Δ_0, y con ella también Δ, tienden a cero. Por lo tanto, integrando esta igualdad respecto de g entre los límites 0 y g, encontramos la diferencia entre el potencial termodinámico Ω en el estado superfluido y el valor que tendría en el estado normal ($\Delta = 0$) a la misma temperatura **:

$$\Omega_s - \Omega_n = -V\int_0^g \frac{\Delta^2}{g^2}\,dg. \tag{80.27}$$

De acuerdo con las reglas generales [véase (24.16)], este pequeño incremento, expresado en función de las correspondientes variables, es el mismo para todos los potenciales termodinámicos.

En el cero absoluto es $\Delta = \Delta_0$, y según (80.17) tenemos:

$$\frac{d\Delta_0}{dg} = \frac{2\pi^2\hbar^3\Delta_0}{mp_0g^2}.$$

Pasando en (80.27) de la integración respecto de g a una integración respecto de Δ_0, se encuentra la siguiente expresión para la diferencia de energías de los niveles fun-

* ¡No se confunda el potencial químico del gas como a tal con el potencial químico del gas de cuasipartículas (igual a cero)!

** Es necesario hacer aquí una observación ligada con las aproximaciones que hemos hecho desde un buen principio. Para $g = 0$, en el hamiltoniano (80.7) no aparece interacción alguna entre las partículas, y cabría pensar que con ello llegamos a un gas de Fermi perfecto, y no a un gas no perfecto «normal». En realidad, sin embargo, en el hamiltoniano (80.7) se había prescindido de ciertos términos, después de lo cual no cabe hablar ya de un cálculo del valor absoluto de la energía. Se omitieron términos de interacción (no esenciales para hallar la forma del espectro y la diferencia $\Omega_s - \Omega_n$) que contribuyen a la energía con una cantidad que es grande comparada con la cantidad exponencialmente pequeña (80.27) (ésta es precisamente la contribución, proporcional a Ng, que se calculó en el § 79,9).

www.FreeLibros.me

damentales de los sistemas superfluido y normal:

$$E_s - E_n = -V\frac{mp_c}{4\pi^2\hbar^3}\Delta_0^2. \tag{80.28}$$

El signo negativo de esta diferencia indica precisamente la inestabilidad, mencionada al principio del párrafo, del estado fundamental « normal » en el caso de atracción entre las partículas del gas.

Pasemos al caso contrario, $T \to T_c$. Derivando la igualdad (80.22) respecto de g, encontramos

$$\frac{7\zeta(3)}{4\pi^2T^2}\Delta\, d\Delta = \frac{d\Delta_0}{\Delta_0} = \frac{2\pi^2\hbar^3}{mp_0}\frac{dg}{g^2}.$$

Substituyamos el valor de dg/g^2 que se deduce de aquí en la fórmula (80.27), interpretada como diferencia de energías libres:

$$F_s - F_n = -V\frac{7\zeta(3)\, mp_0}{8\pi^4\hbar^3T^2}\int_0^{\Delta}\Delta^3 d\Delta$$

y, finalmente, teniendo en cuenta (80.24):

$$F_s - F_n = -V\frac{2mp_0T_c^2}{7\zeta(3)\hbar^3}\left(1-\frac{T}{T_c}\right)^2. \tag{80.29}$$

De aquí se sigue la diferencia de entropías

$$S_s - S_n = -V\frac{4mp_0T_c}{7\zeta(3)\hbar^3}\left(1-\frac{T}{T_c}\right).$$

La diferencia de calores específicos, en cambio, tiende para $T \to T_c$ a un valor no nulo

$$C_s - C_n = \frac{4mp_0T_c}{7\zeta(3)\hbar^3}V,$$

es decir, en el punto de transición la capacidad calorífica experimenta un salto, con $C_s > C_n$. La capacidad calorífica del estado normal viene dada (en primera aproximación) por la fórmula del gas perfecto (57.6); expresada en función de p_0, tiene la forma $C_n = mp_0TV/3$. Por ello, la razón de capacidades caloríficas en el punto de transición es

$$\frac{C_s(T_c)}{C_n(T_c)} = \frac{12}{7\zeta(3)} + 1 = 2{,}43. \tag{80.30}$$

Respecto de su superfluidez, el gas se caracteriza por la descomposición de su

www.FreeLibros.me

densidad ϱ en dos « partes », normal y superfluida. Según (67.3), la parte normal de la densidad es

$$\varrho_n = -\frac{4\pi}{3(2\pi\hbar)^3}\int p^4 \frac{dn}{d\varepsilon}\,dp \cong -\frac{p_0^4}{3\pi^2\hbar^3 v}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dn}{d\varepsilon}\,d\xi.$$

Por otra parte, la densidad total del gas está ligada con p_0 por

$$\varrho = m\frac{N}{V} = \frac{8\pi p_0^3 m}{3(2\pi\hbar)^3}.$$

Por consiguiente,

$$\frac{\varrho_n}{\varrho} = -2\int_0^{\infty}\frac{dn}{d\varepsilon}\,d\xi. \tag{80.31}$$

Esta integral no requiere cálculo aparte, puesto que se puede reducir a la función $\Delta(T)$, ya conocida. Derivando la ecuación (80.20) respecto de T y comparando la integral que así se obtiene con (80.31), cabe comprobar que

$$\frac{\varrho}{\varrho_n} = 1 - \frac{\Delta}{T\Delta'}. \tag{80.32}$$

Substituyendo aquí las fórmulas límite (80.21), (80.24), obtendremos:

$$\begin{aligned} T \to 0: &\quad \frac{\varrho_n}{\varrho} = \sqrt{\frac{2\pi\Delta_0}{T}}\,e^{-\frac{\Delta_0}{T}}, \\ T \to T_c: &\quad \frac{\varrho_s}{\varrho} = 2\left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \end{aligned} \tag{80.33}$$

Finalmente, es necesario hacer todavía dos observaciones acerca de la validez de las fórmulas obtenidas en todo el intervalo de temperaturas de 0 hasta T_c. Aunque las fórmulas escritas para el caso de valores $T_c - T$ pequeños poseen su dominio de aplicabilidad, el hecho es que, suficientemente cerca del punto de transición, estas fórmulas dejan de ser útiles. Los procesos de dispersión mutua de las cuasipartículas (que no hemos tenido en cuenta) deben conducir aquí a la aparición de una singularidad en las magnitudes termodinámicas, singularidad cuyo carácter es hoy aún desconocido. Esta cuestión está ligada con el problema general, todavía no resuelto, que plantea la singularidad de las magnitudes termodinámicas en un punto de cambio de fases de segunda especie (véase § 138). En virtud de la existencia de un pequeño parámetro (la constante de acoplamiento g) la región de influencia

www.FreeLibros.me

de esta singularidad quedará limitada, en el modelo considerado, tan sólo a la inmediata vecindad del punto de transición *.

Al igual que en un líquido superfluido « ordinario » (§ 67), en el gas de Fermi considerado (en oposición al caso de un gas de Fermi con repulsión entre las partículas, cf. la nota de la pág. 244) se puede propagar el sonido (con una velocidad $u \sim p_0/m$, determinada como siempre por la compresibilidad del medio). Esto significa que, junto al espectro de excitaciones del tipo Fermi considerado aquí, en el espectro del gas en cuestión existe también una rama de excitaciones fonónicas de tipo Bose. La capacidad calorífica determinada por los fonones es proporcional a T^3 con un pequeño coeficiente, pero cuando $T \to 0$ debe llegar a predominar en definitiva sobre la capacidad calorífica (80.25) que decrece exponencialmente **.

* Se puede estimar el criterio que fija esta proximidad por el valor de las fluctuaciones en el modelo considerado: la teoría deja de ser aplicable cuando las fluctuaciones dejan de ser pequeñas. Esta estimación conduce al criterio $(T - T_c)/T_c \sim (T_c/\mu)^4$ (véase V. L. GINZBURG, *Fizika tverdogo tela (Física del sólido)*, **2**, 2031 (1960).

** Este fenómeno no se manifiesta en el « líquido electrónico » cargado de los superconductores.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 8

FASES EN EQUILIBRIO

§ 81. Condiciones de equilibrio de las fases

El estado (de equilibrio) de un cuerpo homogéneo se determina dando el valor de dos magnitudes termodinámicas cualesquiera, por ejemplo, el volumen V y la energía E. Sin embargo, no hay ningún fundamento que permita afirmar que, para todo par dado de valores V y E, al equilibrio térmico corresponderá precisamente un estado homogéneo del cuerpo. Puede ocurrir que, para un volumen y una energía dados, el cuerpo no sea homogéneo en el equilibrio térmico, sino que se descomponga en dos partes homogéneas en contacto que se encuentran en estados diferentes.

Tales estados de una substancia, que pueden existir simultáneamente en equilibrio mutuo, estando en contacto entre sí, se llaman *fases* diferentes de la misma.

Escribamos las condiciones de equilibrio de dos fases entre sí. Ante todo, al igual que para cuerpos cualesquiera que se encuentran en equilibrio, deben ser iguales las temperaturas T_1 y T_2 de ambas fases:

$$T_1 = T_2.$$

Además, debe cumplirse la condición de igualdad de las presiones en las dos fases:

$$P_1 = P_2,$$

puesto que las fuerzas con que cada fase actúa sobre la otra en su superficie de contacto deben ser iguales y opuestas. Finalmente, debe quedar satisfecha la condición de igualdad de los potenciales químicos de las dos fases:

$$\mu_1 = \mu_2$$

que se deduce para dos fases exactamente de la misma manera como se hizo en el § 25 para dos porciones cualesquiera de un cuerpo que están en contacto. Si los potenciales se expresan en función de la presión y de la temperatura, designando

www.FreeLibros.me

las temperaturas y presiones comunes a ambas fases por T y P, obtendremos la ecuación

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T), \tag{81.1}$$

lo que permite expresar, en función una de otra, la presión y la temperatura de las fases que se encuentran en equilibrio. De esta manera, dos fases no pueden encontrarse en equilibrio entre sí para una presión y una temperatura cualesquiera; antes al contrario, dar una de estas cantidades determina por completo el valor de la otra.

Si sobre dos ejes de coordenadas se llevan la presión y la temperatura, los puntos en los que es posible el equilibrio de las fases estarán sobre una cierta curva (curva de equilibrio de las fases). Los puntos que se encuentran a uno y otro lado de esta curva representarán estados homogéneos del cuerpo. Cuando se varía el estado del mismo a lo largo de una línea que corta a la curva de equilibrio, tiene lugar una separación de las fases (en el punto de intersección de la curva), después de lo cual el cuerpo pasa a la otra fase. Observemos que en una lenta variación del estado del cuerpo, éste puede permanecer a veces homogéneo incluso cuando, para un equilibrio completo, debería haber tenido ya lugar la separación de las fases (así, por ejemplo, un vapor subenfriado y un líquido sobrecalentado). Tales estados, sin embargo, son metaestables.

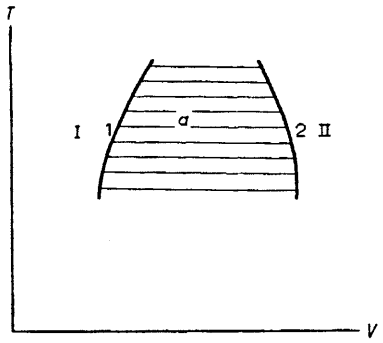


FIG. 12

Si se representa el equilibrio de las fases mediante un diagrama en el que sobre los ejes de coordenadas se llevan la temperatura y el volumen (correspondiente a una determinada cantidad de la substancia), los estados en los que se tienen simultáneamente las dos fases ocuparán todo un dominio del plano, y no sólo una curva; este distinto comportamiento con relación al diagrama P, T está ligado con el hecho de que el volumen V, a diferencia de la presión, no es el mismo para ambas fases. Como resultado se obtiene un diagrama del tipo que muestra la figura 12. Los puntos en las regiones I y II, a uno y otro lado de la región rayada, corresponden a la primera y a la segunda fases homogéneas. En cambio, la región rayada representa

www.FreeLibros.me

estados en los que ambas fases se encuentran en equilibrio entre sí: en un punto cualquiera a se encuentran en equilibrio las fases I y II, con volúmenes específicos determinados por las abscisas de los puntos 1 y 2 que se encuentran sobre la horizontal que pasa por el punto a. Directamente a partir del balance de la cantidad de materia, es fácil concluir que las cantidades de las fases I y II es, en estas condiciones, inversamente proporcional a las longitudes de los segmentos $a1$ y $a2$ (ésta es la llamada *regla de la palanca*).

Análogamente a las condiciones de equilibrio de dos fases, el equilibrio de tres fases de una misma substancia se determina por las igualdades

$$P_1 = P_2 = P_3, \quad T_1 = T_2 = T_3, \quad \mu_1 = \mu_2 = \mu_3. \tag{81.2}$$

Si representamos de nuevo los valores comunes de la presión y la temperatura de las tres fases por P y T, obtendremos las condiciones

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T) = \mu_3(P, T). \tag{81.3}$$

Éstas son dos ecuaciones entre las dos incógnitas P y T; poseen como soluciones determinados pares de valores P y T. Los estados en los que existen simultáneamente las tres fases (los llamados *puntos triples*) se representan en el diagrama P, T por puntos aislados, que son puntos de intersección de las curvas de equilibrio de cada dos de las tres fases (figura 13; las regiones I, II, III son las regiones de las tres fases homogéneas). El equilibrio de más de tres fases de una misma substancia es imposible, evidentemente.

En el diagrama T, V la vecindad de un punto triple tiene la forma representada en la figura 14, en la que las regiones rayadas son las regiones de equilibrio de las fases dos a dos; los volúmenes específicos de las tres fases que se encuentran en equilibrio en el punto triple (a la temperatura T_{tr}), vienen determinados por las abscisas de los puntos 1, 2, 3.

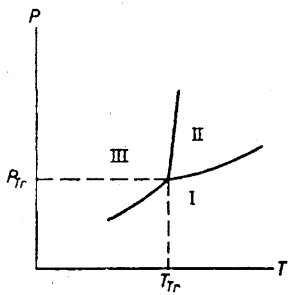


FIG. 13

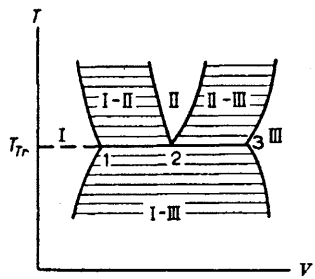


FIG. 14

El paso de una fase a otra va acompañado de desprendimiento o absorción de una cierta cantidad de calor (llamada *calor latente de transición*, o simplemente calor

www.FreeLibros.me

de transición). De acuerdo con las condiciones de equilibrio, dicha transición se produce a temperatura y presión constantes. Pero en un proceso que ocurre a presión constante, la cantidad de calor absorbida por el cuerpo es igual a la variación de su entalpía. Por ello, el calor de transición q, referido a una molécula, es

$$q = w_2 - w_1, \tag{81.4}$$

donde w_1 y w_2 son las entalpías de ambas fases referidas a una molécula. La cantidad q es positiva si en la transición de la primera fase a la segunda se absorbe calor, y negativa si en dicha transición se desprende calor.

Dado que μ (para cuerpos constituidos por una sola substancia) es el potencial termodinámico referido a una molécula, podemos escribir: $\mu = \varepsilon - Ts + Pv$ (ε, s, v son la energía, la entropía y el volumen moleculares). Por consiguiente, la condición $\mu_1 = \mu_2$ da:

$$(\epsilon_2 - \epsilon_1) - T(s_2 - s_1) + P(v_2 - v_1) = (w_2 - w_1) - T(s_2 - s_1) = 0,$$

donde T y P son la temperatura y la presión de ambas fases, y así

$$q = T(s_2 - s_1). \tag{81.5}$$

Observemos que esta fórmula resulta también directamente del hecho de que $q = \int T\,ds$ y de que la temperatura es constante (esta fórmula es aplicable aquí, puesto que la transición se efectúa de manera reversible: durante la transición, ambas fases se mantienen en equilibrio entre sí).

Supongamos que las dos curvas de la figura 15 representan los potenciales químicos de las dos fases en función de la temperatura (para una presión dada). El punto de intersección de estas dos curvas determina la temperatura T_0 a la que (para la presión dada) ambas fases pueden encontrarse en equilibrio mutuo. Para

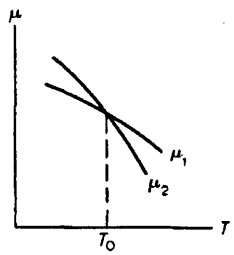


FIG. 15

todas las demás temperaturas, puede existir o una fase o la otra. Es fácil ver que para temperaturas inferior a T_0 existe, es decir, es estable, la primera fase, y para temperaturas mayores que T_0, la segunda. Esto se sigue de que es estable aquel

www.FreeLibros.me

estado en el que μ es menor (ya que el potencial termodinámico tiende a un mínimo para los valores dados de P y T). Por otra parte, en el punto de intersección de ambas curvas, el valor de la derivada $\partial\mu_1/\partial T$ es mayor que el de la derivada $\partial\mu_2/\partial T$, es decir, la entropía de la primera fase $s_1 = -\partial\mu_1/\partial T$ es menor que la entropía de la segunda $s_2 = -\partial\mu_2/\partial T$. Por consiguiente, el calor de transición $q = T(s_2 - s_1)$ es positivo. Llegamos así a la conclusión de que si, al aumentar la temperatura, el cuerpo pasa de una fase a la otra, entonces se absorbe calor. Este resultado se podría haber obtenido también a partir del principio de Le Chatelier.

Problemas

1. Determinar la dependencia, con relación a la temperatura, de la presión de vapor saturado de un sólido (el vapor se considera como un gas perfecto; tanto el gas como el sólido poseen capacidades caloríficas constantes).

Solución. El potencial químico del vapor se determina por la fórmula (43.3), y el del cuerpo sólido, por la fórmula (62.6) (teniendo en cuenta que la presión del vapor saturado es relativamente pequeña, se puede prescindir para un sólido de la cantidad PV y considerar Φ igual a F). Igualando ambas expresiones, encontramos:

$$P = \text{const}\, T^{(c_{p2}-c_1)}\, e^{(\epsilon_{01}-\epsilon_{02})/T}.$$

donde el índice 1 se refiere al sólido, y el índice 2, al vapor.

Dentro de la misma aproximación, se puede considerar la entalpía del sólido como igual a su energía; el calor de transición (calor de sublimación) $q = w_2 - w_1$ es igual a

$$q = (c_{p2}-c_1)T + (\epsilon_{02}-\epsilon_{01}).$$

En particular, el calor de transición para $T = 0$ es $q_0 = \varepsilon_{02} - \varepsilon_{01}$, de modo que cabe escribir

$$P = \text{const}\, T^{(c_{p2}-c_1)/k}\, e^{-q_0/T}.$$

2. Determinar la velocidad de evaporación de un cuerpo condensado en el vacío.

Solución. La velocidad de evaporación en el vacío se determina por el número de partículas que abandonan, por unidad de tiempo, la unidad de área de la superficie del cuerpo. Consideremos un cuerpo que se encuentra en equilibrio con su vapor saturado. Entonces, el número de partículas que abandonan la superficie del cuerpo es igual al número de partículas que « se adhieren » a ella, es decir, igual a

$$\frac{P_0}{\sqrt{2\pi m T}}(1-R)$$

donde $P_0 = P_0(T)$ es la presión de vapor saturado y R un cierto « coeficiente de reflexión » medio de las partículas del gas que inciden sobre la superficie del cuerpo (véase (39.2)). Si P_0 no es demasiado grande, el número de partículas que abandonan la superficie del cuerpo es independiente de que se tenga o no vapor en el espacio en torno, de modo que la expresión anterior determina la velocidad buscada de evaporación en el vacío.

www.FreeLibros.me

§ 82. Fórmula de Clapeyron-Clausius

Derivemos los dos miembros de la condición de equilibrio

$$\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$$

respecto de la temperatura. Al hacerlo, claro está, hay que recordar que la presión P no es una variable independiente, sino que es una función de la temperatura determinada por la propia ecuación. Escribiremos, por lo tanto,

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial T} + \frac{\partial \mu_1}{\partial P}\frac{dP}{dT} = \frac{\partial \mu_2}{\partial T} + \frac{\partial \mu_2}{\partial P}\frac{dP}{dT}.$$

y dado que $(\partial\mu/\partial T)_P = -s$, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ [véase (24.12)], obtenemos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_1 - s_2}{v_1 - v_2}, \tag{82.1}$$

donde s_1, v_1 y s_2, v_2 son los volúmenes y las entropías moleculares de las dos fases.

En esta fórmula conviene expresar la diferencia $s_1 - s_2$ en función del calor de transición de una fase a la otra. Substituyendo $q = T(s_2 - s_1)$, se encuentra la llamada fórmula de *Clapeyron-Clausius*,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{q}{T(v_2 - v_1)}. \tag{82.2}$$

Esta fórmula determina la variación de la presión de las fases que se encuentran en equilibrio al variar la temperatura, o, con otras palabras, la variación de la presión con la temperatura a lo largo de la curva de equilibrio de las fases. La misma fórmula, escrita en la forma

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(v_2 - v_1)}{q},$$

determina la variación de la temperatura de transición entre dos fases (por ejemplo, el punto de congelación o de ebullición) al variar la presión. Dado que el volumen molecular de un gas es siempre mayor que el volumen del líquido, y que en la transición de líquido a vapor se absorbe calor, la temperatura de ebullición aumenta siempre, por lo tanto, al aumentar la presión ($dT/dP > 0$). En cambio, el punto de congelación aumenta o disminuye al aumentar la presión según que aumente o disminuya el volumen cuando aquélla crece.

www.FreeLibros.me

Todas estas consecuencias de la fórmula (82.2) se encuentran en perfecto acuerdo con el principio de Le Chatelier. Consideremos, por ejemplo, un líquido que se halla en equilibrio con su vapor saturado. Si se aumenta la presión, deberá elevarse la temperatura de ebullición, como consecuencia de lo cual parte del vapor pasa al líquido, lo que a su vez provoca una disminución de la presión, es decir, todo ocurre como si el sistema se opusiera a la acción que lo aparta de su equilibrio.

Consideremos el caso particular de la fórmula (82.2) correspondiente al equilibrio de un sólido o de un líquido con su vapor. La fórmula (82.2) determina entonces la variación de la presión de vapor saturado con la temperatura.

El volumen de un gas es de ordinario mucho mayor que el volumen del cuerpo condensado que contiene el mismo número de partículas. Por lo tanto, en (82.2) podemos despreciar el volumen v_1 comparado con el volumen v_2 (consideramos el gas como segunda fase), es decir, podemos tomar $dP/dT = q/Tv_2$. Considerando el vapor como un gas perfecto, expresemos su volumen en función de la presión y de la temperatura de acuerdo con $v_2 = T/P$; obtenemos entonces:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{qP}{T^2},$$

o bien

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{q}{T^2}. \tag{82.3}$$

Obsérvese que en los intervalos de temperatura en los que se puede considerar constante el calor de transición, la presión de vapor saturado varía con la temperatura según una ley exponencial ($\sim e^{-q/T}$).

PROBLEMAS

1. Determinar la capacidad calorífica del vapor a lo largo de la curva de equilibrio del líquido y su vapor saturado (es decir, la capacidad calorífica para un proceso en el que el líquido se encuentra constantemente en equilibrio con su vapor saturado). El vapor se considera como un gas perfecto.

Solución. La capacidad calorífica buscada h es igual a

$$h = T\,ds/dT$$

donde ds/dT es la derivada a lo largo de la curva de equilibrio, es decir,

$$h = T\frac{ds}{dT} = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P + T\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT} = c_p - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dT}.$$

Substituyendo para dP/dT la expresión (82.3) y $v = T/P$, encontraremos:

www.FreeLibros.me

$$h = c_p - \frac{q}{T}.$$

A bajas temperaturas h es negativo, es decir, si se extrae calor de tal manera que el vapor se encuentre constantemente en equilibrio con el líquido, su temperatura puede crecer.

2. Determinar la variación del volumen de un vapor con la temperatura en un proceso en el que el vapor se encuentra constantemente en equilibrio con el líquido (es decir, a lo largo de la curva de equilibrio del líquido con su vapor).

Solución. Hay que determinar la derivada dv/dT a lo largo de la curva de equilibrio:

$$\frac{dv}{dT} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dT}.$$

Substituyendo (82.3) y haciendo para el volumen $v = T/P$, se encuentra:

$$\frac{dv}{dT} = \frac{1}{P}\left(1 - \frac{q}{T}\right).$$

A bajas temperaturas $dv/dT < 0$, es decir, en el proceso considerado el volumen del vapor disminuye al aumentar la temperatura.

§ 83. El punto crítico

La curva de equilibrio de las fases (en el plano P, T) puede terminar en un cierto punto (fig. 16); tal punto se llama *punto crítico*, y a la temperatura y a la presión que le corresponden, *temperatura crítica* y *presión crítica*. A temperaturas mayores que T_{cr} y para presiones mayores que P_{cr}, no existen fases diferentes y el cuerpo es siempre homogéneo. Cabe decir que en el punto crítico desaparece la diferencia entre ambas fases. El concepto de punto crítico fue introducido por vez primera por D. I. MENDELEEV (1860).

Cuando existe punto crítico, el diagrama de equilibrio en coordenadas T, V toma la forma que muestra la figura 17. A medida que la temperatura se acerca a su valor crítico, los volúmenes específicos de las fases que se encuentran en equilibrio mutuo se aproximan, y en el punto crítico (K en la figura 17), coinciden. Una forma análoga tiene el diagrama en las coordenadas P, V.

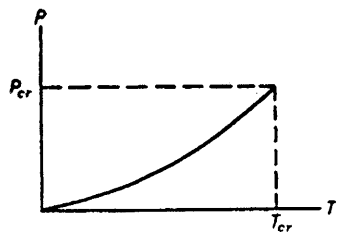


FIG. 16

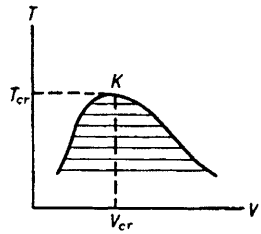


FIG. 17

www.FreeLibros.me

Cuando existe un punto crítico, entre cada par de estados de la materia puede tener lugar una transición continua en la que en ningún momento se produce la descomposición en dos fases — para esto es necesario hacer variar el estado a lo largo de una curva cualquiera que contornea al punto crítico y que no corta en ningún punto a la curva de equilibrio. En este sentido, cuando existe punto crítico, pasa a ser un puro convenio el propio concepto de fases diferentes y es imposible indicar en todos los casos qué estados son de una fase y cuáles son de la otra. Rigurosamente hablando, sólo es posible hablar de dos fases cuando ambas existen simultáneamente, en contacto la una con la otra, es decir, cuando se encuentran sobre la curva de equilibrio.

Es claro que un punto crítico puede existir únicamente para aquellas fases tales que la diferencia entre ellas posee tan sólo un carácter puramente cuantitativo. Así un líquido y un gas difieren uno de otro solamente en el mayor o menor papel de la interacción entre las moléculas.

En cambio, las fases como un líquido y un sólido (un cristal) o diferentes modificaciones cristalinas de una substancia, difieren cualitativamente entre sí, puesto que se distinguen por su simetría interna (para más detalles acerca de esto, véase el capítulo XIII). Es claro que de cualquier propiedad (elemento) de simetría sólo cabe decir o que existe, o que no existe; puede aparecer o desaparecer tan sólo de manera súbita, bruscamente, y no de modo continuo. En cada estado el cuerpo poseerá una simetría o la otra y, por consiguiente, siempre es posible indicar a cual de las dos fases pertenece. Por lo tanto, un punto crítico no puede existir para tales fases y la curva de equilibrio o bien debe alejarse hasta el infinito o bien ha de terminar en la intersección con las curvas de equilibrio de otras fases.

Un punto ordinario de cambio de fases no representa, desde el punto de vista matemático, una singularidad para las magnitudes termodinámicas de la substancia. De hecho, cada una de las fases puede existir (aunque sea como metaestable) también al otro lado del punto de transición; las desigualdades termodinámicas no dejan de cumplirse en este punto. En el punto de transición, los potenciales químicos de ambas fases son iguales entre sí: $\mu_1(P, T) = \mu_2(P, T)$; para cada una de las funciones $\mu_1(P, T)$ y $\mu_2(P, T)$, en nada se hace notar este punto *.

Representemos en el plano P, V una *isoterma* cualquiera de un líquido y de un gas, es decir, la curva que da P en función de V en una dilatación isoterma de un cuerpo homogéneo (*abc* y *def* en la figura 18). De acuerdo con la desigualdad termodinámica $(\partial P/\partial V)_T < 0$, P es función decreciente de V. Esta pendiente de las isotermas debe conservarse también hasta algo más allá de los puntos en que cortan a la curva de equilibrio del líquido y del gas (b y e); los arcos *bc* y *ed* de las isotermas

* Sin embargo, hay que observar que estas afirmaciones encierran un cierto convencionalismo ligado con una relativa indeterminación del propio concepto de la función $\mu(P, T)$ en el dominio de metaestabilidad. Un estado metaestable representa un equilibrio incompleto que posee un cierto tiempo de relajación — en el presente caso, respecto del proceso de formación de una nueva fase en germen (véase § 150). Por ello, las funciones termodinámicas se pueden determinar en un tal estado tan sólo prescindiendo de estos procesos y es imposible considerarlas como prolongación analítica de las funciones a partir del dominio de estabilidad, que corresponde a los estados completamente de equilibrio de la materia.

www.FreeLibros.me

corresponden al sobrecalentamiento del líquido y al subenfriamiento del vapor, ambos metaestables, en los que las desigualdades termodinámicas siguen cumpliéndose como antes *. Si se tiene en cuenta que los puntos *b* y *e*, correspondientes a un líquido y a un gas que se encuentran en equilibrio entre sí, tienen la misma ordenada *P*, es claro que ambas isotermas no pueden transformarse una en otra de manera continua y debe existir entre ellas un salto. Las isotermas terminan en puntos (*c* y *d*) en los que se viola la desigualdad termodinámica, es decir, en los que $(\partial P/\partial V)_T$ se anula. Construyendo el lugar geométrico de los puntos en que terminan las isotermas del líquido y del gas, obtenemos una curva (*AKB* en la figura 18)

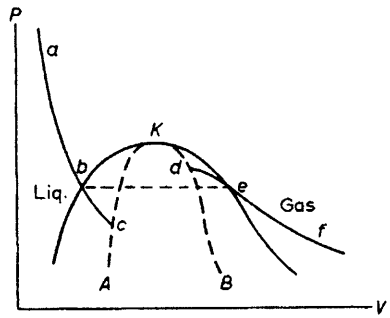


FIG. 18

sobre la que dejan de cumplirse (para un cuerpo homogéneo) las desigualdades termodinámicas; dicha curva limita el dominio en el que el cuerpo, sean cuales sean las condiciones en que se encuentre, no puede existir como homogéneo. Las regiones entre esta curva y la curva de equilibrio de las fases corresponden al sobrecalentamiento del líquido y al subenfriamiento del vapor; es evidente que en el punto crítico ambas curvas deben ser tangentes entre sí, como se representa en la figura 18.

En cuanto a los puntos que se encuentran sobre la propia curva *AKB*, de ellos sólo un punto — el punto crítico *K* — corresponde a estados de un cuerpo homogéneo que existen realmente, el único punto en que esta curva es tangente al dominio de estados homogéneos estables. De acuerdo con lo antes dicho, en el estado crítico tenemos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0. \tag{83.1}$$

En el párrafo siguiente se demostrará que para que este estado sea estable, a la vez debe anularse en él también la derivada segunda:

* A una variación isoterma, completamente de equilibrio, del estado entre los puntos *b* y *e* corresponde, claro está, el segmento horizontal de recta *be* en el que tiene lugar la separación de las dos fases.

www.FreeLibros.me

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \tag{83.2}$$

Las condiciones (83.1-2) representan dos ecuaciones con dos incógnitas, que pueden quedar satisfechas tan sólo en un punto aislado — el punto crítico de la substancia.

Conviene señalar que la condición (83.1) en el punto crítico puede obtenerse también mediante las sencillas consideraciones que siguen. Cerca del punto crítico, los volúmenes específicos del líquido y del vapor son próximos entre sí. Designándolos por V y $V+\delta V$, escribiremos la condición de igualdad de las presiones de ambas fases en la forma

$$P(V, T) = P(V+\delta V, T). \tag{83.3}$$

Desarrollando el segundo miembro de la igualdad en potencias de δV y dividiendo por la cantidad pequeña, pero no nula, δV, encontramos:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T + \frac{\delta V}{2}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T + \ldots = 0. \tag{83.4}$$

Se ve aquí que cuando δV tiende a cero, es decir, en el punto crítico, a cero debe tender en cualquier caso $(\partial P/\partial V)_T$.

En relación con el análisis del problema de los estados metaestables de un líquido, hay que observar el siguiente hecho interesante. El arco de isoterma que corresponde al líquido recalentado (*bc* en la figura 18), puede encontrarse en parte por debajo del eje de abcisas. Con otras palabras, un líquido sobrecalentado puede tener una presión negativa; un tal líquido actúa sobre la superficie que lo limita con una fuerza dirigida hacia el interior del volumen del mismo. Así, pues, la presión no es una magnitud necesariamente positiva, y en la naturaleza pueden existir también estados de un cuerpo — aunque solamente como metaestables — con valores negativos de la presión (de esto se habló ya en el § 12).

§ 84. Propiedades de la materia cerca del punto crítico

Existen toda clase de motivos para creer que la línea que limita el dominio en que es absolutamente imposible la existencia de un cuerpo homogéneo (línea *AKB* en la figura 18), es una línea de puntos singulares de las magnitudes termodinámicas. El análisis teórico de esta cuestión, sin embargo, aun hoy no ha sido efectuado todavía y se desconoce el carácter de esta singularidad. Con todo, la teoría expuesta en este párrafo se basa, esencialmente, en la hipótesis de que sobre dicha línea, incluido el propio punto crítico, las magnitudes termodinámicas de la materia (como función de las variables V y T) no tienen ninguna singularidad matemática, de modo

www.FreeLibros.me

que esta curva se caracteriza solamente por la anulación de $(\partial P/\partial V)_T$ *. En esta situación, es imposible decir cuáles de los resultados de este análisis deberán conservarse en la teoría correcta y cuáles sufrirán modificaciones esenciales.

Teniendo en cuenta esta salvedad, estudiemos primero las condiciones de estabilidad del estado de una substancia en el propio punto crítico. Al deducir las desigualdades termodinámicas en el § 21, partimos de la condición (21.1), de la que se obtuvo la desigualdad (21.2), que se cumple bajo las condiciones (21.3-4). Al caso que ahora nos interesa, $(\partial P/\partial V)_T = 0$, corresponde un caso especial de las condiciones de extremo, a saber, cuando en (21.4) vale el signo de igualdad:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\right)^2 = 0. \tag{84.1}$$

La forma cuadrática (21.2) puede ser ahora, según sean los valores δS y δV, tanto positiva como igual a cero; por consiguiente, la cuestión de si la magnitud $E - T_0 S + P_0 V$ presenta un mínimo, exige un estudio ulterior.

Es claro que debemos examinar precisamente el caso en el que en (21.2) vale el signo de igualdad:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta V \delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 = 0. \tag{84.2}$$

Teniendo en cuenta (84.1), esta igualdad se puede escribir también de la siguiente manera:

$$\frac{1}{\partial^2 E/\partial S^2}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S + \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V}\delta V\right)^2 = \frac{1}{\partial^2 E/\partial S^2}\left[\delta\frac{\partial E}{\partial S}\right]^2 = \frac{C_v}{T}(\delta T)^2 = 0$$

Así, pues, la igualdad (84.2) significa que hemos de considerar las desviaciones respecto del equilibrio cuando se conserva constante la temperatura ($\delta T = 0$).

Cuando la temperatura es constante, la desigualdad de partida (21.1) toma la forma: $\delta F + P\delta V > 0$. Desarrollando δF en serie de potencias de δV y teniendo en cuenta que, por hipótesis, es $\partial^2 F/\partial V^2 = -(\partial P/\partial V)_T = 0$, encontraremos:

$$\frac{1}{3!}\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T \delta V^3 + \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)\delta V^4 + \ldots < 0.$$

Para que esta desigualdad valga cualquiera que sea δV, debe ser:

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial^3 P}{\partial V^3}\right)_T < 0. \tag{84.3}$$

* Como función de las variables P, T, las magnitudes termodinámicas presentan en este caso una singularidad debida a la anulación del jacobiano $\partial(P, T)/\partial(V, T)$ del cambio de variables.

www.FreeLibros.me

Obsérvese que el caso en que vale en (21.3) el signo de igualdad ($\partial^2 E/\partial S^2 = 0$, o lo que es lo mismo, $C_v = \infty$), es ahora imposible, ya que supondría la violación de la condición (21.4). A su vez, la anulación simultánea de las dos expresiones (21.3) y (21.4) es también imposible: si a la condición de que se anule $(\partial P/\partial V)_T$ y $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ se añade todavía una condición, se obtendrían tres ecuaciones con dos incógnitas que, en general, carecen de soluciones comunes *.

Pasemos ahora a estudiar las ecuaciones de estado de una substancia cerca del punto crítico.

Introduzcamos las notaciones **:

$$T - T_c = t, \qquad V - V_c = v.$$

y consideremos las propiedades de las substancias para v y t pequeños. Limitándonos a los primeros términos del desarrollo, escribiremos:

$$-(\partial P/\partial V)_T = At + Bv^2. \tag{84.4}$$

No existe en este desarrollo un término proporcional a v, ya que el coeficiente de v es la derivada segunda de la presión respecto del volumen, derivada que es nula en el punto crítico. En cuanto al término con el producto tv, en cualquier caso es menor que At; lo mismo cabe decir del término proporcional a t^2. Por el contrario debemos conservar Bv^2, porque si bien ambas cantidades t y v se suponen pequeñas, sin embargo, nada se supone acerca de su magnitud relativa, de modo que el término Bv^2 no es necesariamente menor que At.

Dado que en el punto crítico $(\partial^3 P/\partial V^3)_T < 0$, el coeficiente B debe ser positivo. Además, en todos los puntos cerca del punto crítico que representan un estado estable de la materia, debe ser $-(\partial P/\partial V)_T > 0$. En particular, esto vale para todos los puntos con $t > 0$ (nunca se produce aquí la separación en fases). De esto se sigue que también es positivo el coeficiente A.

De (84.4) deducimos para la presión la igualdad

$$P = -Atv - (Bv^3/3) + f(t) \tag{84.5}$$

donde $f(t)$ es función sólo de t y carece de importancia para lo que perseguimos.

La fórmula (84.5) determina la forma de las isotermas de una substancia homogénea cerca del punto crítico. Para $t > 0$ la isoterma $P(v)$ es función monótona decreciente (curva 1 de la figura 19). La isoterma (curva 2) que corresponde a la temperatura crítica ($t = 0$), presenta una inflexión en el punto crítico ($v = 0$).

---

* La anulación de las derivadas $(\partial P/\partial V)_T$ y $(\partial^2 P/\partial V^2)_T$ en el punto crítico puede considerarse, al parecer, como fuera de duda sobre la base de los datos experimentales. Menos segura puede ser la no anulación de la tercera derivada $(\partial^3 P/\partial V^3)_T$. Existen también datos que indican la tendencia a infinito de la capacidad calorífica C_v en el punto crítico, para lo que no existe ningún fundamento en la teoría expuesta

** ¡No se confunda, en este párrafo, v con el volumen molecular que utilizamos en los otros párrafos!

www.FreeLibros.me

Finalmente, a temperaturas inferiores a la crítica ($t < 0$) las isotermas (curvas 3 y 4) presentan un máximo y un mínimo entre los que se encuentra un arco en el que $(\partial P/\partial v)_t > 0$ (representado por puntos en la figura 19) que no corresponde a absolutamente ningún estado homogéneo de la substancia que exista realmente en la naturaleza *.

Como se explicó ya en el § 83, a la transición de equilibrio de un líquido a gas corresponde un segmento de recta horizontal (AD en la isoterma 4), AB es la isoterma del líquido sobrecalentado, y DC, la del vapor subenfriado.

Determinemos las abcisas de los puntos A y D, es decir, los volúmenes v_1 y v_2 de un líquido y un gas que se encuentran en equilibrio **. Escribiremos la condición $\mu_1 = \mu_2$ de equilibrio de las fases en la forma

$$\int_1^2 d\mu = 0$$

donde la integral se toma a lo largo de la línea de transición del estado de una de las fases al estado de la otra fase. Efectuemos la integración a lo largo de la isoterma $ABCD$. Dado que para $T = \text{const}$ se tiene $d\mu = V\,dP = (V_{cr}+v)\,dP$, será

$$\int_1^2 d\mu = \int_1^2 v\,dP + V_{cr}(P_2 - P_1) = 0;$$

pero la presión de ambas fases en equilibrio es la misma, $P_1 = P_2$, de modo que en definitiva es

$$\int_1^2 v\,dP = \int_{v_1}^{v_2} v(\partial P/\partial v)_t\,dv = 0\,. \qquad (84.6)$$

Substituyendo cerca del punto crítico la expresión (84.4), se encuentra que el integrando es función impar de v. Es claro, por lo tanto, que debe ser

$$v_1 = -v_2.$$

* En realidad, cabe esperar que en una teoría que tenga en cuenta de manera correcta la singularidad de las magnitudes termodinámicas en el límite de los estados metaestables, no existirá en modo alguno la curva BC.

** Por volumen se entiende siempre, claro está, el volumen que corresponde a una determinada cantidad de materia.

www.FreeLibros.me

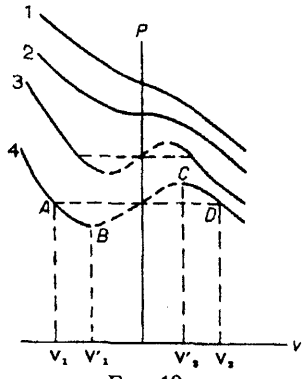


FIG. 19

Utilizando ahora la condición $P_1 = P_2$ y la fórmula (84.5), se encuentra:

$$Atv_1+(Bv_1^3/3) = -Atv_1-(Bv_1^3/3)$$

es decir

$$At+(Bv_1^2/3) = 0.$$

De aquí se sigue

$$v_1 = -v_2 = -\sqrt{(-3At/B)}. \tag{84.7}$$

Por lo tanto, v_1 y v_2 son iguales entre sí en valor absoluto y proporcionales a la raíz cuadrada de $T_{cr} - T$. Con otras palabras, la curva de equilibrio de las fases en el diagrama T, v tiene en el punto crítico un simple máximo.

Es fácil determinar también los volúmenes v_1' y v_2' que corresponden a las fronteras de los dominios metaestables (puntos B y C en la isoterma 4, figura 19). En estos puntos tenemos:

$$-(\partial P/\partial v)_t = At+Bv^2 = 0,$$

de donde

$$v_1' = -v_2' = -\sqrt{(-At/B)}. \tag{84.8}$$

También estos volúmenes son proporcionales a la raíz cuadrada de $T_{cr} - T$ y $\sqrt{3}$ veces menores que los volúmenes v_1 y v_2 a la misma temperatura.

El calor de transición (calor de vaporización) se anula en el punto crítico. Dado que la temperatura de las dos fases que se encuentran en equilibrio es la misma y que la diferencia de volúmenes cerca del punto crítico es pequeña, para el calor de transición se puede escribir:

$$q = T(S_2-S_1) \cong T_{cr}(\partial S/\partial v)_t(v_2-v_1). \tag{84.9}$$

www.FreeLibros.me

y ya que la diferencia $v_2 - v_1$ es proporcional a $\sqrt{T_{cr} - T}$, también el calor de transición es proporcional a esta misma raíz.

De la fórmula

$$C_p - C_v = -T\frac{(\partial P/\partial t)_v^2}{(\partial P/\partial v)_t},$$

se sigue que en el punto crítico, a la vez que se anula $(\partial P/\partial v)_T$, tiende a infinito la capacidad calorífica C_p. Substituyendo en esta fórmula (84.4), se encuentra que

$$C_p \propto \frac{1}{At + Bv^2}. \tag{84.10}$$

En particular, para los estados que se hallan sobre la curva de equilibrio, v es proporcional a $\sqrt{t}$ y, por consiguiente, $C_p \sim 1/t$.

§ 85. Ley de los estados correspondientes

La ecuación de estado interpoladora de van der Waals

$$\left(P + \frac{N^2 a}{V^2}\right)(V - Nb) = NT$$

está cualitativamente de acuerdo con las propiedades de la transición entre líquido y vapor que hemos descrito en los párrafos precedentes. Las isotermas determinadas por esta ecuación se representan en la figura 20. Como se advierte fácilmente, son análogas a las representadas en la figura 19. A la transición de equilibrio de líquido a vapor corresponden, también aquí, segmentos rectilíneos horizontales, cuyas posiciones se determinan por las condiciones de equilibrio:

$$\int_1^2 V\,dP = 0, \tag{85.1}$$

donde la integral se toma, en el presente caso, a lo largo de la isoterma de van der Waals entre los puntos inicial y final del segmento horizontal. Esta condición significa geométricamente que son iguales las áreas rayadas en la figura 20 para una de las isotermas.

Expresemos la temperatura, la presión y el volumen críticos en función de los parámetros a y b que aparecen en la ecuación de van der Waals. Para ello escribámosla en la forma

www.FreeLibros.me

$$P=\frac{NT}{V-Nb}-\frac{N^2a}{V^2}$$

e igualemos a cero las derivadas

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T=-\frac{NT}{(V-Nb)^2}+\frac{2N^2a}{V^3}=0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T=\frac{2NT}{(V-Nb)^3}-\frac{6N^2a}{V^4}=0.$$

De estas tres ecuaciones se deduce:

$$T_{cr}=\frac{8}{27}\frac{a}{b},\qquad V_{cr}=3Nb,\qquad P_{cr}=\frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \tag{85.2}$$

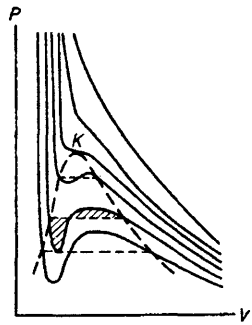


FIG. 20

Introduzcamos ahora en vez de las magnitudes T, P, V, las magnitudes

$$T'=\frac{T}{T_{cr}},\qquad P'=\frac{P}{P_{cr}},\qquad V=\frac{V}{V_{cr}}. \tag{85.3}$$

Éstas reciben el nombre de temperatura, presión y volumen reducidos. En el punto crítico, los tres son iguales a la unidad.

Si en la ecuación de van der Waals se substituyen T', P', V' en vez de T, P, V, obtendremos:

$$\left(P'+\frac{3}{V'^2}\right)(3V'-1)=8T'. \tag{85.4}$$

www.FreeLibros.me

Ésta es la llamada *ecuación reducida de van der Waals*. En ella figuran solamente V', P' y T' y no aparece ninguna magnitud que caracterice la substancia dada. Por ello, la ecuación (85.4) es la ecuación de estado de todos los cuerpos a los que es realmente aplicable la ecuación de van der Waals. Los estados de estos cuerpos en los que T', P', V' poseen los mismos valores se llaman *estados correspondientes* (los estados críticos de todos los cuerpos, evidentemente, son estados correspondientes). De (85.4) se sigue que si para dos cuerpos son iguales dos de las tres cantidades T', P', V', para ellos es también la misma la tercera de estas cantidades, es decir, Se encuentran en estados correspondientes *(ley de los estados correspondientes)*.

Las isotermas « reducidas » $P' = P'(V')$, determinadas por la ecuación (85.4), son las mismas para todas las substancias. Por consiguiente, las mismas son también las posiciones de los segmentos rectilíneos que determinan los puntos de transición de líquido a gas. Ello permite concluir que, para temperaturas reducidas iguales, todas las substancias deben poseer los mismos valores de: 1) la presión reducida de vapor saturado, 2) el volumen específico reducido de vapor saturado y 3) el volumen específico reducido del líquido que se encuentra en equilibrio con el vapor saturado.

La ley de los estados correspondientes puede aplicarse también al calor de paso del estado líquido al gaseoso. El papel de « calor reducido de vaporización » debe representarlo en este caso una cantidad sin dimensiones, es decir, q/T_{cr}. De esta manera, podemos escribir *:

$$q/T_{cr} = f(T/T_{cr}). \tag{85.5}$$

Para terminar, observemos que la ley de los estados correspondientes no es específica precisamente de la ecuación de van der Waal Los parámetros que caracterizan una substancia en particular, desaparecen al pasar a las magnitudes reducidas de cualquier ecuación de estado que contenga solamente dos de tales parámetros. La ley de los estados correspondientes, entendida como proposición de carácter general, no está vinculada a tal o cual forma concreta de la ecuación de estado y es de suyo algo más aproximada que la ecuación de van der Waals. Sin embargo, también su aplicabilidad es, en general, muy limitada.

* A temperaturas muy por debajo de la crítica, la razón q/T_{cr} es igual aproximadamente a diez (q es el calor molecular de vaporización).

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 9

DISOLUCIONES

§ 86. Sistemas con diferentes partículas

Hasta aquí nos hemos limitado a considerar cuerpos constituidos por partículas iguales. Pasamos ahora a estudiar sistemas formados por partículas diferentes. A este tipo pertenecen toda clase de mezclas de varias substancias; si de una de las substancias de la mezcla hay una cantidad considerablemente mayor que de las otras, dicha mezcla se llama *disolución* de estas substancias en la que predomina (el disolvente).

Se suele llamar número de *componentes independientes* del sistema el número de substancias cuyas cantidades, en el estado de equilibrio completo, se pueden fijar arbitrariamente. Todas las magnitudes termodinámicas del sistema en completo equilibrio quedan determinadas, por ejemplo, por los valores de la temperatura y de la presión y por los números de partículas de las componentes independientes. El número de componentes independientes puede no coincidir con el número total de diferentes substancias en el sistema si entre éstas puede tener lugar una reacción química; si dicho sistema se encuentra en equilibrio incompleto, para determinar sus magnitudes termodinámicas es necesario, en general, dar las cantidades de todas las substancias que intervienen en el mismo.

Es fácil generalizar los resultados del § 24 a cuerpos constituidos por substancias diferentes. En primer lugar, todas las magnitudes termodinámicas deben ser funciones homogéneas de primer grado respecto de todas las variables aditivas — números de partículas diferentes y volumen.

Además, en las fórmulas (24.5), (24.7-9) hay que escribir ahora en vez del término $\mu\, dN$ la suma $\sum_i \mu_i\, dN_i$, donde N_i es el número de partículas de i-ésima especie y las magnitudes μ_i reciben el nombre de potenciales químicos de las correspondientes substancias. De acuerdo con esto, en las fórmulas (24.6) y (24.10) es necesario escribir los índices i en el potencial químico y en el número de partículas. Para hallar el potencial químico de una cualquiera de las substancias que entran en la composición de la mezcla, hay que derivar una de las magnitudes E, F, Φ, W respecto del

www.FreeLibros.me

correspondiente número de partículas. En particular,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial N_i}\right)_{P,T}. \tag{86.1}$$

Los potenciales químicos se expresan aquí en función de la presión, de la temperatura y de las *concentraciones*, es decir, de las razones de los números de partículas de las diferentes substancias. Estos últimos pueden figurar en μ_i solamente en forma de razones, ya que, siendo Φ una función homogénea de primer grado de las N_i, los potenciales químicos deben ser funciones homogéneas de grado cero respecto de estas variables.

Del hecho de que Φ es función homogénea de primer grado respecto de N_i, se sigue, de acuerdo con el teorema de Euler,

$$\Phi = \sum_i N_i \frac{\partial \Phi}{\partial N_i} = \sum_i \mu_i N_i \tag{86.2}$$

lo que constituye una generalización de la fórmula $\Phi = N\mu$.

Para el potencial Ω tendremos ahora

$$\Omega = F - \Sigma \mu_i N_i$$

y de aquí se sigue de nuevo la fórmula $\Omega = -PV$. Esta última deja de ser aplicable tan sólo para los cuerpos que se encuentran en un campo exterior, cuando es diferente la presión en las diferentes partes del cuerpo.

También los resultados del § 25 se generalizan sin más: las condiciones de equilibrio del sistema en un campo exterior exigen que sea constante en todo el sistema, no sólo la temperatura, sino también los potenciales químicos de cada una de las componentes:

$$\mu_i = \text{const.} \tag{86.3}$$

Finalmente, la distribución de Gibbs para los sistemas constituidos por partículas diferentes toma la forma

$$w_{nN_1N_2\ldots} = \exp\left\{\frac{\Omega + \Sigma \mu_i N_i - E_{nN_1N_2\ldots}}{T}\right\}, \tag{86.4}$$

que es la generalización natural de la fórmula (35.2).

§ 87. **Regla de las fases**

Consideremos ahora un sistema constituido por substancias diferentes y for-

www.FreeLibros.me

mado por el conjunto de un cierto número de fases (r) en contacto entre sí (se supone que cada fase contiene, en general, todas las substancias).

Sea n el número de componentes independientes en el sistema. Entonces cada fase se caracteriza por la presión, la temperatura y los n potenciales químicos. Por lo dicho en el § 81, sabemos ya que la condición de equilibrio de las fases constituidas por partículas idénticas es la igualdad de las temperaturas, de las presiones y de los potenciales químicos. Es evidente que en el caso general de varias componentes, la condición de equilibrio de las fases será la de igualdad de sus temperaturas, de sus presiones y de cada uno de sus potenciales químicos. Sean P y T la temperatura y la presión comunes a todas las fases; para distinguir los potenciales químicos relativos a las diferentes fases y componentes, les atribuiremos dos índices, de los cuales los superiores (cifras romanas) designarán la fase, y los inferiores (cifras arábigas), la componente. Las condiciones de equilibrio de las fases se pueden escribir entonces en la forma

$$\left.\begin{aligned} &\mu_1^{\mathrm{I}} = \mu_1^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_1^{r}, \\ &\mu_2^{\mathrm{I}} = \mu_2^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_2^{r}, \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ &\mu_n^{\mathrm{I}} = \mu_n^{\mathrm{II}} = \ldots = \mu_n^{r}. \end{aligned}\right\} \tag{87.1}$$

Cada uno de estos potenciales es función de $n+1$ variables independientes: P, T y de las $n-1$ concentraciones de las diferentes componentes en la fase dada (en cada fase se tienen n números independientes de partículas de especies distintas, entre los que pueden haber $n-1$ razones independientes).

Las condiciones (87.1) representa un sistema de $n(r-1)$ ecuaciones. El número de incógnitas en ellas es igual a $2+r(n-1)$. Para que estas ecuaciones tengan solución, es necesario que su número sea en cualquier caso no mayor que el número de incógnitas, es decir, $n(r-1) \leqslant 2+r(n-1)$, de donde

$$r \leqslant n+2. \tag{87.2}$$

Con otras palabras, en un sistema constituido por n componentes independientes, pueden encontrarse simultáneamente en equilibrio no más de $n+2$ fases. Esta es la llamada *regla de las fases de Gibbs*. En el § 81 encontramos un caso particular de esta regla: cuando hay una sola componente, el número de fases que pueden existir a la vez, en contacto unas con otras, no puede ser mayor que tres.

Si el número r de fases es menor que $n+2$, en las ecuaciones (87.1) $n+2-r$ variables pueden, evidentemente, tener valores arbitrarios. Con otras palabras, es posible cambiar arbitrariamente $n+2-r$ variables cualesquiera sin perturbar el equilibrio; con esto, claro está, las otras variables variarán de manera bien determinada. El número de variables cuyos valores se pueden cambiar arbitrariamente sin perturbar el equilibrio se llama *grados de libertad termodinámicos* del sistema.

www.FreeLibros.me

Si lo designamos por la letra f, la regla de las fases se puede escribir en la forma

$$f = n+2-r \ , \tag{87.3}$$

donde f no puede ser, por supuesto, menor que cero. Si el número de fases es igual a su valor máximo posible $n+2$, resulta $f = 0$, esto es, en las ecuaciones (87.1) están determinadas todas las variables y es imposible modificar ni una sola de ellas sin perturbar el equilibrio y sin que desaparezca una de las fases.

§ 88. **Disoluciones diluidas**

Pasemos ahora (§§ 88-93) al estudio de las propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas, es decir, de aquellas disoluciones en las que el número de moléculas de las substancias disueltas (solutos) es considerablemente menor que el número de moléculas del disolvente. Consideremos primero el caso de una disolución con una sola substancia disuelta; la generalización al caso de una disolución con varios solutos se puede efectuar de manera inmediata.

Sea N el número de moléculas del disolvente en la disolución y n el número de moléculas de la substancia disuelta. Llamaremos concentración de la disolución a la razón $n/N = c$; de acuerdo con la hipótesis hecha, se tiene $c \ll 1$.

Hallemos la expresión del potencial termodinámico de la disolución. Sea $\Phi_0(T, P, N)$ el potencial termodinámico del disolvente puro (en el que nada se ha disuelto). De acuerdo con la fórmula $\Phi = N\mu$ (válida para substancias puras), aquél se puede escribir en la forma $\Phi_0 = N\mu_0(P, T)$, donde $\mu_0(P, T)$ es el potencial químico del disolvente puro. Designemos por $\alpha = \alpha(P, T, N)$ la pequeña variación que experimentaría el potencial termodinámico al introducir en el disolvente una sola molécula del soluto. En virtud de la hipótesis de que la disolución es diluida, las moléculas de la substancia disuelta se encuentran en ella a distancias relativamente grandes unas de otras, por lo que su interacción es débil. Despreciando esta interacción, cabe afirmar que la variación del potencial químico al introducir en el disolvente n moléculas del soluto es igual a $n\alpha$. Sin embargo, en la expresión $\Phi_0 + n\alpha$ que así se obtiene no se ha tenido todavía en cuenta de manera adecuada la identidad de todas las moléculas de la substancia disuelta. Ésta, en efecto, es la expresión que se obtendría según la fórmula (31.5) si al calcular la integral estadística todas las partículas del soluto se consideran distintas entre sí. Conforme sabemos [cf. (31.7)], la integral estadística calculada de esta manera* debe dividirse todavía, en realidad, por $n!$.

Esto conduce a que en la energía libre, y por ello también en el potencial Φ, aparezca un término adicional $T \ln n!$ De esta manera,

* Despreciamos aquí los efectos cuánticos, lo que es siempre lícito para una disolución diluida — al igual que para un gas suficientemente enrarecido.

www.FreeLibros.me

$$\Phi = N\mu_0(P, T)+n\alpha(P, T, N)+T \ln n!.$$

Ahora bien, dado que n es de suyo un número muy grande, aunque a la vez pequeño comparado con N, en el último término se puede reemplazar : $\ln n! = n \ln(n/e)$.

Entonces $$\Phi = N\mu_0+n\left(\alpha+T \ln\frac{n}{e}\right) = N\mu_0+nT \ln\left(\frac{n}{e}e^{\alpha/T}\right).$$

Tengamos ahora en cuenta el hecho de que Φ debe ser una función homogénea de primer grado respecto de n y N. Para ello, evidentemente, es necesario que la función que sigue al símbolo de logaritmo sea de orden cero respecto de n y N, para lo cual $e^{\alpha/T}$ debe ser inversamente proporcional a N, es decir, debe ser de la forma $f(P, T)/N$. Así, pues,

$$\Phi = N\mu_0+nT \ln\left[\frac{n}{eN}f(P, T)\right].$$

Introduciendo una nueva función de P y T: $\psi(P, T) = T \ln f(P, T)$, para el potencial termodinámico de la disolución, encontramos finalmente la expresión

$$\Phi = N\mu_0(P, T)+nT \ln\frac{n}{eN}+n\psi(P, T). \tag{88.1}$$

La hipótesis que hicimos al principio de este párrafo acerca de la adición de un término de la forma $n\alpha$ al potencial del disolvente puro, en esencia no es sino la del desarrollo en serie de potencias de n limitado a los primeros términos. El término de orden siguiente respecto de n en Φ tiene la forma $n^2f_1(P, T, N)$, pero, dado que Φ debe ser una función homogénea de N y n, $f_1(P, T, N)$ ha de ser inversamente proporcional a N, es decir, $f_1(P, T, N) = \beta(P, T)/2N$, donde β es una función sólo de P y T. De esta manera, y con una aproximación que incluye los términos de segundo orden, el potencial termodinámico de una disolución diluida tiene la forma

$$\Phi = N\mu_0(P, T)+nT \ln\frac{n}{eN}+n\psi(P, T)+\frac{n^2}{2N}\beta(P, T). \tag{88.2}$$

En el caso de una disolución diluida de varias substancias, el potencial termodinámico tiene, evidentemente, en vez de (88.1), la forma

$$\Phi = N\mu_0+\sum_i n_iT \ln\frac{n_i}{eN}+\sum_i n_i\psi_i, \tag{88.3}$$

www.FreeLibros.me

donde n_i son los números de moléculas de las diferentes substancias disueltas, y $\psi_i(P, T)$, funciones diferentes. Análogamente se generaliza también la expresión (88.2), que pasa a ser

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_i n_i T \ln \frac{n_i}{eN} + \sum_i n_i \psi_i + \sum_{i,k} \frac{n_i n_k}{2N} \beta_{ik}. \tag{88.4}$$

A partir de la expresión (88.1) es fácil hallar los potenciales químicos del disolvente (μ) y del soluto (μ') en la disolución: el primero de ellos es igual a

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - T\frac{n}{N} = \mu_0 - Tc, \tag{88.5}$$

y el segundo es

$$\mu' = \frac{\partial \Phi}{\partial n} = T \ln \frac{n}{N} + \psi = T \ln c + \psi. \tag{88.6}$$

§ 89. Presión osmótica

En este párrafo y en los siguientes consideraremos algunas propiedades de las disoluciones, suponiendo como antes que la disolución es diluida y, por ello, utilizaremos las fórmulas del párrafo que precede.

Supongamos que dos disoluciones de una misma substancia en el mismo disolvente, pero que poseen diferentes concentraciones c_1 y c_2, están separadas entre sí por un tabique a través del cual pueden pasar las moléculas del disolvente, pero no las del soluto (tabique semipermeable). Las presiones a uno y otro lado del tabique serán entonces distintas (los razonamientos del § 12, acerca de la igualdad de las presiones son aquí inaplicables debido a la existencia del tabique semipermeable). La diferencia de estas presiones se llama *presión osmótica*.

La condición de equilibrio entre ambas soluciones será (además de la igualdad de sus temperaturas) la igualdad de los potenciales químicos del disolvente en ellas. Con esto, los potenciales químicos del soluto no tienen por qué ser iguales, ya que, como consecuencia del carácter semipermeable del tabique, el equilibrio puede tener lugar tan sólo con relación al disolvente. Designando las presiones de ambas disoluciones por P_1 y P_2 y utilizando la expresión (88.5), obtenemos la condición de equilibrio en la forma

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \tag{89.1}$$

La diferencia de presiones $P_1 - P_2 = \Delta P$ (es decir, la presión osmótica) es re-

www.FreeLibros.me

lativamente pequeña para disoluciones diluidas. Por ello, cabe desarrollar $\mu_0(P_2, T)$ en serie de potencias de ΔP y conservar solamente los dos primeros términos:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Substituyendo este resultado en (89.1), encontraremos:

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1)T.$$

Pero $\partial \mu_0 / \partial P$ no es sino el volumen molecular v del disolvente puro. De esta manera,

$$\Delta P = (c_2 - c_1)\frac{T}{v}. \tag{89.2}$$

En particular, si a un lado del tabique se encuentra disolvente puro ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), la presión osmótica será

$$\Delta P = \frac{cT}{v} = \frac{nT}{V} \tag{89.3}$$

donde n es el número de moléculas de substancia disuelta en el volumen V del disolvente (debido a que la solución es diluida, V es igual, con gran aproximación, al volumen total de la disolución). La fórmula (89.3) se llama fórmula de van't Hoff. Hay que hacer observar que esta fórmula es aplicable a las disoluciones diluidas con independencia de cuál sea la especie concreta de las substancias (tanto del disolvente como del soluto), y también su analogía con la ecuación de estado de un gas perfecto. En vez de la presión del gas, aparece aquí la presión osmótica, en vez del volumen del gas, el volumen de la solución, y en vez del número de partículas del gas, el número de moléculas de la substancia disuelta.

La generalización de las fórmulas (89.2) y (89.3) al caso de disoluciones de varias substancias, es obvia: la presión osmótica es igual en este caso a la suma de las presiones osmóticas de cada una de las substancias disueltas, es decir, de las presiones que existirían si se disolvieran por separado cada una de las substancias.

§ 90. Contacto de fases del disolvente

En este párrafo estudiaremos el equilibrio de dos fases del disolvente en contacto, en cada una de las cuales se encuentra disuelta una cierta cantidad de una misma substancia. Las condiciones de equilibrio son (junto a la igualdad de las presiones y de las temperaturas) las igualdades de los potenciales químicos del disolvente y

www.FreeLibros.me

del soluto en ambas fases. Utilizaremos aquí la primera de ellas y la escribiremos en la forma

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P, T)-c_{\mathrm{I}}T = \mu_0^{\mathrm{II}}(P, T)-c_{\mathrm{II}}T, \tag{90.1}$$

donde c_{I} y c_{II} son las concentraciones, y $\mu_0{}^{\mathrm{I}}$ y $\mu_0{}^{\mathrm{II}}$ los potenciales químicos de ambas fases del disolvente puro.

Hay que hacer notar que el sistema que ahora consideramos, constituido por dos componentes y que tiene dos fases, posee dos grados de libertad termodinámicos. Por ello, de las cuatro magnitudes P, T, c_{I}, c_{II} sólo dos se pueden elegir arbitrariamente; si elegimos, por ejemplo, P o T y una de las concentraciones, la otra concentración quedará con ello determinada.

Si ambas fases del solvente no contuviesen el soluto, la condición de equilibrio sería

$$\mu_0^{\mathrm{I}}(P_0, T_0) = \mu_0^{\mathrm{II}}(P_0, T_0) \tag{90.2}$$

(designamos por T_0 y P_0 la temperatura y la presión de una y otra fases en estas condiciones).

Así, pues, mientras que en el equilibrio de las fases del disolvente puro, la dependencia entre la presión y la temperatura viene determinada por la ecuación (90.2), después de disolver en estas fases una substancia cualquiera esta misma dependencia se determina por la ecuación (90.1). Para disoluciones diluidas, ambas curvas son próximas entre sí.

Desarrollemos ahora en la igualdad (90.1) $\mu_0{}^{\mathrm{I}}(P, T)$ y $\mu_0{}^{\mathrm{II}}(P, T)$ en potencias de $P - P_0 = \Delta P$ y de $T - T_0 = \Delta T$, donde P_0 y T_0 son la presión y la temperatura en un punto de la curva de equilibrio de las fases del disolvente puro próximo al punto dado, P, T, sobre la curva de equilibrio de las fases de la disolución. Conservando en el desarrollo solamente los términos de primer orden respecto de ΔP y ΔT y teniendo en cuenta (90.2), de (90.1) se sigue:

$$\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{I}}}{\partial P}\Delta P-c_{\mathrm{I}}T = \frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial T}\Delta T+\frac{\partial\mu_0^{\mathrm{II}}}{\partial P}\Delta P-c_{\mathrm{II}}T.$$

Pero $-\partial\mu_0/\partial T$ y $\partial\mu_0/\partial P$ son precisamente la entropía s y el volumen v del disolvente puro (referidos a una molécula). Atribuyéndoles también un índice que indique la fase, se encuentra:

$$-(s_{\mathrm{I}}-s_{\mathrm{II}})\Delta T+(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})\Delta P = (c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})T \tag{90.3}$$

De acuerdo con la fórmula (81.5) tenemos: $(s_{\mathrm{II}} - s_{\mathrm{I}})T = q$, donde q es el calor de transición del disolvente de la primera fase a la segunda. Por lo tanto, (90.3) se puede escribir también en la forma

www.FreeLibros.me

$$\frac{q}{T}\Delta T+(v_{\mathrm{I}}-v_{\mathrm{II}})\Delta P=(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})T. \tag{90.4}$$

Distingamos dos casos particulares de esta fórmula. Elijamos primero el punto P_0, T_0 de forma que $P_0 = P$. Entonces ΔT será la distancia, sobre el eje de abcisas, entre ambas curvas para una misma ordenada. Con otras palabras, ΔT representará la variación de la temperatura de transición entre las dos fases debida a la disolución, es decir, la diferencia entre la temperatura T de esta transición (para la presión P), cuando ambas fases son disoluciones, y la temperatura T_0 de la transición (a la misma presión) para el disolvente puro. Dado que con esto $\Delta P = 0$, de (90.4) deducimos:

$$\Delta T=\frac{T^2(c_{\mathrm{I}}-c_{\mathrm{II}})}{q}. \tag{90.5}$$

Si una de las fases (digamos, la primera) es disolvente puro ($c_{\mathrm{II}} = 0$, $c_{\mathrm{I}} = c$), será

$$\Delta T=\frac{T^2c}{q}. \tag{90.6}$$

Esta fórmula determina, en particular, la variación de la temperatura de congelación de una disolución respecto de la del solvente puro si el soluto no es soluble en la fase sólida; las dos fases son ahora la disolución líquida y el disolvente sólido, y ΔT es la diferencia entre la temperatura de congelación del disolvente de la disolución y la temperatura de congelación del disolvente puro. En la congelación se cede calor, es decir, q es negativo. Por ello, también $\Delta T < 0$, es decir, si se congela disolvente puro, la disolución hace que disminuya la temperatura de congelación.

La relación (90.6) determina también la variación de la temperatura de ebullición en la disolución si la substancia disuelta no es volátil: las dos fases son entonces la solución líquida y el vapor de disolvente. ΔT es ahora la diferencia entre la temperatura de ebullición del disolvente en la disolución y la temperatura de ebullición del disolvente puro. Dado que en la ebullición se absorbe calor, es $q > 0$ y, por consiguiente, también $\Delta T > 0$, es decir, la temperatura de ebullición aumenta al disolver.

Todas estas consecuencias de la fórmula (90.6) están completamente de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Supongamos, por ejemplo, que una disolución líquida se encuentra en equilibrio con el disolvente sólido. Si se aumenta la concentración de la solución, según el principio de Le Chatelier la temperatura de congelación debe disminuir de forma que parte del disolvente sólido pase a la disolución y disminuya la concentración. Todo ocurre como si el sistema se opusiera a que se le aparte de su estado de equilibrio. Análogamente, si se aumenta la concentración de una disolución líquida que se encuentra en equilibrio con el vapor del disolvente, la temperatura de ebullición debe aumentar de manera que parte del vapor se condense en la disolución y la concentración disminuya.

www.FreeLibros.me

Consideremos ahora otro caso particular de la fórmula (90.4), elijiendo el punto P_0, T_0 tal que $T = T_0$. Entonces ΔP será la distancia entre ambas curvas para una misma abcisa, es decir, la diferencia entre la presión en el equilibrio de dos fases de las disoluciones y la correspondiente a dos fases del disolvente puro (para una misma temperatura). Ahora es $\Delta T = 0$, y de (90.4) deducimos:

$$\Delta P = \frac{T(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})}{v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}}} \tag{90.7}$$

Observemos que la razón

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{q}{T(v_{\mathrm{I}} - v_{\mathrm{II}})}$$

se encuentra de acuerdo con la fórmula de Clapeyron-Clausius (aplicable al disolvente puro), como debía ser teniendo en cuenta que ΔP y ΔT son relativamente pequeños.

Apliquemos la fórmula (90.7) al equilibrio entre una fase líquida y una fase gaseosa. En este caso el volumen de una de las fases (el líquido) se puede despreciar comparado con el volumen de la otra, y (90.7) se transforma en

$$\Delta P = \frac{T(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}})}{v}. \tag{90.8}$$

donde v es el volumen molecular de la fase gaseosa (la primera). Observando que $Pv = T$ y substituyendo, con la misma aproximación, $P \approx P_0$ (P_0 es la presión de vapor saturado sobre el disolvente puro), se puede escribir esta fórmula en la forma

$$\Delta P = P_0(c_{\mathrm{I}} - c_{\mathrm{II}}). \tag{90.9}$$

Si la fase gaseosa representa el vapor del disolvente puro ($c_{\mathrm{I}} = 0$, $c_{\mathrm{II}} = c$), (90.9) toma la forma

$$\frac{\Delta P}{P_0} = -c, \tag{90.10}$$

donde c es la concentración de la disolución. Esta fórmula determina la diferencia entre las presiones de vapor saturado del disolvente sobre la disolución (P) y sobre el disolvente puro (P_0). La disminución relativa de la presión de vapor saturado debida a la solución es igual a la concentración de la disolución (ley de Raoul) *.

* No se olvide que por c entendemos la concentración molecular (razón de los números de moléculas n/N).

www.FreeLibros.me

§ 91. Equilibrio respecto de la substancia disuelta

Consideremos ahora un sistema constituido por dos disoluciones, en contacto, de una misma substancia en distintos disolventes (por ejemplo, en dos líquidos no miscibles). Sus concentraciones las designaremos por las letras c_1 y c_2.

La condición de equilibrio de este sistema es la de igualdad de los potenciales químicos de la substancia disuelta en ambas soluciones. Mediante (88.6), esta condición se puede escribir en la forma

$$T \ln c_1 + \psi_1(p, T) = T \ln c_2 + \psi_2(p, T).$$

Las funciones ψ_1 y ψ_2 para los dos disolventes son diferentes, claro está. De aquí se sigue:

$$\frac{c_1}{c_2} = e^{(\psi_2 - \psi_1)/T}. \tag{91.1}$$

El segundo miembro de esta igualdad es sólo función de P y de T. Así, pues, la substancia disuelta se distribuye entre los dos disolventes de tal manera que la razón de las concentraciones sea (para una presión y una temperatura dadas) siempre la misma, independientemente de la cantidad total de substancia disuelta y de disolventes *(ley de reparto)*. Esta misma ley vale también, evidentemente, para la disolución de una misma substancia en dos fases en contacto de un mismo disolvente.

Pasemos al caso del equilibrio entre un gas (que supondremos perfecto) y su disolución en un disolvente condensado. La condición de equilibrio, es decir, la igualdad de los potenciales químicos del gas puro y del disuelto, se escribirá [mediante (42.6) y (88.6)] en la forma

$$T \ln c + \psi(P, T) = T \ln P + \chi(T).$$

de donde:

$$c = Pe^{(\chi - \psi)/T}. \tag{91.2}$$

La función $\psi(P, T)$ caracteriza las propiedades de la disolución líquida (o sólida); sin embargo, para pequeñas presiones las propiedades de un líquido dependen muy poco de la presión. Por ello, también carece de importancia la dependencia de $\psi(P, T)$ respecto de la presión y podemos suponer que el coeficiente de P en (91.2) es una constante independiente de la presión:

$$c = P. \text{ const.} \tag{91.3}$$

De esta manera, cuando un gas se disuelve, la concentración de la disolución (di-

www.FreeLibros.me

luida) es proporcional a la presión del gas *(ley de Henry)* *.

PROBLEMA

Hallar la variación de la concentración con la altura para una disolución que se encuentra en el campo de la gravedad.

Solución. Apliquemos la condición de equilibrio (86.3) en un campo exterior, escribiéndola para el soluto en la forma: $T \ln c + \psi(P, T) + mgz = \text{const}$, ya que la energía potencial de una molécula del soluto en el campo gravitatorio es mgz (z es la altura, m es la masa de la molécula). Derivemos esta igualdad respecto de la altura, teniendo presente que la temperatura es constante (esta es una de las condiciones de equilibrio):

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg + \frac{\partial\psi}{\partial P}\frac{dP}{dz} = 0.$$

Dado que el volumen de la disolución es $\partial\Phi/\partial P = N\partial\mu_0/\partial P + n\partial\psi/\partial P$ (substituyendo para Φ la expresión (88.1)), la magnitud $\partial\psi/\partial P$ se puede llamar volumen v' « correspondiente » a una molécula de la substancia disuelta. Por ello

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg + v'\frac{dP}{dz} = 0.$$

Para hallar la dependencia de P respecto de z, utilizaremos la condición de equilibrio para el disolvente **:

$$v\frac{dP}{dz} + mg = 0$$

donde $v = \partial\mu_0/\partial P$ es el volumen molecular y M es la masa de una molécula de disolvente. Substituyendo dP/dz en la condición anterior, encontraremos:

$$\frac{T}{c}\frac{dc}{dz} + mg - Mg\frac{v'}{v} = 0.$$

Si la disolución se puede considerar incompresible, es decir, v y v' constantes, de aquí se sigue la fórmula

$$c = c_0 e^{(-gz/T)(m - v'M/v)}$$

(c_0 es la concentración de la disolución para $z = 0$), es decir, la fórmula barométrica habitual corregida de acuerdo con la ley de Arquímedes.

---

* Suponemos que las moléculas del gas pasan a la disolución sin cambiar de forma. Si, al disolverse, las moléculas se descomponen (por ejemplo, en la disolución del hidrógeno H_2 en algunos metales), resulta ser otra la dependencia de la concentración respecto de la presión (véase problema 2 del § 104).

** En esta condición, el término que contiene la concentración ($-T\,dc/dz$) es pequeño y podemos prescindir de él (en la condición para el soluto, contenía c en el denominador y, por consiguiente, no lo era).

www.FreeLibros.me

§ 92. Desprendimiento de calor y variación de volumen en la disolución

El proceso de disolución va acompañado de desprendimiento o de absorción de calor; nos ocuparemos ahora del cálculo de este efecto calorífico. Determinemos antes el trabajo máximo que se puede realizar a expensas del proceso de disolución.

Supondremos que dicho proceso tiene lugar a temperatura y a volumen constantes. En tal caso, el trabajo máximo se determina por la variación del potencial termodinámico. Calculémoslo para un proceso en el que en la disolución de concentración c se disuelve todavía un pequeño número δn de moléculas del soluto. La variación $\delta\Phi$ del potencial termodinámico total de todo el sistema es igual a la suma de las variaciones del potencial de la disolución y del soluto puro. Dado que a la disolución se añaden δn moléculas de la substancia que se disuelve, la variación de su potencial termodinámico es

$$\delta\Phi_{\text{dis}} = \frac{\partial\Phi_{\text{dis}}}{\partial n}\delta n = \mu'\delta n,$$

donde μ' es el potencial químico del soluto en la disolución. La variación del potencial Φ_0' del soluto puro es igual a

$$\delta\Phi_0' = -\frac{\partial\Phi_0'}{\partial n}\delta n = -\mu_0'\delta n,$$

ya que el número de sus moléculas disminuye en δn (μ_0' es el potencial químico del soluto puro). Por consiguiente, la variación total del potencial termodinámico en el proceso considerado es igual a

$$\delta\Phi = \delta n(\mu' - \mu_0'). \tag{92.1}$$

Falta ahora substituir aquí μ' por su valor (88.6):

$$\delta\Phi = -\delta n(\mu_0' - \psi - T\ln c)$$

o bien

$$\delta\Phi = -T\delta n\ln\frac{c_0(P,T)}{c}, \tag{92.2}$$

donde la magnitud

$$c_0(P,T) = e^{(\mu_0'-\psi)/T} \tag{92.3}$$

es la solubilidad, es decir, la concentración de la disolución saturada (disolución que se encuentra en equilibrio con la substancia pura que se disuelve). Esto se sigue

www.FreeLibros.me

inmediatamente del hecho de que, en el equilibrio, Φ debe presentar un mínimo, es decir, debe ser $\delta\Phi = 0$. La fórmula (92.3) se puede obtener también directamente a partir de la condición de equilibrio de la disolución con el soluto puro, es decir, de la igualdad de los potenciales químicos del soluto, como substancia pura y en la disolución.

Hay que hacer observar que c_0 puede identificarse con la concentración de la disolución saturada tan sólo en el caso en que c_0 sea pequeña, ya que todas las fórmulas de los últimos párrafos son aplicables solamente para bajas concentraciones.

La expresión obtenida determina el trabajo buscado: la magnitud $|\delta\Phi|$ es el trabajo máximo que se puede efectuar a expensas de la disolución de δn moléculas; esta misma cantidad es el trabajo mínimo que es necesario gastar para separar δn moléculas de soluto de una disolución de concentración c.

Ahora no presenta ya dificultad calcular la absorción de calor δQ_p que acompaña al proceso de disolución a presión constante (si $\delta Q_p < 0$, ello significa que se desprende calor). La cantidad de calor que se absorbe en un proceso que tiene lugar a presión constante es igual a la variación de la entalpía (§ 14). Dado que, por otra parte,

$$W = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P,$$

tenemos *:

$$\delta Q_P = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta\Phi}{T}\right)_P. \tag{92.4}$$

Substituyendo en esta fórmula la expresión (92.2), hallamos la cantidad de calor buscada:

$$\delta Q_P = T^2\delta n\frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{92.5}$$

De esta manera, el efecto térmico debido a la disolución está ligado con la dependencia de la solubilidad con relación a la temperatura. Vemos que δQ_p es simplemente proporcional a δn; por ello, esta fórmula es aplicable también a la disolución de una cantidad cualquiera finita de substancia (con tal que, por supuesto, la disolución

* La fórmula análoga para la cantidad de calor asociada a un proceso que ocurre a volumen constante es:

$$\delta Q_V = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta F}{T}\right)_V \tag{92.4 a}$$

www.FreeLibros.me

siga siendo diluida). La cantidad de calor que se absorbe en la disolución de n moléculas es igual a

$$Q_P = T^2 n \frac{\partial \ln c_0}{\partial T}. \tag{92.6}$$

Determinemos también la variación del volumen en la disolución, es decir, la diferencia entre el volumen de la disolución y la suma de los volúmenes del soluto puro y del disolvente en el que se disuelve. Calculemos esta variación δv para la disolución de δn moléculas. El volumen es la derivada del potencial termodinámico respecto de la presión. Por lo tanto, la variación del volumen es igual a la derivada respecto de la presión de la variación del potencial termodinámico en el proceso dado, es decir,

$$\delta V = \frac{\partial}{\partial P} \delta \Phi. \tag{92.7}$$

Substituyendo $\delta\Phi$ por (92.2), encontraremos:

$$\delta V = -T \delta n \frac{\partial}{\partial P} \log c_0. \tag{92.8}$$

Para terminar, observemos que la fórmula (92.6) está de acuerdo con el principio de Le Chatelier. Supongamos, por ejemplo, que Q_p es negativo, es decir, que en la disolución se cede calor. Consideremos la disolución saturada; si la enfriamos, según el principio de Le Chatelier la solubilidad debe crecer, de tal manera que prosiga la disolución. Con esto se desprende calor, es decir, todo ocurre como si el sistema se opusiera a que se le separe de su equilibrio por enfriamiento. Lo mismo se sigue también de (92.6), ya que en el presente caso $\partial c_0/\partial T$ es negativa. Consideraciones análogas prueban que también las fórmulas (92.8) están de acuerdo con el principio de Le Chatelier.

Problemas

1. Hallar el trabajo máximo que se puede realizar mediante la formación de una disolución saturada.

Solución. Antes de la disolución, el potencial termodinámico del disolvente puro era $N\mu_0$, y la del soluto puro $n\mu_0'$. El potencial de todo el sistema era $\Phi_1 = N\mu_0 + n\mu_0'$. Después de la disolución, el potencial termodinámico es $\Phi_2 = N\mu_0 + nT \ln (n/eN) + n\psi$. El trabajo máximo

$$R_{\max} = \Phi_1 - \Phi_2 = -nT \ln \frac{n}{eN} + n(\mu_0' - \psi) = nT \ln \frac{ec_0}{c}.$$

(esta cantidad se puede obtener también integrando la expresión (92.2)). Si se forma la solución saturada, es decir, $c = c_0$ y $n = Nc = Nc_0$, se tendrá

$$R_{\max} = nT = Nc_0 T.$$

www.FreeLibros.me

2. Hallar el trabajo mínimo que es necesario realizar para, separando de una disolución de concentración c_1 una parte del disolvente, llevar la concentración al valor c_2.

Solución. Antes de la separación, el potencial termodinámico de la solución era

$$\Phi_1 = N\mu_0 + Nc_1 T \ln (c_1/e) + Nc_1 \psi$$

(el número de moléculas de substancia disuelta era Nc_1; N es el número inicial de moléculas de disolvente). Para aumentar la concentración de la disolución hasta el valor c_2, hay que separar de ella $N(1 - (c_1/c_2))$ moléculas de disolvente. La suma de los potenciales termodinámicos de la disolución que queda y del disolvente separado da $\Phi_2 = N\mu_0 + Nc_1 T \ln (c_2/e) + Nc_1\psi$. El trabajo mínimo es

$$R_{\min} = \Phi_2 - \Phi_1 = Nc_1 T \ln (c_2/c_1).$$

§ 93. Influencia mutua de los solutos

Consideremos una disolución diluida de dos substancias distintas en el mismo disolvente. Si cada una de estas substancias se disolviera por separado, sus solubilidades (concentraciones de sus disoluciones saturadas) serían c_{01} y c_{02}*; sean $c'_{01} = c_{01} + \delta c_{01}$ y $c'_{02} = c_{02} + \delta c_{02}$ las solubilidades de estas substancias en presencia una de otra. Determinemos la relación entre δc_{01} y δc_{02}.

Para resolver esta cuestión hay que tener en cuenta también, evidentemente, los términos que en el potencial termodinámico contienen a la vez las concentraciones de ambas substancias disueltas. Los términos de este tipo se encuentran entre los de segundo orden. Con una aproximación de segundo orden, el potencial termodinámico de la disolución de las dos substancias es, según (88.4), igual a

$$\Phi = N\mu_0 + n_1 T \ln \frac{n_1}{eN} + n_2 T \ln \frac{n_2}{eN} + n_1\psi_1 + n_2\psi_2 + \frac{n_1^2}{N}\frac{\beta_{11}}{2} + \frac{n_2^2}{N}\frac{\beta_{22}}{2} + \frac{n_1 n_2}{N}\beta_{12}.$$

Los potenciales químicos de los dos solutos en la disolución son:

$$\left.\begin{aligned} \mu_1' &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11} + c_2\beta_{12}, \\ \mu_2' &= \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} = T \ln c_2 + \psi_2 + c_1\beta_{12} + c_2\beta_{22}. \end{aligned}\right\} \qquad (93.1)$$

($c_1 = n_1/N$, $c_2 = n_2/N$). Sean μ'_{01} y μ'_{02} los potenciales químicos de los solutos puros. Las solubilidades c_{01} y c_{02} se determinan a partir de la condición de equilibrio de

* Se supone, evidentemente, que la solución saturada es con todo tan diluida que son aplicables todas nuestras fórmulas.

www.FreeLibros.me

cada una de las substancias puras con la misma substancia en disolución, es decir,

$$\begin{aligned} \mu_{01}' &= T \ln c_{01} + \psi_1 + c_1\beta_{11}, \\ \mu_{02}' &= T \ln c_{02} + \psi_2 + c_2\beta_{22}. \end{aligned} \tag{93.2}$$

En cambio, las solubilidades c'_{01} y c'_{02} se determinan a partir de las condiciones de equilibrio:

$$\begin{aligned} \mu_{01}' &= T \ln c_{01}' + \psi_1 + c_1\beta_{11} + c_2\beta_{12}, \\ \mu_{02}' &= T \ln c_{02}' + \psi_2 + c_2\beta_{22} + c_1\beta_{12}. \end{aligned} \tag{93.3}$$

Restando miembro a miembro (93.2) de (93.3) y teniendo en cuenta que las variaciones de solubilidad son pequeñas ($\delta c_{01} \ll c_{01}$, $\delta c_{02} \ll c_{02}$), encontramos aproximadamente:

$$T\frac{\delta c_{01}}{c_{01}} = -c_{02}\beta_{12}, \qquad T\frac{\delta c_{02}}{c_{02}} = -c_{01}\beta_{12},$$

ya que $\ln c_0' - \ln c_0 \approx \delta c_0/c_0$. De aquí se deduce:

$$\delta c_{01} = \delta c_{02} \tag{93.4}$$

de decir, las variaciones de solubilidad de ambos solutos son iguales entre sí.

De manera análoga se puede determinar la variación de la presión de los vapores saturados de dos substancias disueltas en presencia una de otra. Sean P_1 y P_2 las presiones de vapor saturado de las dos substancias sobre sus respectivas disoluciones con concentraciones c_1 y c_2; sean $P'_1 = P_1 + \delta P_1$, $P'_2 = P_2 + \delta P_2$ las presiones de vapor de estas mismas dos substancias sobre la disolución de ambas juntas (con las mismas concentraciones). Los potenciales químicos de las dos substancias en el vapor son iguales a $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ y $T \ln P_2 + \chi_2(T)$. Por lo tanto, las presiones P_1 y P_2 se determinan a partir de las relaciones

$$\begin{aligned} T \ln P_1 + \chi_1(T) &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11}, \\ T \ln P_2 + \chi_2(T) &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2\beta_{22}, \end{aligned} \tag{93.5}$$

y P'_1 y P'_2 se deducen de las relaciones

$$\begin{aligned} T \ln P_1' + \chi_1 &= T \ln c_1 + \psi_1 + c_1\beta_{11} + c_2\beta_{12}, \\ T \ln P_2' + \chi_2 &= T \ln c_2 + \psi_2 + c_2\beta_{22} + c_1\beta_{12}, \end{aligned} \tag{93.6}$$

Restando (93.5) de (93.6) y suponiendo pequeñas las variaciones δP_1 y δP_2, encontraremos:

www.FreeLibros.me

$$T\frac{\delta P_1}{P_1} = c_2\beta_{12}, \qquad T\frac{\delta P_2}{P_2} = c_1\beta_{12},$$

de donde

$$\frac{\delta P_1}{\delta P_2} = \frac{P_1 c_2}{P_2 c_1} \tag{93.7}$$

Así, pues, las variaciones relativas de las presiones de vapor saturado $\delta P_1/P_1$ y $\delta P_2/P_2$ son inversamente proporcionales a las correspondientes concentraciones c_1 y c_2.

§ 94. Disoluciones de electrólitos fuertes

El método de desarrollo de las magnitudes termodinámicas en potencias de la concentración utilizado en los párrafos que preceden, es completamente inaplicable en el importante caso de las disoluciones de *electrólitos fuertes*, es decir, de substancias que, al disolverse, se disocian en iones casi por completo. La lenta disminución de las fuerzas coulombianas de interacción entre iones al aumentar la distancia, conduce a que aparezcan términos proporcionales a potencias de la concentración menores que la segunda (de hecho, de grado 3/2).

Es fácil ver que el problema de determinar las magnitudes termodinámicas de una solución diluida de un electrólito fuerte se reduce al problema estudiado en el § 75 acerca de un gas totalmente ionizado. Es posible convencerse de que así es partiendo de la fórmula estadística fundamental para la energía libre (31-5). Efectuaremos la integración de la integral estadística en dos etapas. Integraremos primero respecto de las coordenadas y los impulsos de las moléculas del disolvente. Entonces, la integral estadística toma la forma

$$\int e^{-F(p,q)/T}\, d\Gamma$$

donde la integración se extiende ahora solamente al espacio de las fases de las partículas del electrólito y $F(p, q)$ es la energía libre del disolvente con los iones « introducidos » en él, cuyas coordenadas e impulsos representan el papel de parámetros. Como es sabido por electrodinámica, la energía libre de un sistema de cargas en un medio (para un volumen y una temperatura dadas de este último) se obtiene a partir de la energía de las cargas en el espacio vacío dividiendo los productos de cada dos cargas por la constante dieléctrica del medio ε *. Por ello, esta etapa del cálculo de la energía libre de la disolución coincide con los cálculos realizados en el § 75.

* Esta afirmación supone que las distancias entre iones son grandes comparadas con las dimensiones moleculares. Pero, por lo visto en el § 75, sabemos que, en la aproximación considerada, la contribución principal a las magnitudes termodinámicas procede precisamente de tales distancias.

www.FreeLibros.me

De esta manera, la contribución buscada del electrólito fuerte a la energía libre de la disolución viene dada, según (75.12), por la expresión

$$-\frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{TV}\right)^{1/2}(\sum_a n_a z_a^2)^{3/2}$$

donde la suma se extiende a toda clase de iones en la disolución; de acuerdo con las notaciones adoptadas en este capítulo, designaremos por n_a el número total de iones de especie a (en todo el volumen de la disolución). Esta misma expresión determina la contribución al potencial termodinámico, considerado para una temperatura y una presión dadas. Introduciendo el volumen molecular de disolvente $v(P, T)$ mediante $V \cong Nv$, escribiremos el potencial termodinámico de la disolución en la forma

$$\Phi = N\mu_0 + \sum_a n_a T \ln\frac{n_a}{eN} + \sum_a n_a\psi_a - \frac{2e^3}{3\epsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{vT}\right)^{3/2}\left(\frac{\Sigma n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2} \quad (94.1)$$

Las reglas ordinarias permiten hallar, a partir de aquí, cualquier propiedad termodinámica de la disolución de un electrólito.

Así, para calcular la presión osmótica escribiremos el potencial químico del disolvente:

$$\mu = \mu_0 - \frac{T}{N}\sum_a n_a + \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2}\left(\frac{\Sigma n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2}. \quad (94.2)$$

De manera análoga a como se hizo en el § 89, se sigue de aquí la presión osmótica (en la frontera con el disolvente puro):

$$\Delta P = \frac{T}{V}\sum_a n_a - \frac{e^3}{3\epsilon^{3/2}}\left(\frac{\pi}{T}\right)^{1/2}\left(\frac{\Sigma n_a z_a^2}{V}\right)^{3/2}. \quad (94.3)$$

La entalpía de la disolución es

$$W = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T}\right)_P$$

$$= Nw_0 - T^2\sum_a n_a\frac{\partial}{\partial T}\frac{\psi_a}{T} + \frac{2e^3}{3}\left(\frac{\pi}{N}\right)^{1/2}(\sum_a n_a z_a^2)^{3/2}T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\epsilon^{3/2}T^{3/2}v^{1/2}}\right). \quad (94.4)$$

A partir de esta fórmula puede hallarse el llamado *calor de disolución* Q, que se des-

www.FreeLibros.me

prende al diluir la disolución (manteniendo constantes P y T) añadiendo una gran cantidad de disolvente (de modo que la concentración tiende a cero). Esta cantidad de calor viene dada por la variación de la entalpía en el proceso en cuestión. Los términos lineales respecto del número de partículas desaparecen, evidentemente, al efectuar la diferencia correspondiente y, según (94.4), encontramos:

$$Q = \frac{2e^3\,\pi^{1/2}}{3} N \left(\frac{\Sigma n_a z_a^2}{N}\right)^{3/2} T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{\epsilon^{3/2} T^{3/2} v^{1/2}}\right). \tag{94.5}$$

La única condición de aplicabilidad de las fórmulas obtenidas es la de que la concentración sea suficientemente pequeña. En efecto, el hecho de que el electrólito sea fuerte significa que la energía de atracción entre iones de especie distinta es siempre menor que T. De aquí se sigue que la energía de interacción será en cualquier caso pequeña comparada con T a distancias que sean grandes frente a las moleculares. Por su parte, la condición de que la disolución sea diluida ($n \ll N$) significa precisamente que la distancia media entre iones es grande comparada con las dimensiones moleculares. Por lo tanto, de esta condición se sigue automáticamente que se cumple la condición para que la interacción sea débil, condición expresada por la desigualdad

$$\frac{n}{V} \ll (\epsilon T/z^2 e^2)^3$$

[cf. (75.2)] y que se encuentra en la base de las aproximaciones adoptadas en el § 75.

PROBLEMA

Hallar la variación de la solubilidad de un electrólito fuerte (que se supone pequeña) al añadir a la disolución una determinada cantidad de otro electrólito (siendo todos los iones de éste distintos de los iones del electrólito principal).

Solución. La solubilidad (es decir, la concentración de la disolución saturada) de un electrólito fuerte se determina por la ecuación

$$\mu_{sol}(P, T) = \sum_a \nu_a \mu_a = T \sum_a \nu_a \ln (n_a/N) + \sum_a \nu_a \psi_a -$$

$$- \frac{e^3}{N\epsilon^{3/2}} \left(\frac{\pi}{vT}\right)^{1/2} \left(\sum_a \nu_a z_a^2\right)\left(\sum_b n_b z_b^2\right)^{1/2}. \tag{1}$$

Aquí μ_{sol} es el potencial químico del electrólito sólido puro y ν_a el número de iones de especie a en una molécula del mismo. Al añadir a la disolución iones extraños, los potenciales químicos de los iones propios varían debido a la variación de la suma $\Sigma n_b z_b^2$, en la que se deben incluir todos los iones presentes en la disolución. Determinando la solubilidad c_0 mediante $n_a/N = \nu_a c_0$, encontramos su cambio variando la expresión (1) para valores P y T dados:

$$\delta c_0 = \frac{\pi^{1/2} e^3 \delta\left(\sum_b n_b z_b^2\right)}{2\epsilon^{3/2} v^{1/2} T^{3/2} N^2 \sum_a \nu_a}.$$

www.FreeLibros.me

La suma a la que afecta el signo de variación incluye solamente los iones de las especies añadidas. Obsérvese que, en las condiciones consideradas, la solubilidad aumenta.

§ 95. Mezcla de gases perfectos

El carácter aditivo de las magnitudes termodinámicas (tales como la energía, la entropía, etc.) se conserva tan sólo en tanto que es posible prescindir de la interacción de las partes individuales del cuerpo. Por ello, para una mezcla de varias substancias — por ejemplo, la mezcla de diferentes líquidos — las magnitudes termodinámicas no serán iguales a la suma de las magnitudes termodinámicas de las componentes individuales de la mezcla.

Constituye excepción la mezcla de gases perfectos, ya que, por definición, cabe prescindir de la interacción entre sus moléculas. La entropía, por ejemplo, de una tal mezcla es igual a la suma de las entropías de los gases que intervienen en su composición, como si no existieran los demás gases y cada uno de ellos tuviera un volumen igual al volumen de toda la mezcla y, por consiguiente, una presión igual a la presión parcial en la misma del gas considerado. La presión parcial del i-ésimo gas P_i se expresa en función de la presión P de toda la mezcla de la siguiente manera:

$$P_i = \frac{N_i T}{V} = \frac{N_i}{N} P \tag{95.1}$$

donde N es el número total de moléculas en la mezcla, y N_i, el número de moléculas del i-ésimo gas. Por consiguiente, según (42.7), la entropía de la mezcla de dos gases es igual a

$$S = N_1 \ln \frac{eV}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T), \tag{95.2}$$

o, según (42.8),

$$\begin{aligned} S &= -N_1 \ln P_1 - N_2 \ln P_2 - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T) \\ &= -(N_1+N_2) \ln P - N_1 \ln \frac{N_1}{N} - N_2 \ln \frac{N_2}{N} - \\ &\quad - N_1 \chi_1'(T) - N_2 \chi_2'(T). \end{aligned} \tag{95.3}$$

La energía libre de una mezcla es igual, según (42.4), a

$$F = -N_1 T \ln \frac{eV}{N_1} - N_2 T \ln \frac{eV}{N_2} + N_1 f_1(T) + N_2 f_2(T). \tag{95.4}$$

www.FreeLibros.me

Análogamente, para el potencial Φ encontramos, mediante (42.6):

$$\begin{aligned}\Phi &= N_1 T \ln P_1 + N_2 T \ln P_2 + N_1\chi_1(T) + N_2\chi_2(T) \\ &= N_1(T \ln P + \chi_1) + N_2(T \ln P + \chi_2) + \\ &\quad + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.\end{aligned} \tag{95.5}$$

De esta expresión resulta claramente que los potenciales químicos de los dos gases en la mezcla son iguales a

$$\begin{aligned}\mu_1 &= T \ln P_1 + \chi_1 = T \ln P + \chi_1 + T \ln \frac{N_1}{N}, \\ \mu_2 &= T \ln P_2 + \chi_2 = T \ln P + \chi_2 + T \ln \frac{N_2}{N},\end{aligned} \tag{95.6}$$

es decir, cada uno de ellos tiene la misma forma que tendría el potencial químico de un gas puro a la presión P_1 o P_2.

Obsérvese que la energía libre de la mezcla de gases (95.4) tiene la forma

$$F = F_1(N_1, V, T) + F_2(N_2, V, T)$$

donde F_1, F_2 son las energías libres del primer y segundo gas, como funciones del número de partículas, del volumen y de la temperatura; en cambio, para el potencial termodinámico no vale la igualdad análoga — el potencial Φ de la mezcla es de la forma

$$\Phi = \Phi_1(N_1, P, T) + \Phi_2(N_2, P, T) + N_1 T \ln \frac{N_1}{N} + N_2 T \ln \frac{N_2}{N}.$$

Supongamos que tenemos dos gases diferentes, con números de partículas N_1 y N_2, que se encuentran en vasijas de volúmenes V_1 y V_2 a iguales temperaturas e iguales presiones. Se conectan luego ambas vasijas y los gases se mezclan, con lo que el volumen de la mezcla pasa a ser igual a $V_1 + V_2$ y la presión y el volumen se mantienen, evidentemente, invariables. La entropía, sin embargo, cambia en este proceso; en efecto, antes de la mezcla, la entropía de los gases, igual a la suma de sus entropías, era:

$$S_0 = N_1 \ln \frac{eV_1}{N_1} + N_2 \ln \frac{eV_2}{N_2} - N_1 f_1'(T) - N_2 f_2'(T).$$

Después de la mezcla, la entropía, según (95.2), es

www.FreeLibros.me

$$S = N_1 \ln \frac{e}{N_1}(V_1+V_2)+N_2 \ln \frac{e}{N_2}(V_1+V_2)-N_1 f_1'-N_2 f_2'.$$

La variación de entropía es igual a

$$\Delta S = S-S_0 = N_1 \ln \frac{V_1+V_2}{V_1}+N_2 \ln \frac{V_1+V_2}{V_2},$$

o bien, dado que, a igual presión y temperatura, el volumen es proporcional al número de partículas:

$$\Delta S = N_1 \ln \frac{N}{N_1}+N_2 \ln \frac{N}{N_2}. \tag{95.7}$$

Esta magnitud es positiva, es decir, la entropía aumenta al efectuar la mezcla, como debía ser teniendo en cuenta la evidente irreversibilidad del proceso. La magnitud ΔS se llama *entropía de mezcla*.

Si ambos gases fuesen iguales, después de unir las vasijas la entropía sería:

$$S = (N_1+N_2) \ln \frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}-(N_1+N_2)f'$$

y dado que $(V_1+V_2)/(N_1+N_2) = V_1/N_1 = V_2/N_2$ (en virtud de la igualdad de las presiones y temperaturas), la variación de entropía sería igual a cero.

De esta manera, la variación de entropía como consecuencia de la mezcla se debe precisamente a que son distintas las moléculas de los gases que se mezclan. Esto corresponde al hecho de que es necesario gastar un cierto trabajo para separar las moléculas de un gas de las moléculas del otro.

§ 96. Mezcla de isótopos

Un caso singular de « disoluciones » lo constituyen las mezclas de diferentes isótopos (en cualquier estado de agregación). Para simplificar y para concretar, nos referiremos en lo que sigue a la mezcla de dos isótopos de un mismo elemento, aunque los resultados valen también para la mezcla de un número cualquiera de isótopos, al igual que para substancias complejas (compuestos químicos) cuyas diferentes moléculas contienen isótopos diferentes.

En la mecánica clásica, la diferencia entre partículas de isótopos se reduce a que sus masas son diferentes; las leyes de interacción de los átomos de isótopos son, en cambio, exactamente las mismas. Esta circunstancia permite expresar de manera muy sencilla las magnitudes termodinámicas de la mezcla en función de las magnitudes termodinámicas de los isótopos puros. En el cálculo de la integral estadística

www.FreeLibros.me

de la mezcla, la diferencia se reduce esencialmente a que hay que dividir el elemento de volumen del espacio de las fases, no por $N!$, como para una substancia pura, sino por el producto $N_1!\,N_2!$ de las factoriales de los números de partículas de ambas componentes de la mezcla. Esto conduce a que en la energía libre aparezcan términos adicionales

$$N_1 T \ln\frac{N_1}{N}+N_2 T \ln\frac{N_2}{N}$$

(donde $N = N_1+N_2$), que corresponden « a la entropía de mezcla » de la que se habló en el § 95 para el caso de una mezcla de gases.

Los mismos términos aparecen también en el potencial termodinámico de la mezcla, que se puede escribir en la forma

$$\Phi = N_1 T \ln\frac{N_1}{N}+N_2 T \ln\frac{N_2}{N}+N_1\mu_{01}+N_2\mu_{02}. \tag{96.1}$$

Aquí μ_{01}, μ_{02} son los potenciales químicos de cada uno de los isótopos puros; estos potenciales difieren uno de otro tan sólo en una constante multiplicada por la temperatura:

$$\mu_{01}-\mu_{02} = -\frac{3}{2}T \ln\frac{m_1}{m_2}, \tag{96.2}$$

donde m_1, m_2 son las masas de los átomos de los dos isótopos (esta diferencia resulta al integrar respecto de los impulsos de los átomos en la integral estadística; en el caso de los gases, (96.2) es simplemente la diferencia de las constantes químicas multiplicada por T).

La diferencia (96.2) es la misma para todas las fases de una substancia dada. Por ello, la ecuación de equilibrio de las fases (la condición de que sean iguales los potenciales químicos de las mismas) resulta ser igual para los diferentes isótopos. En particular, cabe afirmar que, en la aproximación clásica, las tensiones de vapor saturado de diferentes isótopos puros son iguales.

La cosa resulta tan simple tan sólo en tanto la substancia se pueda describir mediante la estadística clásica. En la teoría cuántica, en cambio, la diferencia entre isótopos pasa a ser mucho más profunda debido a la diferencia de los niveles de vibración y de rotación de las moléculas, a la diferencia de los spins nucleares, etcétera.

Sin embargo, es importante que incluso cuando se tiene en cuenta los primeros términos correctivos en las magnitudes termodinámicas (términos del orden de $\hbar^2$; véase § 33), el potencial termodinámico de la mezcla se puede escribir en la forma (96.1). En efecto, estos términos son sumas en las que cada uno de los sumandos contiene la masa de solamente uno de los átomos [véase fórmula (33.15) para la

www.FreeLibros.me

energía libre]. Como consecuencia, estos sumandos se pueden agrupar de manera que queden incluidos en los potenciales químicos μ_{01} y μ_{02}, con lo que la fórmula (96.1) [pero no, por supuesto, (96.2)] conserva su validez.

Conviene llamar la atención sobre el hecho de que el potencial termodinámico (96.1) posee formalmente la misma estructura que para la mezcla de dos gases arbitrarios (§ 95). Las mezclas que poseen esta propiedad se llaman mezclas pertectas. Así, pues, las mezclas de isótopos son perfectas hasta términos del orden de $\hbar^2$ inclusive. En este sentido, las mezclas de isótopos constituyen un caso excepcional, ya que las mezclas condensadas de substancias distintas (no de isótopos) únicamente pueden ser perfectas en una muy grosera aproximación.

Dentro de los límites de aplicabilidad de la fórmula (96.1), es posible llegar a determinadas conclusiones acerca de la tensión de vapor de dos isótopos sobre su mezcla condensada. Los potenciales químicos de las dos componentes de esta mezcla son iguales a

$$\mu_1 = T \ln c_1 + \mu_{01}$$
$$\mu_2 = T \ln c_2 + \mu_{02}$$

(donde $c_1 = N_1/N$, $c_2 = N_2/N$ son las concentraciones de los isótopos). Igualándolos a los potenciales químicos en la fase gaseosa [que tienen la forma $T \ln P_1 + \chi_1(T)$ y $T \ln P_2 + \chi_2(T)$], encontramos para las tensiones parciales de vapor:

$$P_1 = P_{01} c_1, \qquad P_2 = P_{02} c_2 \tag{96.3}$$

donde P_{01} y P_{02} designan las tensiones de vapor de cada uno de los isótopos puros (a la temperatura dada). De esta manera, las tensiones parciales de vapor de ambos isótopos son proporcionales a sus concentraciones en la mezcla condensada.

En lo que concierne a las tensiones de vapor saturado de los isótopos puros, en la aproximación clásica es $P_{01} = P_{02}$, conforme ya se indicó. En cambio, si se tienen en cuenta los efectos cuánticos, aparece una diferencia entre ellas. Esta diferencia no se puede calcular de manera general para substancias cualesquiera. Un cálculo de este tipo se puede efectuar solamente para elementos monoatómicos (gases nobles) con una precisión del orden de $\hbar^2$ (K. HERZBERG, E. TELLER, 1938).

La corrección al potencial termodinámico de una fase líquida se determina por la fórmula (33.15) *; refiriéndolo a un átomo, encontramos el potencial químico

$$\mu = \mu_{\text{cl}} + \frac{\hbar^2}{24mT} \overline{F^2},$$

donde

$$\overline{F^2} = \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial x}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial y}\right)^2} + \overline{\left(\frac{\partial U}{\partial z}\right)^2}$$

* De nuevo nos valemos del hecho de que pequeños incrementos en los diferentes potenciales termodinámicos son iguales entre sí, si se expresan en función de las correspondientes variables (§ 15).

www.FreeLibros.me

es el cuadrado medio de la fuerza que actúa sobre un átomo en el líquido debida a los restantes átomos. El potencial químico del gas, en cambio, se mantiene igual a su expresión clásica, ya que se puede prescindir de la interacción de las partículas (de los átomos) del mismo. Igualando los potenciales químicos del líquido y del gas, encontramos la corrección al valor clásico de la tensión de vapor, y la diferencia que aquí nos interesa entre las tensiones de vapor de dos isótopos resulta igual a

$$P_{01}-P_{02} = P_0 \frac{\hbar^2 \overline{F^2}}{24\,T^2}\left(\frac{1}{m_1}-\frac{1}{m_2}\right) \tag{96.4}$$

donde P_0 es el valor clásico común de P_{01} y P_{02}. Vemos así que el signo de esta diferencia viene determinado por la diferencia de los valores recíprocos de las masas de los átomos de isótopos, siendo la tensión de vapor del isótopo ligero mayor que la del pesado.

§ 97. Tensión de vapor sobre una disolución concentrada

Consideremos ahora el equilibrio de una solución con su vapor, vapor que, en general, está constituido, también, por ambas substancias. La disolución puede ser tanto diluida como concentrada, es decir, las cantidades de ambas substancias en ella pueden ser arbitrarias. Recordemos que los resultados obtenidos en el § 90 se referían solamente a disoluciones diluidas.

Dado que la disolución y el vapor se encuentran en equilibrio mutuo, los potenciales químicos μ_1 y μ_2 de las dos componentes en la disolución y en el vapor son iguales entre sí. Si se designan los números de partículas de dichas substancias en la disolución por N_1^d y N_2^d, podemos escribir para esta última la expresión (24.14) en la forma

$$\mathrm{d}\Omega = -N_1^d\,\mathrm{d}\mu_1 - N_2^d\,\mathrm{d}\mu_2 - S^d\,\mathrm{d}T - P\,\mathrm{d}V^d. \tag{97.1}$$

Aquí S^d y V^d son la entropía y el volumen de la disolución; la temperatura T y la presión P son iguales para la disolución y para el vapor.

Supondremos que el vapor que se encuentra encima de la disolución está tan enrarecido que se puede considerar como un gas perfecto; su presión es pequeña. Apoyándonos en esto, prescindimos en (97.1) de los términos que son proporcionales a P, es decir, $P\,\mathrm{d}V$ y $\mathrm{d}\Omega$. Consideraremos primero todas las derivadas a temperatura constante. Obtenemos entonces, a partir de (97.1):

$$N_1^d\,\mathrm{d}\mu_1 + N_2^d\,\mathrm{d}\mu_2 = 0. \tag{97.2}$$

Por otra parte, para la fase gaseosa

www.FreeLibros.me

$$\mu_1^g = T \ln P_1 + \chi_1(T)$$

$$\mu_2^g = T \ln P_2 + \chi_2(T)$$

Aquí P_1 y P_2 son las presiones parciales de las dos componentes del vapor. Derivando estas expresiones (para $T = \text{const}$), encontraremos:

$$d\mu_1^g = T d(\ln P_1), \qquad d\mu_2^g = T d(\ln P_2).$$

Substituyendo este resultado en (97.2) se obtiene:

$$N_1^d d(\ln P_1) + N_2^d d(\ln P_2) = 0. \tag{97.3}$$

Introduzcamos la concentración ξ de la disolución como razón del número de partículas de la primera componente al número total de partículas:

$$\xi = \frac{N_1^d}{N_1^d + N_2^d}$$

y, análogamente, la concentración x del vapor. Las presiones parciales P_1 y P_2 son iguales a los productos de la presión total P del vapor por las concentraciones de las correspondientes componentes, es decir, $P_1 = xP$, $P_2 = (1 - x)P$. Substituyendo todo esto en (97.3) y dividiendo esta ecuación por el número total $N = N_1^d + N_2^d$ de partículas en la disolución, se encuentra:

$$\xi d(\ln Px) + (1-\xi) d \ln P(1-x) = 0,$$

de donde

$$d \ln P, = \frac{x-\xi}{x(1-x)} dx$$

o bien

$$\xi = x - x(1-x)\frac{\partial \ln P}{\partial x}. \tag{97.4}$$

Esta ecuación liga las concentraciones de la disolución y del vapor con la dependencia de la tensión de vapor respecto de su concentración.

Se puede obtener aun otra relación general considerando cómo dependen estas magnitudes de la temperatura. Escribamos la condición de equilibrio de los potenciales químicos en el vapor y en la disolución para una de las componentes, digamos

www.FreeLibros.me

la primera:

$$\mu_1^g = \frac{\partial \Phi^d}{\partial N_1^d}.$$

Dividiendo ambos miembros de la igualdad por T y recordando que la derivada respecto del número de partículas se toma a temperatura constante, escribiremos:

$$\frac{\mu_1^g}{T} = \frac{\partial}{\partial N_1^d}\frac{\Phi^d}{T}.$$

Calculemos ahora la derivada total de ambos miembros de la igualdad respecto de la temperatura. Al hacerlo, se puede considerar, con suficiente aproximación, que el potencial termodinámico de la fase condensada (de la disolución) no depende de la presión. Observando también que la derivada parcial respecto de la temperatura es

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Phi}{T} = -\frac{1}{T^2}\left(\Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -\frac{W}{T^2},$$

obtendremos la relación siguiente:

$$T^2\frac{\partial \ln P_1}{\partial T} = w_1^g - \frac{\partial W^d}{\partial N_1^d}. \tag{97.5}$$

w_1^g es aquí la entalpía molecular del gas de la primera substancia; la derivada $\partial W^d/\partial N_1^d$ determina, en cambio, la variación de la entalpía de la disolución cuando se le añade una molécula de dicha substancia. La magnitud que aparece en el segundo miembro de la igualdad (97.5) representa, por consiguiente, el calor que se absorbe en el paso de una partícula de la primera substancia de la disolución al vapor.

Para la primera substancia pura, la relación (97.5) se transforma en la ecuación ordinaria de Clapeyron-Clausius,

$$T^2\frac{\partial \ln P_{10}}{\partial T} = w_1^g - w_1^l$$

donde P_{10} es la tensión de vapor de la primera substancia pura y w_1^l su entalpía molecular en el estado líquido. Restando miembro a miembro esta igualdad de la ecuación (97.5), obtenemos finalmente la siguiente relación:

$$T^2\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{P_1}{P_{10}} = -q_1, \tag{97.6}$$

www.FreeLibros.me

donde por $q_1 = \partial W^q/\partial N_1^q - w_1^l$ se designa el «calor de dilución» molecular, es decir, la cantidad de calor que se absorbe cuando una partícula de la primera substancia líquida pasa a la disolución. Por supuesto, la misma relación se puede escribir también para la segunda substancia.

§ 98. Desigualdades termodinámicas en las disoluciones

En el § 21 se demostró que un cuerpo puede existir solamente en aquellos estados en los que se cumplen determinadas condiciones — las llamadas *desigualdades termodinámicas*. Estas condiciones, sin embargo, las dedujimos para cuerpos constituidos por partículas idénticas. Realicemos ahora un estudio análogo para las disoluciones, limitándonos al caso de una mezcla de únicamente dos substancias.

Como condición de equilibrio, en el § 21 utilizamos, no el que sea máxima la entropía del cuerpo aislado en conjunto, sino la condición equivalente que exige que sea positivo el trabajo mínimo necesario para separar una parte pequeña cualquiera del cuerpo, llevándola del estado de equilibrio a otro estado próximo arbitrario.

De manera análoga procederemos también ahora. Separemos de la disolución una pequeña parte; sean N y n el número de partículas del disolvente y del soluto en dicha parte. En el estado de equilibrio, la temperatura, la presión y la concentración en ella son iguales a los valores de estas mismas magnitudes para el resto de la disolución (que representa el papel de «medio exterior»). Determinemos el trabajo mínimo que es necesario efectuar para que la parte que hemos separado, que contiene un determinado número N de partículas de disolvente, adquiera la temperatura, la presión y el número de partículas de substancia disuelta que difieren en cantidades pequeñas (pero finitas) δT, δP y δn de sus valores de equilibrio.

El trabajo mínimo se realizará cuando el proceso tiene lugar de manera reversible. El trabajo que efectúa la fuente exterior es igual entonces a la variación de la energía del sistema, es decir,

$$\delta R_{\min} = \delta E + \delta E_0$$

(las cantidades sin índice se refieren a la pequeña porción dada, y el índice cero, al resto del sistema). Substituyamos δE_0 por su expresión en función de las variaciones de las variables independientes:

$$\delta R_{\min} = \delta E + T_0\,\delta S_0 - P_0\,\delta V_0 + \mu_0'\,\delta_{n0},$$

donde μ_0' es el potencial químico de la substancia disuelta en el medio; el número de partículas de disolvente en el proceso considerado no varía, y, por lo tanto, no es

www.FreeLibros.me

necesario escribir el término análogo para el disolvente *. De la reversibilidad del proceso se sigue que $\delta S_0 = -\delta S$, y por la conservación del volumen total y de la cantidad de substancia disuelta para toda la disolución tenemos: $\delta V = -\delta V_0$, $\delta n = -\delta n_0$. Substituyendo estos valores, encontramos finalmente la expresión para el trabajo mínimo buscado:

$$\delta R_{\min} = \delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n. \tag{98.1}$$

De esta manera, podemos exigir, como condición de equilibrio, que para una parte cualquiera pequeña de la disolución se cumpla la desigualdad

$$\delta E - T_0 \delta S + P_0 \delta V - \mu_0' \delta n > 0 \tag{98.2}$$

En lo que sigue, al igual que en el § 21, prescindiremos del índice cero en las expresiones que aparecen como coeficientes de las desviaciones de las magnitudes con relación a sus valores de equilibrio; supondremos constantemente que los valores de estas expresiones corresponden al estado de equilibrio.

Desarrollemos δE en serie de potencias de δV, δS y δn (considerando E como función de V, S y n). Con una aproximación de segundo orden, se tiene

$$\delta E = \frac{\partial E}{\partial S}\delta S + \frac{\partial E}{\partial V}\delta V + \frac{\partial E}{\partial n}\delta n + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \right.$$
$$\left. + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n}\delta S\delta n + 2\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n}\delta V\delta n\right].$$

Pero

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -P, \qquad \frac{\partial E}{\partial S} = T, \qquad \frac{\partial E}{\partial n} = \mu'.$$

Por consiguiente, al substituir en (98.2) se reducirán entre sí los términos de primer orden y obtendremos

$$2\delta R_{\min} = \frac{\partial^2 E}{\partial S^2}\delta S^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\delta V^2 + \frac{\partial^2 E}{\partial n^2}\delta n^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\delta S\delta V + \tag{98.3}$$
$$+ 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial n}\delta S\delta n + 2\frac{\partial^2 E}{\partial V\,\partial n}\delta V\delta n > 0$$

* La diferencial de la energía del medio (con N constante) es

$$\mathrm{d}E_0 = T_0\,\mathrm{d}S_0 - P_0\,\mathrm{d}V_0 + \mu_0'\,\mathrm{d}n_0.$$

Dado que las magnitudes T_0, P_0, μ_0 se pueden considerar constantes, la integración de esta identidad dará la misma relación entre las variaciones finitas de las magnitudes E_0, S_0, V_0, n_0.

¡No se confunda μ_0' con el potencial químico de la substancia disuelta pura!

www.FreeLibros.me

Por la teoría de las formas cuadráticas se sabe que para que una forma en tres variables (en el presente caso δS, δV, δn) sea siempre positiva sus coeficientes deben satisfacer tres condiciones, que para la forma (98.3) se escriben

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial n} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial n \partial S} & \frac{\partial^2 E}{\partial n^2} \end{vmatrix} > 0,$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial S} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial S \partial V} & \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} \end{vmatrix} > 0, \qquad \frac{\partial^2 E}{\partial S^2} > 0. \tag{98.4}$$

Substituyendo aquí los valores de las derivadas de E respecto de V, S, n, estas condiciones se pueden escribir en la forma

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} & \frac{\partial P}{\partial n} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} & \frac{\partial T}{\partial n} \\ \frac{\partial \mu'}{\partial V} & \frac{\partial \mu'}{\partial S} & \frac{\partial \mu'}{\partial n} \end{vmatrix} < 0, \qquad \begin{vmatrix} \frac{\partial P}{\partial V} & \frac{\partial P}{\partial S} \\ \frac{\partial T}{\partial V} & \frac{\partial T}{\partial S} \end{vmatrix} < 0, \qquad \frac{\partial T}{\partial S} > 0.$$

Cada una de las derivadas se toma manteniendo constantes las otras dos variables de entre las V, S, n. Estos determinantes son los jacobianos

$$\frac{\partial(P, T, \mu')}{\partial(V, S, n)} < 0, \qquad \left(\frac{\partial(P, T)}{\partial(V, S)}\right)_n < 0, \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,n} > 0. \tag{98.5}$$

La segunda y la tercera de estas condiciones dan las desigualdades $(\partial P/\partial V)_{T,n} < 0$ y $C_v > 0$, que ya conocemos. En cuanto a la primera, se la puede transformar de la siguiente manera:

www.FreeLibros.me

$$\frac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(V,S,n)}=\frac{\dfrac{\partial(P,T,\mu')}{\partial(P,T,n)}}{\dfrac{\partial(V,S,n)}{\partial(P,T,n)}}=\frac{\left(\dfrac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}{\left(\dfrac{\partial(V,S)}{\partial(P,T)}\right)_n}<0.$$

Dado que según la segunda de las condiciones (98.5) el denominador es aquí negativo, debe ser

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}>0. \tag{98.6}$$

Introduciendo en vez de n la concentración $c=n/N$, encontramos (dado que N es constante)

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T}>0. \tag{98.7}$$

Así, pues, además de las desigualdades $(\partial P/\partial V)_{T,c}<0$, $C_v>0$, en las disoluciones debe cumplirse también la desigualdad (98.7).

Observemos que para las disoluciones diluidas es $\partial\mu'/\partial c=T/c$, de modo que la desigualdad (98.7) queda siempre satisfecha.

El caso en que

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T}=0 \tag{98.8}$$

exige un estudio especial. Un estado de este tipo se llama *punto crítico de la disolución;* acerca de otros aspectos de este concepto, véase el párrafo siguiente.

La igualdad (98.8) corresponde a la anulación del primero de los determinantes en (98.4) (el determinante de tercer orden). En este caso, la forma cuadrática (98.3) puede anularse (para ciertos valores de δS, δV, δn) y para fijar en qué condiciones se cumple la desigualdad (98.2), es necesario estudiar los términos de su desarrollo de orden más elevado (cf. § 84).

La forma cuadrática (98.3) se puede también escribir idénticamente en la forma

$$\begin{aligned}2\delta R_{\min}&=\delta S\,\delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n}+\delta V\,\delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n}+\delta n\,\delta\left(\frac{\partial E}{\partial n}\right)_{S,V}\\&=\delta S\,\delta T-\delta V\delta P+\delta n\,\delta\mu'.\end{aligned} \tag{98,9}$$

Para $(\partial\mu'/\partial n)_{P,T}=0$ tenemos:

$$\delta\mu'=\frac{\partial\mu'}{\partial T}\delta T+\frac{\partial\mu'}{\partial P}\delta P;$$

www.FreeLibros.me

por ello, si δT y δP son iguales a cero, también se anula $\delta\mu'$ y junto con ésta se anula también la expresión (98.9) *. Así, pues, cuando interesa el caso en que se anula la forma cuadrática, basta considerar las desviaciones del equilibrio que ocurren manteniendo constantes T y P.

Pero, para tales desviaciones, la desigualdad (98.2) se puede escribir en la forma

$$\delta\Phi - \mu'\delta n > 0.$$

Desarrollando $\delta\Phi$ en serie de potencias de δn para P y T constantes y recordando que $\partial\Phi/\partial n = \mu'$, encontramos:

$$\frac{1}{2}\frac{\partial\mu'}{\partial n}\delta n^2 + \frac{1}{6}\frac{\partial^2\mu'}{\partial n^2}\delta n^3 + \frac{1}{24}\frac{\partial^3\mu'}{\partial n^3}\delta n^4 + \ldots > 0$$

(todas las derivadas se toman para P y T constantes). Si $\partial\mu'/\partial n = 0$, esta desigualdad puede cumplirse para todas las δn tan sólo si, a la vez, se anula el coeficiente de δn^3 y el coeficiente de δn^4 es positivo.

De esta manera, en el punto crítico, al mismo tiempo que se cumple la igualdad (98.8), debe ser

$$\left(\frac{\partial^2\mu'}{\partial c^2}\right)_{P,T} = 0, \tag{98.10}$$

$$\left(\frac{\partial^3\mu'}{\partial c^3}\right)_{P,T} > 0. \tag{98.11}$$

Las dos igualdades (98.8) y (98.10) determinan una cierta línea *(línea crítica)* en el espacio de las coordenadas P, T, c.

Hay que subrayar, sin embargo, que las consideraciones expuestas acerca de un punto crítico en las disoluciones están sujetas a la misma salvedad que se hizo ya en el § 84 al tratar de la teoría de los punto críticos de una substancia pura: aquéllas descansan sobre la hipótesis de que las magnitudes termodinámicas no presentan singularidades (como funciones de las variables c, V, T); teniendo en cuenta la falta de fundamento para esta hipótesis, no se sabe hasta qué punto son correctos los resultados obtenidos.

§ 99. Curvas de equilibrio

El estado de un cuerpo constituido por partículas idénticas se determina por los

* En cambio, es imposible la anulación de la segunda o tercera de las expresiones en (98.4), ya que, de anularse una de ellas, se violarían también las otras condiciones (cf. § 84).

www.FreeLibros.me

valores de dos magnitudes, por ejemplo, de P y de T.

En cambio, para determinar el estado de un sistema con dos componentes (de una *mezcla binaria*) es necesario dar tres cantidades — por ejemplo, P, T y la concentración. En este párrafo y en los que siguen definimos la concentración de la mezcla como razón de la cantidad de una de las substancias de la mezcla a la cantidad total de ambas substancias; la designaremos por x (evidentemente, x puede tomar valores desde 0 hasta 1). El estado de una mezcla binaria se puede representar por un punto de un sistema tridimensional de coordenadas, sobre cuyos ejes se toman los valores de estas tres magnitudes (de manera análoga a como el estado de un sistema de partículas iguales lo representábamos por un punto en el plano P, T).

Un sistema de dos componentes puede estar constituido, según la regla de las fases, por no más de tres fases en contacto. El número de grados de libertad de un tal sistema es igual a 2 para dos fases, a 1 para tres fases y a 0 para cuatro. Por ello, los estados en los que se encuentran en equilibrio entre sí dos fases, se representan por puntos que forman una superficie en el sistema tridimensional de coordenadas; los estados con tres fases (puntos triples), por puntos de una línea (llamada *línea de puntos triples* o *línea de tres fases*), y los estados con cuatro fases, por puntos aislados.

Recordemos (§ 81) que en el caso de sistemas con una sola componente, los estados en los que se encuentran en equilibrio dos fases forman una línea en el diagrama P, T; cada punto de esta línea determina la presión y la temperatura de ambas fases (que son las mismas en una y otra de acuerdo con las condiciones de equilibrio). En cambio, los puntos que se encuentran a un lado y a otro de la línea, representan estados homogéneos del cuerpo. Si sobre los ejes de coordenadas se toman la temperatura y el volumen, el equilibrio de las fases se representa, en cambio, por una línea tal que los puntos interiores a la misma representan estados en los que se produce la separación de dos fases, representadas por los puntos de intersección de la recta $T = \text{const}$ con la curva de equilibrio.

Un estado de cosas análogo se da para las mezclas. Si sobre los ejes de coordenadas se toman los valores de P, de T y del potencial químico de una de las componentes (es decir, cantidades que poseen el mismo valor en las fases en contacto), el equilibrio de dos fases se representa por una superficie cada uno de cuyos puntos determina P, T, μ para las dos fases que se encuentran en equilibrio. En el caso en que existen tres fases, los puntos que representan su equilibrio (puntos triples) se encontrarán sobre curvas que son la intersección de las superficies de equilibrio de cada dos de ellas.

Sin embargo, no conviene utilizar las variables P, T, μ y utilizaremos en lo que sigue como variables independientes las magnitudes P, T, x. En función de estas variables, el equilibrio de dos fases se representa por una superficie cuyos puntos de intersección con la recta $P = \text{const}$, $T = \text{const}$ representan los estados de ambas fases en contacto para los valores dados de P y T (es decir, determinan sus concentraciones que, claro está, pueden ser distintas en ambas fases). Los puntos que se encuentran sobre esta recta y situados entre dos puntos de intersección, son estados

www.FreeLibros.me

en los que el cuerpo homogéneo es inestable y en los que, por consiguiente, se produce la separación en dos fases (que se representan por los puntos de intersección). Dado que la superficie corresponde al equilibrio de dos fases entre sí, es evidente que su forma debe ser tal que el número de sus intersecciones con una recta cualquiera paralela al eje x sea par.

En lo que sigue utilizaremos de ordinario diagramas bidimensionales, llevando sobre los ejes de coordenadas o P y x o T y x; estos sistemas de coordenadas permiten trazar las líneas de intersección de la superficie de equilibrio con los planos de temperatura constante o de presión constante. Estas líneas las llamaremos *curvas de equilibrio.*

Consideremos los puntos de una línea de equilibrio en los que las concentraciones en ambas fases pasan a ser iguales entre sí. Son entonces posibles dos casos: 1) en uno de estos puntos se igualan también las demás propiedades de ambas fases, es decir, las dos fases pasan a ser idénticas; 2) en uno de estos puntos subsisten dos fases distintas. En el primer caso, el punto se llama *crítico*, y, en el segundo, lo llamaremos *punto de iguales concentraciones.*

Cerca de un punto crítico la curva de equilibrio tiene la forma representada en la figura 21, o una forma análoga en la que el punto crítico K corresponde a un mínimo (en abcisas se toma x, y en ordenadas, P o T; la curva es entonces la intersección de la superficie de equilibrio con los planos de temperatura constante o de presión constante, respectivamente). Los puntos que se encuentran dentro de esta curva (en la región rayada) representan el dominio de estados en los que tiene lugar la separación en dos fases; las concentraciones en estas fases se determinan por los puntos de intersección de la curva con la correspondiente recta horizontal. En el punto K las dos fases se confunden; que ellas representan aquí una y la misma fase es claro por el hecho de que entre los dos puntos que coinciden en K se puede realizar una transición continua siguiendo un camino cualquiera situado todo él fuera del dominio rayado, no produciéndose en ningún punto la separación en dos fases.

Como se ve en la figura 21, cerca del punto crítico existen estados en los que se encuentran en equilibrio mutuo las dos fases con concentraciones tan próximas cuanto se quiera, x y $x+\delta x$. Para tales fases la condición de equilibrio tiene la forma

$$\mu(P, T, x) = \mu(P, T, x+\delta x)$$

donde μ es el potencial químico de una de las substancias de la mezcla. Se ve así (cf. § 83) que en el punto crítico debe cumplirse la condición

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial x}\right)_{P,T} = 0 \tag{99.1}$$

Esta condición y la condición (98.8) son idénticas; por ello, ambas definiciones del punto crítico (aquí y en el § 98) son equivalentes. Obsérvese que en (99.1) μ

www.FreeLibros.me

es el potencial químico de una cualquiera de las dos substancias que constituyen la mezcla. Sin embargo, las dos condiciones que se obtienen si en (99.1) se toma uno u otro de los potenciales químicos son de hecho equivalentes, como es fácil comprobar si se observa que cada uno de los potenciales químicos es la derivada de Φ respecto del correspondiente número de partículas y que Φ es una función homogénea de primer grado de ambos números de partículas.

Los puntos críticos, evidentemente, forman una cierta línea sobre la superficie de equilibrio (esto se hizo notar también en el § 98).

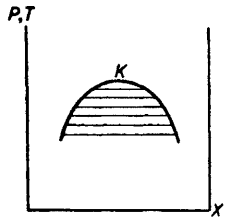


FIG. 21

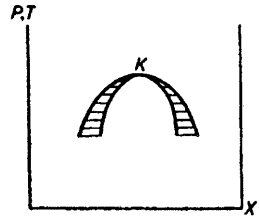


FIG. 22

Cerca de un punto de concentraciones iguales las curvas de equilibrio deben tener la forma representada en la figura 22 (o la forma análoga en la que el punto de concentraciones iguales K corresponde a un mínimo). Ambas curvas son tangentes en el punto del máximo (o del mínimo). La región entre ellas representa el dominio de separación en fases. En el punto K, las concentraciones de las dos fases, que se encuentran en equilibrio entre sí, pasan a ser iguales, aunque las fases continúan existiendo como fases diferentes. En efecto, para pasar de uno de los dos puntos que coinciden en K al otro es necesario atravesar el dominio de separación en dos fases. Como los puntos críticos, los puntos de iguales concentraciones se encuentran sobre una cierta curva de la superficie de equilibrio.

Consideremos ahora las propiedades de las curvas de equilibrio para pequeñas concentraciones (es decir, cuando la cantidad de una de las substancias en la mezcla es considerablemente menor que la de la otra; x es próxima a cero o a la unidad).

En el § 90 se demostró que, para pequeñas concentraciones (disoluciones diluidas), la diferencia entre las temperaturas de equilibrio de las fases de las disoluciones y de la substancia pura (para una misma presión) es proporcional a la diferencia de las concentraciones de ambas fases. Lo mismo vale para la diferencia de las presiones a una misma temperatura. Además, en el § 91 se demostró (de nuevo también para pequeñas concentraciones) que la razón de las concentraciones en una y otra fase depende solamente de P y T y, por consiguiente, en el dominio cerca de $x = 0$ esta razón se puede considerar como una cantidad constante.

De todo esto se sigue inmediatamente que, para pequeñas concentraciones, las curvas de equilibrio tienen la forma representada en la figura 23, es decir, consisten en dos rectas que se cortan sobre el eje de ordenadas (o la forma análoga, en la

www.FreeLibros.me

que las rectas están dirigidas hacia arriba). La región entre ambas rectas es el dominio de separación en fases. Las regiones por encima y por debajo de ambas rectas son las regiones de una y de otra fase.

Al principio de este párrafo se indicó ya que un sistema con dos componentes puede estar constituido por tres fases en contacto. Cerca de un punto triple, las curvas de equilibrio tienen el aspecto representado en la figura 24. Las tres fases poseen, en el equilibrio, la misma presión y la misma temperatura. Por ello, los puntos *A*, *B*, *C*, que determinan sus concentraciones, se encuentran sobre una recta paralela al eje de abscisas. El punto *A*, que determina la concentración de la primera fase en el punto triple, es el punto de intersección de las curvas *12* y *13* de equilibrio de la primera fase con la segunda y de la primera con la tercera. Análogamente, los puntos *B* y *C* son las intersecciones de las curvas *12* y *23* de equilibrio de la primera fase con la segunda y de la segunda con la tercera (punto *B*) y de las curvas *23* y *13* de equilibrio de la segunda fase con la tercera y de la primera con la tercera (punto *C*). Los puntos *A*, *B*, *C* son, claro está, puntos de intersección del plano $P = \text{const}$ o $T = \text{const}$ con tres líneas sobre la superficie de equilibrio; de estas tres líneas, llamaremos *línea de puntos triples*, o línea de tres fases, la que corresponde al punto *B*. Las regiones *I*, *II* y *III* representan estados de las fases individuales: de la primera, de la segunda y de la tercera. La región entre las dos curvas *13* por debajo de la recta *ABC* es el dominio de separación en la primera y en la tercera fases, y las regiones entre las curvas *12* y las curvas *23* (sobre *ABC*) corresponden ,respectivamente, a la separación en las fases primera y segunda y en la segunda y tercera. El dominio *II* debe, evidentemente, estar situado todo él por encima de *ABC* (o por completo debajo de *ABC*). En los puntos *A*, *B* y *C* las curvas *12*, *13* y *23* se cortan, en general, formando ciertos ángulos y no se transforman la una en la otra de manera continua. Las direcciones de las curvas *12*, *13*, *23* no deben ser necesariamente las que se representan en la figura 24, claro está. Lo esencial es solamente que las curvas *12* y *23* y las curvas *13* deben encontrarse a lados distintos de la recta *ABC*.

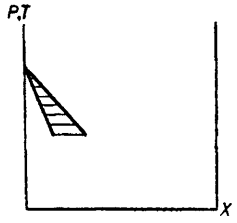


FIG. 23

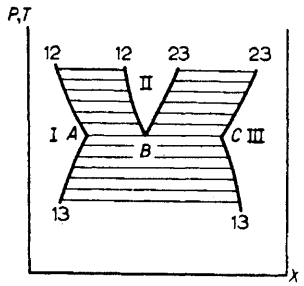


FIG. 24

Si se proyecta una cualquiera de las líneas especiales de la superficie de equilibrio que acabamos de considerar sobre el plano *P*, *T*, dicha proyección divide este plano en dos partes. En el caso de una línea crítica, sobre una de estas partes

www.FreeLibros.me

se proyectan los puntos que corresponden a dos fases diferentes y los puntos que corresponden a la separación en estas dos fases. Sobre la otra parte del plano *P*, *T*, en cambio, se proyectan los puntos que representan estados homogéneos, en ninguno de los cuales tiene lugar la separación de dos fases. En la figura 25 se representa por una línea de puntos la proyección de la línea crítica sobre el plano *P*, *T*. Las letras *a* y *b* designan las dos fases. El símbolo *a-b* significa que sobre esta parte del plano se proyectan los estados de las dos fases y los estados en que estas dos fases se encuentran en equilibrio entre sí. El símbolo *ab* representa la fase en la que se confunden las fases *a* y *b* por encima de los puntos críticos.

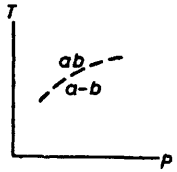


FIG. 25

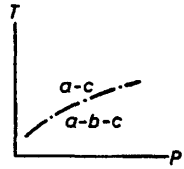


FIG. 26

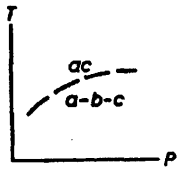


FIG. 27

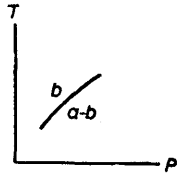


FIG. 28

Análogamente, la proyección de una línea de tres fases también divide el plano *P*, *T* en dos partes. La figura 26 muestra qué puntos se proyectan sobre ellas. El símbolo *a-b-c* significa que aquí se proyectan los puntos que representan los estados de las fases *a*, *b*, *c* y los estados en los que tiene lugar la separación en las fases *a* y *b* o *b* y *c*.

La figura 27 representa esta misma proyección para una línea de puntos de iguales concentraciones, y la figura 28, una línea de equilibrio de fases de la substancia pura (es decir, de los puntos $x = 0$ ó $x = 1$); esta última, evidentemente, se encuentra en el propio plano *P*, *T* o en uno paralelo. La letra *b* en la figura 28 significa que sobre esta parte del plano se proyectan los puntos que corresponden a estados de la fase *b* solamente. Convendremos en que el orden de las letras en los símbolos *a* — *b*, *a* — *b* — *c* es tal que la letra *b* designa una fase con mayor concentración que *a*, y la letra *c*, una fase con concentración mayor que *b* *.

* Para evitar posibles confusiones, subrayaremos que la notación *a* — *b* — *c*, en el caso de una línea de iguales concentraciones (a diferencia del caso de una línea de tres fases), posee, en cierto sentido, un carácter de puro convenio: las letras *a* y *c* designan aquí estados que no son esencialmente dos fases distintas, ya que nunca existen a la vez en contacto una con otra.

www.FreeLibros.me

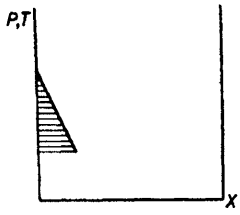


FIG. 29

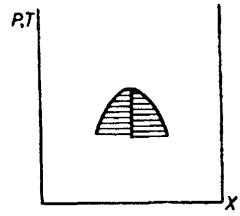


FIG. 30

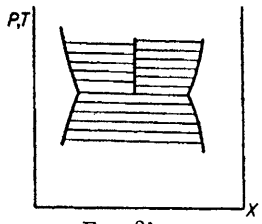


FIG. 31

Observemos que los cuatro tipos de puntos especiales de las curvas de equilibrio (punto triple, punto de iguales concentraciones, punto crítico y punto de substancia pura) representan cuatro tipos posibles de máximo (o de mínimo) de dichas curvas.

Si una cualquiera de las fases tiene siempre (es decir, con independencia de los valores de P y de T) una misma composición determinada, las curvas de equilibrio cerca de los puntos considerados toman formas algo más sencillas. Tales fases representan un compuesto químico de las dos componentes o son fases de substancia pura, es decir, fases que poseen siempre la concentración $x = 0$ (ó $x = 1$).

Examinemos el aspecto de las curvas de equilibrio cuando existen fases de composición constante cerca de los puntos donde terminan las líneas que corresponden a estas fases. Es evidente que dichos puntos deben corresponder a máximos o a mínimos de las curvas de equilibrio y, por ello, corresponden a los tipos de puntos considerados en este párrafo.

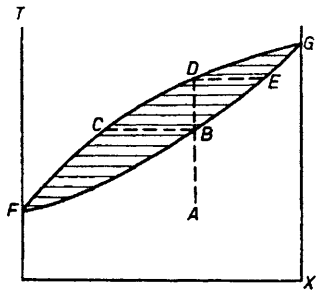


FIG. 32

www.FreeLibros.me

Si la fase de composición constante es una fase de substancia pura con la concentración $x = 0$, la línea que le corresponde coincide con el eje P o con el T y puede terminar en un punto del tipo representado en la figura 29. En ésta se representa el aspecto de la curva de equilibrio cerca de dicho punto; una de las rectas de la figura 23 se confunde con el eje de ordenadas.

Si una de las fases representa un compuesto químico de composición determinada, cerca del punto de iguales concentraciones la curva de equilibrio presenta la forma que indica la figura 30, es decir, el dominio interior de la figura 22 se reduce a una recta vertical. La región rayada a cada lado de ella es una región de separación en fases, una de las cuales es el compuesto químico, cuya composición viene determinada por esta recta. En el punto correspondiente al máximo, la curva no posee (como tampoco en la figura 22) un punto anguloso.

Análogamente, cerca de un punto triple las curvas de equilibrio presentan la forma indicada en la figura 31. La fase constituida por el compuesto químico se representa por la recta vertical, a la que se reduce en este caso el dominio *II* de la figura 24.

§ 100. **Ejemplos de diagramas de estado**

En este párrafo presentaremos los tipos fundamentales de curvas de equilibrio; a diferencia del párrafo anterior, examinaremos ahora su forma, no sólo cerca de los puntos especiales, sino también en conjunto. Estas curvas (llamadas también *diagramas de estado*) pueden tener las formas más variadas, pero en la mayor parte de los casos dichas formas se ajustan, sin embargo, a uno de los tipos que se presentan a continuación o son combinación de algunos de ellos. En todos estos diagramas las regiones rayadas son siempre regiones de descomposición en fases, y las no rayadas, dominios de estados homogéneos. Los puntos de intersección de las rectas horizontales con las curvas que limitan las regiones de separación en fases determinan la composición de las fases en equilibrio (para valores P y T dados). Las cantidades relativas de ambas fases se determinan en este caso por la misma « regla de la palanca » que recordamos en el § 81.

Para concretar, nos referimos a continuación a diagramas T, x; los mismos tipos de diagrama son posibles también en coordenadas P, x. La concentración x se representa a lo largo del eje de abscisas y varía entre los límites 0 y 1.

1. Se tienen dos fases; cada una de ellas puede poseer una concentración cualquiera (es decir, ambas componentes en ambas fases se mezclan en proporciones arbitrarias). En el caso más simple, cuando las curvas no tienen ni máximos ni mínimos (salvo los puntos correspondientes a una substancia pura), el diagrama de estados tiene la forma representada en la figura 32 (la llamada forma de *cigarro*).

Supongamos, por ejemplo, que una de las fases es un líquido (la región debajo del cigarro), y la otra, vapor (la región encima del cigarro); la curva superior del

www.FreeLibros.me

cigarro se llama en este caso *curva de condensación*, y la inferior, curva de puntos de ebullición *.

Si se calienta una mezcla líquida de composición determinada a la temperatura definida por la intersección de la recta vertical AD (que corresponde a la concentración dada) con la curva inferior del cigarro (punto B), el líquido empezará a hervir. Se separa entonces un vapor cuya composición está determinada por el punto C, es decir, un vapor que tiene una concentración menor que el líquido. La concentración del líquido que queda aumentará, evidentemente, y con ella aumentará también su punto de ebullición. Si se sigue calentando, el punto que representa el estado de la fase líquida se moverá hacia arriba a lo largo de la curva inferior, y el punto que representa el vapor de ebullición, lo hará hacia arriba siguiendo la curva superior. La ebullición termina a diferentes temperaturas, según sea la manera como tiene lugar el proceso. Si la ebullición se realiza en una vasija cerrada, de modo que todo el vapor se encuentra constantemente en contacto con el líquido, es evidente que el líquido se evaporará totalmente por ebullición a la temperatura a la que el vapor tiene una concentración igual a la concentración inicial del líquido (punto D). De esta manera, el principio y el fin de la ebullición ocurren en este caso a temperaturas determinadas por la intersección de la recta vertical AD con las curvas inferior y superior del cigarro. Pero si el vapor de ebullición se separa constantemente (ebullición en vasija abierta), en cada momento se encuentra en equilibrio con el líquido tan sólo el vapor de ebullición que escapa. Es evidente que, en este caso, la ebullición termina en el punto G de ebullición de la substancia pura, en el que la composición del líquido y del vapor son iguales. De modo semejante tiene lugar la condensación del vapor en el líquido.

Una situación del todo análoga se presenta en el caso en que las dos fases son un líquido (región encima del cigarro) y un sólido (región debajo del cigarro).

2. Ambas componentes se mezclan en las dos fases en proporciones arbitrarias (como en el caso anterior), pero existe un punto de concentraciones iguales. En estas condiciones, el diagrama de estado tiene la forma representada en la figura 33 (o una forma análoga con un mínimo). En el punto de iguales concentraciones ambas curvas presentan un máximo o un mínimo y son tangentes entre sí.

La transición de una fase a la otra se produce de manera análoga a la descrita en el caso anterior, con la única diferencia de que el proceso puede terminar (si una de las fases se separa constantemente, por ejemplo, en la ebullición de un líquido

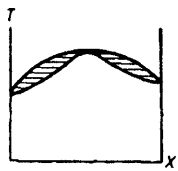


FIG. 33

* Las leyes de ebullición y condensación de las mezclas líquidas fueron establecidas por D. P. KONOVALOV.

www.FreeLibros.me

en vasija abierta), no sólo en el punto de substancia pura, sino también en el punto de iguales concentraciones. Para la composición correspondiente a este último punto, la transición se produce por completo a una misma temperatura *.

3. Se tienen dos fases — un líquido y un gas, en los que ambas componentes se mezclan arbitrariamente, existiendo un punto crítico. El diagrama de estado se representa en la figura 34 (*K* es el punto crítico). La región a la derecha de la curva corresponde a los estados líquidos, y la región a la izquierda, a los gaseosos. Hay que recordar, sin embargo, que, por cuanto existe un punto crítico, es posible, en rigor, distinguir la fase líquida y la fase gaseosa tan sólo cuando ambas se encuentran simultáneamente en equilibrio mutuo.

Un diagrama del tipo considerado conduce al siguiente fenómeno singular. Si se calienta en vasija cerrada un líquido, cuya composición se representa por la recta *AC* (que pasa a la derecha del punto *K*), después de iniciarse la ebullición (en el punto *B*) y a medida que se sigue calentando, la cantidad de vapor crecerá paulatinamente, pero, a partir de un cierto instante, comenzará de nuevo a disminuir y seguirá disminuyendo hasta que el vapor desaparece por completo en el punto *C* *(condensación retrógrada)*.

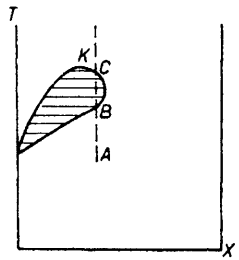


FIG. 34

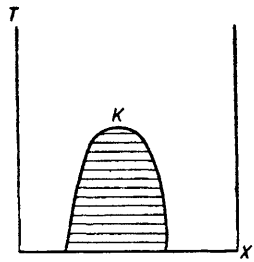


FIG. 35

4. Dos líquidos se mezclan, pero no en cualquier proporción. El diagrama de estado se representa en la figura 35. Para temperaturas por encima de la del punto crítico *K*, las componentes se mezclan en proporciones arbitrarias. Por debajo de esta temperatura, las componentes no se mezclan en aquellas proporciones que se representan por puntos dentro de la región rayada. En ésta tiene lugar la separación en dos mezclas líquidas cuyas concentraciones se determinan por los puntos de intersección de la correspondiente recta horizontal con la curva de equilibrio. Son posibles diagramas análogos en los que el punto *K* corresponde a un mínimo, y también otros en los que se presentan dos puntos críticos: uno superior y otro inferior, de modo que la región de separación en dos fases (dos disoluciones) está limitada por una curva cerrada.

* La mezcla correspondiente al punto de iguales concentraciones se llama también *mezcla azeotrópica.*

www.FreeLibros.me

5. En estado líquido (o gaseoso) ambas componentes se mezclan en proporciones arbitrarias. En cambio, en el estado sólido (o en el líquido) sólo se mezclan en determinadas proporciones (miscibilidad limitada). En este caso existe un punto triple. Según que la temperatura del punto triple sea inferior a las temperaturas de equilibrio de las fases de las componentes puras (puntos *A* y *C*) o se encuentre entre ellas (dicha temperatura no puede, evidentemente, ser mayor que aquéllas cuando se cumple la hipótesis de que las componentes se mezclan arbitrariamente en la fase más alta), los diagramas de estado tienen la forma que se representa en las figuras 36 y 37, respectivamente. Supongamos, por ejemplo, que la fase de miscibilidad ilimitada es un líquido, y la de miscibilidad limitada, un sólido. La región por encima de la curva *ABC* (fig. 36) o *ADC* (fig. 37) es la región de estados líquidos; las regiones a los lados de *ADF* y *CEG* (fig. 36) o *ABF* y *CEG* (fig. 37) son regiones de fases sólidas homogéneas (disoluciones sólidas). En el punto triple (cuya temperatura viene determinada por la recta *DBE*) se encuentran en equilibrio el líquido y dos disoluciones sólidas con concentraciones diferentes. El punto *B* de la figura 36 se llama *punto eutéctico*. La mezcla líquida que tiene la concentración correspondiente a este punto se congela por completo a esta misma concentración (mientras que a otras concentraciones se congela una mezcla sólida cuya concentración es diferente de la concentración del líquido). Las regiones *ADB* y *CBE* (fig. 36) y las regiones *ADB* y *CDE* (fig. 37) corresponden a la separación en una fase líquida y una de las fases sólidas; las regiones *DEGF* (fig. 36) y *BEGF* (fig. 37) corresponden a la descomposición en dos fases sólidas.

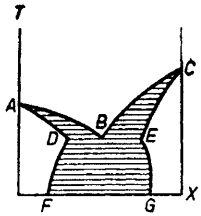


FIG. 36

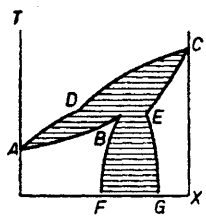


FIG. 37

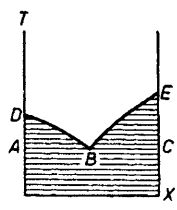


FIG. 38

Si en el caso de un diagrama del tipo de la figura 36 las componentes no se mezclan en absoluto en el estado sólido, el diagrama de estado toma la forma representada en la figura 38. En las regiones rayadas por encima de la recta *ABC* se encuentran en equilibrio la mezcla en fase líquida con la fase sólida de una de las substancias puras, y por debajo de *ABC*, las fases sólidas de ambas substancias puras. Al disminuir la temperatura de la mezcla líquida se separa de ella por congelación una u otra substancia pura, según que la concentración del líquido se encuentre a la derecha o a la izquierda del punto eutéctico. Si se sigue disminuyendo la temperatura, varía la composición del líquido a lo largo de la curva *DB* o *EB* y el líquido se congela completamente en el punto eutéctico *B*.

www.FreeLibros.me

6. En el estado líquido ambas componentes se mezclan en proporciones arbitrarias. En el estado sólido, en cambio, las componentes no se mezclan en absoluto, pero forman un compuesto químico de composición determinada. El diagrama de estado se representa en la figura 39. La recta *DE* determina la composición del compuesto químico. Se tienen dos puntos triples, *B* y *G*, en los que se encuentran en equilibrio la fase líquida, el compuesto químico sólido y la fase sólida de una de las componentes puras. Entre los puntos *B* y *G* se encuentra el punto de iguales concentraciones (cf. fig. 30). Es fácil ver, dónde y en qué fases tiene lugar la descomposición: en la región *DBE*, en una fase líquida y una fase sólida del compuesto químico; por debajo de la recta *CE*, en el compuesto químico y una de las substancias puras sólidas, etc. La congelación del líquido termina en uno de los puntos eutécticos *G* o *B* según que la concentración del líquido se encuentre a la derecha o a la izquierda de la recta *DE*.

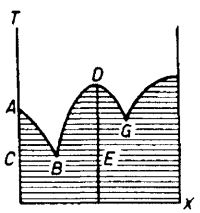


FIG. 39

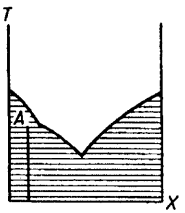


FIG. 40

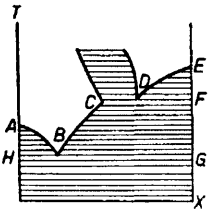


FIG. 41

7. Ambas componentes se mezclan en estado líquido en cualquier proporción, pero en estado sólido no se mezclan en absoluto, sino que forman un compuesto químico que, sin embargo, se descompone a cierta temperatura — antes de que se inicie la fusión. La recta que fija la composición de este compuesto no puede terminar, como sucedía en el caso anterior, en el punto de concentraciones iguales, ya que no se alcanza el punto de fusión. Por ello, puede terminar en un punto triple del tipo representado en la figura 31 del § 99 (punto *A* de la figura 40). En la figura 40, que representa una forma posible del diagrama de estado para este caso, es fácil ver en qué fases tiene lugar la descomposición en los diferentes puntos de la región rayada.

8. En el estado sólido las componentes no se mezclan en absoluto, y en el líquido, no en todas proporciones. En este caso se tienen dos puntos triples en los que se encuentran en equilibrio el líquido con dos substancias puras sólidas (punto *B* de la figura 41) y una de las substancias puras con dos mezclas en fases líquidas de concentraciones diferentes (punto *D*). Las regiones no rayadas por encima de *ABC* y por encima de *DE* representan estados líquidos con diferentes concentraciones; la región rayada por encima de *CD*, es la región de descomposición en dos fases líquidas; la región *DEF* representa la descomposición en un líquido y una de las substancias sólidas puras, etc.

www.FreeLibros.me

§ 101. Intersección de las curvas especiales de una superficie de equilibrio

Las líneas de los cuatro tipos considerados en el § 99 (críticas, de tres fases, de iguales concentraciones y de substancia pura) se encuentran todas sobre una misma superficie (la superficie de equilibrio). Por ello, en general, se cortan entre sí. Indiquemos algunas propiedades de los puntos de intersección de estas líneas.

Se puede demostrar que dos líneas críticas no pueden cortarse. También es imposible la intersección de dos líneas de iguales concentraciones. No nos detendremos aquí en la demostración de estas proposiciones.

Veamos ahora (de nuevo sin demostrarlas) las propiedades de los demás puntos de intersección. Todas estas propiedades resultan casi inmediatamente de las propiedades generales de las curvas de equilibrio, estudiadas en el § 99. En las figuras representaremos las proyecciones de las líneas que se cortan sobre el plano P, T (véase § 99). Su forma se toma, por supuesto, arbitrariamente. La línea de puntos representa en todas ellas una línea crítica, la de trazo continuo, una línea de equilibrio de fases de una substancia pura, la línea de trazos, una línea de iguales concentraciones y, finalmente, la línea de trazos y puntos, una línea de tres fases. Los símbolos literales tienen el mismo sentido que en las figuras 25-28 del § 99.

En el punto de intersección de una línea crítica con una línea de substancia pura (fig. 42, *a*) terminan una y otra. También terminan en su punto de intersección una línea crítica con una de tres fases (fig. 42, *b*). En la intersección de una línea de substancia pura con una línea de iguales concentraciones termina solamente esta última (fig. 42, *c*). En este caso, ambas curvas son tangentes entre sí en el punto de intersección. Lo mismo ocurre en la intersección de una línea de iguales concentraciones con una crítica (fig. 42, *d*) y con una de tres fases (fig. 42, *e*). En estos dos casos, la línea de iguales concentraciones termina en el punto de intersección, siendo ambas curvas tangentes entre sí en dicho punto.

El punto de intersección de líneas de tres fases (fig. 42, *f*) es un punto cuádruple, es decir, un punto de equilibrio de cuatro fases entre sí. En el punto de intersección convergen cuatro líneas de tres fases, que corresponden al equilibrio entre sí de tres de las cuatro fases.

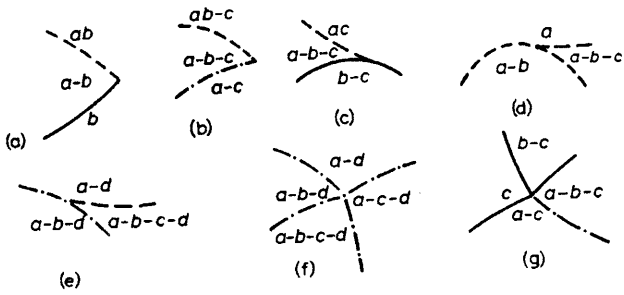


FIG. 42

www.FreeLibros.me

Finalmente, el punto de intersección de una línea de substancia pura con una de tres fases (fig. 42, *g*) debe ser, evidentemente, punto de intersección de una línea de tres fases con todas las tres líneas de equilibrio de las fases de substancia pura a la vez (correspondientes al equilibrio entre cada dos de las tres fases de substancia pura).

§ 102. Gas y líquido

Consideraremos ahora más detenidamente el equilibrio de las fases líquidas y gaseosas constituidas por dos componentes.

Para temperaturas suficientemente altas (cuando T es grande comparada con la energía media de interacción de las moléculas), todas las substancias se mezclan en proporciones arbitrarias. Dado que, por otra parte, a estas temperaturas la materia es un gas, cabe decir que, en la forma gaseosa, todas las substancias poseen una miscibilidad ilimitada (sea dicho de paso, si existen líneas críticas, cuando la diferencia entre el líquido y el gas pasa a ser en cierto sentido un convenio, también se convierte en algo convencional esta formulación).

En cambio, en estado líquido ciertas substancias se mezclan en proporciones arbitrarias, y otras, no en todas proporciones (líquidos de miscibilidad limitada).

En el primer caso, cuando ambas componentes se mezclan arbitrariamente en ambas fases, los diagramas de estado carecen de puntos triples, ya que el sistema no puede estar constituido por más de dos fases (todos los estados líquidos son una sola fase y lo mismo vale para los estados gaseosos). Consideremos la proyección de las líneas especiales de la superficie de equilibrio sobre el plano P, T. Tenemos dos líneas de equilibrio de fases de substancias puras (es decir, para concentraciones $x = 0$ ó $x = 1$ en ambas fases). Una de estas líneas se encuentra en el plano P, T, y la otra, en un plano paralelo a éste, de modo que su proyección coincide idéntica-

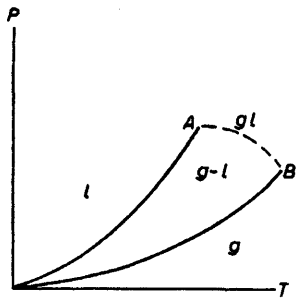


FIG. 43

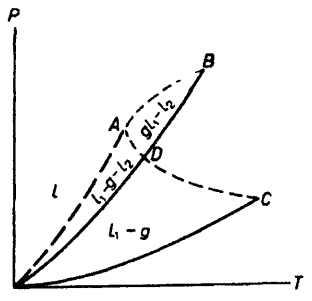


FIG. 44

mente con ella. Cada una de estas líneas termina en un cierto punto, que es el punto crítico para las fases de la correspondiente substancia pura. En estos puntos empieza

www.FreeLibros.me

y termina la línea crítica (en el punto de intersección de una línea crítica con una línea de substancia pura, terminan ambas; véase § 101). De esta manera, la proyección de todas estas líneas sobre el plano P, T tiene la forma representada en la figura 43 (las notaciones son las mismas que en los §§ 99, 101). Las letras g y l tienen el mismo significado que las letras a, b, c en las figuras de los §§ 99, 101; g designa el gas, y l, el líquido; en las regiones g y l se proyectan los estados gaseosos y líquidos; en la región g-l tanto unos como otros, y también los estados en los que tiene lugar la separación en líquido y en gas; la diferencia entre líquido y gas desaparece por encima de la línea crítica.

Si, además, existe aun una línea de iguales concentraciones, la proyección en el plano P, T tiene la forma representada en la figura 44. La proyección de la línea de iguales concentraciones se encuentra por encima de la línea que parte del origen de coordenadas O hasta B (como en la figura 44) o por debajo de OC, pero no entre ellas. Los únicos puntos de intersección de las diferentes líneas son los puntos A, B, C. El punto D no corresponde a una intersección propiamente tal de la línea de substancia pura con la crítica y existe solamente en la proyección. Las letras l_1 y l_2 representan en el dibujo fases líquidas con diferentes concentraciones. Por encima de la línea de concentraciones iguales existe solamente una fase líquida *.

Todas estas propiedades de las proyecciones de las líneas especiales sobre el plano P, T resultan evidentes si se examinan los diagramas de estado que corresponden a las intersecciones de la superficie de equilibrio con los planos de diferentes

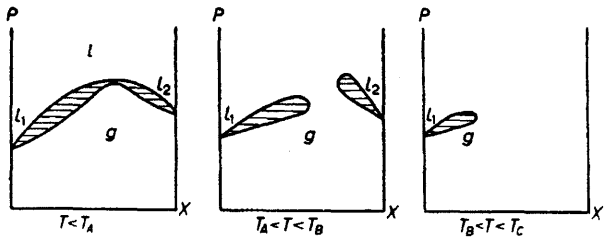


FIG. 45

temperaturas (o presiones). Así, los cortes que corresponden a las presiones hasta la presión que se tiene en el punto B y a las presiones entre los puntos A y B de la figura 43, dan los diagramas de estado representados en las figuras 32 y 34, respectivamente. En la figura 45 se representan los cortes para toda una serie de temperaturas sucesivas en la figura 44 (T_A, T_B, T_C son las temperaturas que corresponden a los puntos A, B, C): la región de separación en dos fases se « escinde » en el punto de iguales concentraciones, como resultado de lo cual se forman dos puntos críticos; luego, las dos regiones rayadas desaparecen paulatinamente, reduciéndose a un

* Dado que no nos interesan las fases sólidas, en todos los diagramas P, T las líneas parten, por conveniencia, del origen de coordenadas, como si no tuviera lugar nunca la solidificación.

www.FreeLibros.me

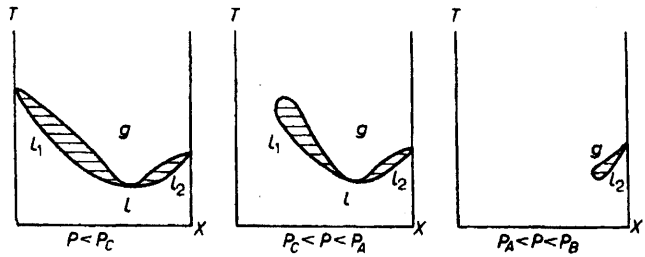


FIG. 46

solo punto sobre el eje de ordenadas, primero una, y luego la otra. En la figura 46 se representan para este mismo caso los cortes correspondientes a toda una serie de presiones sucesivas.

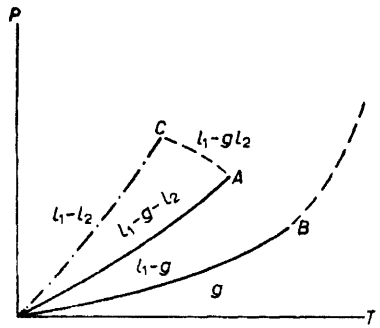


FIG. 47

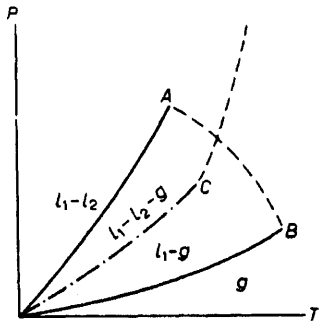


FIG. 48

Si en el estado líquido ambas componentes poseen una miscibilidad limitada, existe una línea de tres fases. Esta línea termina en un cierto punto, en el que corta a una línea crítica que parte de este mismo punto. En las figuras 47 y 48 se representa los dos tipos esencialmente distintos de diagramas (de proyecciones P, T) que pueden darse en este caso. La diferencia consiste en que, en la figura 47, la proyección

www.FreeLibros.me

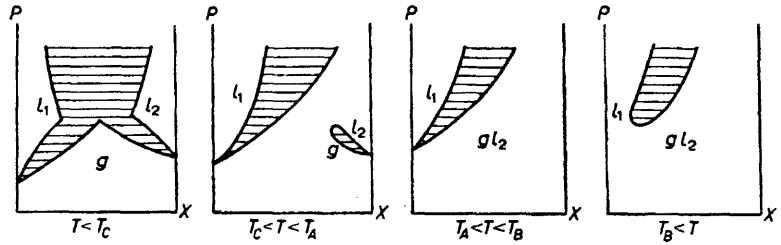


FIG. 49

de la línea de tres fases pasa por encima de ambas líneas de substancia pura, mientras que en la figura 48 pasa entre ellas (por debajo de las dos líneas de substancia pura no puede pasar una línea de tres fases, ya que en estado gaseoso las dos componentes se mezclan en proporciones arbitrarias). En ambos casos se tienen dos líneas críticas, de las cuales una se dirige hacia las altas presiones.

En las figuras 49 y 50 se han representado toda una serie de cortes sucesivos por los planos P, x y T, x para el caso que se presenta en la figura 47.

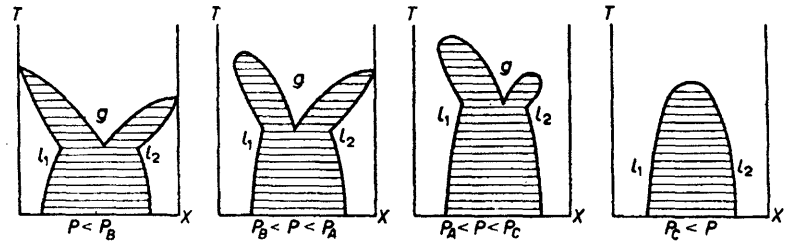


FIG. 50

Subrayaremos, para terminar, que todos los ejemplos de diagramas P, T que hemos considerado en este párrafo son tan sólo los más típicos para el equilibrio de fases líquidas y gaseosas, pero en modo alguno agotan todas las variantes posibles en principio.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 10

REACCIONES QUÍMICAS

§ 103. Condición de equilibrio químico

Una reacción química, que se desarrolla en una mezcla de substancias que reaccionan entre sí, conduce en último término al establecimiento de un estado de equilibrio en el que ya no varía la cantidad de cada una de las substancias que toman parte en la reacción. Este caso de equilibrio termodinámico se llama *equilibrio químico*. Toda reacción química se efectúa, en general, en ambas direcciones; hasta alcanzar el equilibrio, una de las direcciones de la reacción predomina sobre la otra, y en el equilibrio las dos reacciones opuestas se producen con tales velocidades que se mantienen constantes los números totales de partículas de cada una de las substancias que reaccionan. En su aplicación a las reacciones químicas, el objeto de la termodinámica es el estudio del equilibrio químico únicamente, pero no de la propia marcha de la reacción que conduce a este equilibrio.

Es importante el hecho de que el estado de equilibrio químico no depende de la manera cómo se desarrolló la reacción * (es decir, de en qué condiciones); depende solamente de las condiciones en que se encuentra la mezcla de las substancias que reaccionan en el propio estado de equilibrio. Por ello, para deducir la condición de equilibrio químico se puede hacer cualquier hipótesis acerca de como tuvo lugar la reacción.

Ante todo, convengamos en la manera de escribir las reacciones. Las reacciones químicas, como es sabido, se escriben como igualdades simbólicas que tienen la forma (si pasamos todos los términos a un mismo miembro)

$$\sum_i \nu_i A_i = 0, \tag{103.1}$$

* En particular, es independiente de si la reacción se produjo con intervención de un catalizador o sin él.

www.FreeLibros.me

donde A_i son los símbolos químicos de las substancias que reaccionan y los coeficientes ν_i son números enteros, positivos o negativos. Por ejemplo, para la reacción $2H_2+O_2 = 2H_2O$ o $2H_2+O_2 - 2H_2O = 0$ los coeficientes son $\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$.

Supondremos que la reacción se produjo a temperatura y presión constantes. Para tales procesos, el potencial químico del sistema tiende a un mínimo. En el equilibrio, por consiguiente, el potencial Φ debe tener el menor valor posible (para los valores P y T dados). Designemos por $N_1, N_2, \ldots$ los números de partículas de las diferentes substancias que intervienen en la reacción. Entonces, como condición necesaria para que Φ sea mínimo se puede escribir que es igual a cero la derivada total de Φ (para los valores dados de P y T) respecto de una de las N_i, digamos respecto de N_1:

$$\frac{\partial\Phi}{\partial N_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_2}\frac{dN_2}{dN_1}+\frac{\partial\Phi}{\partial N_3}\frac{dN_3}{dN_1}+\ldots=0.$$

Las variaciones de los números N_i en la reacción están ligadas entre sí por la ecuación de ésta: es claro que si N_1 varía en ν_1, cada uno de los restantes números N_i varía en ν_i. Con otras palabras, se puede escribir $dN_i = \nu_i/\nu_2\, dN_1$ o $dN_i/dN_1 = \nu_i/\nu_1$. Por ello, cabe escribir la igualdad anterior en la forma

$$\sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\frac{\nu_i}{\nu_1}=0.$$

Finalmente, haciendo $\partial\Phi/\partial N_i = \mu_i$ y multiplicando por ν_1, se obtiene

$$\sum_i \nu_i\mu_i = 0. \qquad (103.2)$$

Esta es precisamente la condición de equilibrio químico buscada. Para escribirla, por lo tanto, hay que substituir en la ecuación de la reacción química los símbolos A_i por los correspondientes potenciales químicos μ_i. En los casos en que son posibles en la mezcla diferentes reacciones, la condición de equilibrio del sistema será un sistema de varias ecuaciones del tipo (103.2). Cada una de ellas se forma de la manera indicada a partir de las ecuaciones de cada una de las reacciones posibles.

Observemos que la condición (103.2) conserva también su forma cuando las substancias que reaccionan se encuentran distribuidas como substancias disueltas

www.FreeLibros.me

en dos fases diferentes en contacto. Esta circunstancia se sigue de que, en el equilibrio, los potenciales químicos de cada una de las substancias en ambas fases son iguales entre sí en virtud de las condiciones de equilibrio de las fases.

§ 104. Ley de acción de las masas

Apliquemos la condición general de equilibrio químico obtenida en el párrafo anterior a las reacciones que se desarrollan en una mezcla gaseosa, suponiendo que el gas se puede considerar como perfecto.

El potencial químico de cada uno de los gases en la mezcla es igual a (véase § 95)

$$\mu_i = T \ln P_i + \chi_i(T), \tag{104.1}$$

donde P_i es la presión parcial del i-ésimo gas en la mezcla; $P_i = c_i P$. Aquí, P es la presión total de la mezcla y $c_i = N_i/N$ es la concentración del gas en cuestión, que definimos como razón del número N_i de moléculas de dicho gas al número total de moléculas en la mezcla $N = \sum_i N_i$.

Es fácil ahora escribir la condición de equilibrio químico para las reacciones en la mezcla gaseosa. Substituyendo (104.1) en (103.2) encontraremos:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = T \sum_i \nu_i \ln P_{0i} + \sum_i \nu_i \chi_i = 0,$$

donde P_{0i} son las presiones parciales de los gases en el estado de equilibrio químico, o bien

$$\sum_i \nu_i \ln P_{0i} = -\frac{1}{T} \sum_i \nu_i \chi_i.$$

Introduciendo la notación

$$K_p(T) = e^{-(\Sigma \nu_i \chi_i)/T}, \tag{104.2}$$

se sigue de aquí

$$\prod_i P_{0i}^{\nu_i} = K_p(T). \tag{104.3}$$

www.FreeLibros.me

En vez de P_{0i} se puede substituir $P\,c_{0i}$, donde c_{0i} son las concentraciones de los gases en el equilibrio químico; se obtiene entonces:

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = P^{-\Sigma\nu_i} K_p(T) \equiv K_c(P, T). \tag{104.4}$$

La magnitud que aparece a la derecha en la igualdad (104.3) o (104.4) es función solamente de la temperatura y de la presión y no depende de las cantidades iniciales de los gases que reaccionan; esta magnitud se suele llamar *constante de equilibrio químico*, y la ley expresada por las fórmulas (104.3) o (104.4) se llama *ley de acción de las masas*.

La dependencia de la constante de equilibrio de una reacción gaseosa respecto de la presión viene por completo determinada por el factor $P^{-\Sigma\nu_i}$ en el segundo miembro de la igualdad (104.4) (con todo, si las cantidades de substancias que reaccionan se expresan por sus presiones parciales, la constante de equilibrio es independiente de la presión). En cambio, establecer su dependencia con relación a la temperatura exige hacer más hipótesis acerca de las propiedades de los gases.

Así, si los gases poseen capacidades caloríficas constantes, la comparación de la expresión (103.1) con la fórmula (43.3) para el potencial termodinámico de un tal gas pone de manifiesto que las funciones $\chi_i(T)$ son de la forma

$$\chi_i(T) = \epsilon_{0i} - c_{pi} T \ln T - T\zeta_i, \tag{104.5}$$

donde c_{pi} es la capacidad calorífica y ζ_i la constante química del gas. Substituyendo esta expresión en (104.2), obtendremos la siguiente fórmula para la constante de equilibrio:

$$K_p(T) = e^{\Sigma\nu_i\zeta_i} T^{\Sigma c_{pi}\nu_i} e^{-(\Sigma\nu_i\epsilon_{0i})/T}. \tag{104.6}$$

Esta constante depende de la temperatura según una ley en esencia exponencial.

La ley de acción de las masas es válida también para reacciones entre substancias disueltas, con tal que la disolución se pueda considerar diluida. En efecto, el potencial químico de cada una de las substancias disueltas tiene la forma

$$\mu = T \ln c_i + \psi_i(P, T) \tag{104.7}$$

(se obtiene derivando el potencial termodinámico (88.3) respecto de n_i). La concentración c_i se define aquí como razón del número de partículas de la substancia

www.FreeLibros.me

disuelta dada al número de partículas del disolvente ($c_i = n_i/N$). Substituyendo(104.7) en la condición de equilibrio (103.2), obtenemos de la misma manera:

$$\prod_i c_{0i}^{\nu_i} = K(P, T) \tag{104.8}$$

donde la constante de equilibrio

$$K(P, T) = e^{-(\Sigma \nu_i \psi_i)/T}. \tag{104.9}$$

A diferencia de las reacciones gaseosas, queda aquí indeterminada la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión.

Si, además de los gases o substancias disueltas, toman parte en la reacción otras substancias cualesquiera que se encuentren en una fase condensada pura (es decir, no mezclada con otras substancias), — por ejemplo, sólidos puros —, la condición de equilibrio conduce nuevamente a la ley de acción de las masas. En este caso, sin embargo, dado que el potencial químico de las fases puras depende tan sólo de la presión y de la temperatura, en el primer miembro de la ecuación que expresa dicha ley no aparecerán las cantidades de fases puras, es decir, hay que escribir el producto de las concentraciones de los gases (o de las substancias disueltas) como si no hubiera sólidos. La presencia de estos últimos se manifiesta solamente en la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión y de la temperatura.

Si en la reacción participan solamente gases y sólidos, el potencial químico de los sólidos se puede suponer independiente de la presión, ya que la presión de los gases es relativamente pequeña, y la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión sigue siendo la misma que en (104.4). Por supuesto, la suma $\Sigma \nu_i$ en el exponente es, en tal caso, únicamente la suma de los coeficientes de las substancias gaseosas en la ecuación de la reacción.

Finalmente, la ley de acción de las masas es también válida para las reacciones en disoluciones diluidas en las que participa, junto con las substancias disueltas, también el disolvente. En efecto, al substituir en la condición de equilibrio químico, se puede prescindir de los términos del potencial químico del disolvente que contienen la concentración, términos que son pequeños, con lo que aquél queda reducido a una magnitud que depende sólo de la temperatura y de la presión. De esta manera, obtenemos de nuevo la ecuación de la ley de acción de las masas, en la que, en el primer miembro, aparecen como antes tan sólo las concentraciones de las substancias disueltas que reaccionan, pero no el disolvente.

www.FreeLibros.me

PROBLEMAS

1. Hallar la constante de equilibrio para la disociación de un gas diatómico a altas temperaturas; la molécula del gas está constituida por átomos idénticos, y en el estado normal no posee ni spin ni momento cinético orbital.

Solución. Se trata de una reacción de la forma $A_2 = 2A$. Las capacidades caloríficas de los gases A_2 y A son $c_{pA_2} = 9/2$, $c_{pA} = 5/2$ y las constantes químicas (véase (45.4), (46.4), (49.8)),

$$\zeta_A = \ln\left[g_A\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right], \qquad \zeta_{A2} = \ln\left[\frac{I}{\hbar^6\omega}\left(\frac{m}{\pi}\right)^{3/2}\right],$$

donde m es la masa del átomo A (la masa de la molécula A_2 es $2m$), g_A es el peso estadístico del estado normal del átomo A (a temperaturas suficientemente elevadas, $g_A = (2S+1)(2L+1)$, donde S, L son el spin y el momento cinético orbital del átomo). Substituyendo en (104.6), obtendremos:

$$K_p(T) = \frac{8I}{g_A^2\omega}\left(\frac{\pi}{m}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{T}}e^{\varepsilon_0/T},$$

Aquí, $\varepsilon_0 = 2\varepsilon_{0A} - \varepsilon_{0A_2}$ es la energía de disociación de la molécula.

2. Determinar cómo depende la concentración del hidrógeno que se disuelve en un metal en forma de átomos H, de la presión del gas H_2 sobre el mismo.

Solución. Considerando el proceso como la reacción química $H_2 = 2H$, escribiremos la condición de equilibrio en la forma $\mu_{H_2} = 2\mu_H$; para μ_{H_2} tomaremos el potencial químico de un gas perfecto: $\mu_{H_2} = T\ln P + \chi(T)$, y para μ_H, el potencial químico de un soluto en una disolución: $\mu_H = T\ln c + \psi$. Teniendo en cuenta que ψ depende poco de la presión (cf. § 91), se encuentra que

$$c = \text{const}\sqrt{P}.$$

§ 105. Calor de reacción

Una reacción química va acompañada de absorción o de cesión de calor. En el primer caso se habla de una reacción *endotérmica*, y en el segunda, de una reacción *exotérmica*. Es claro que si una reacción cualquiera es exotérmica, lo reacción inversa será endotérmica, y recíprocamente.

El efecto térmico de una reacción depende de las condiciones en que tiene lugar. Así, por ejemplo, hay que distinguir entre los efectos térmicos de una reacción que se produce a volumen constante y los correspondientes a presión constante (esta diferencia, por otra parte, de ordinario carece de importancia, relativamente).

Como en el cálculo del calor de dilución (§ 92), determinaremos primero el trabajo máximo que se puede obtener a expensas de la reacción química.

Llamaremos « reacción elemental » la reacción entre un conjunto de moléculas determinado por la ecuación de la reacción, y calcularemos la variación del poten-

www.FreeLibros.me

cial termodinámico de la mezcla de substancias que reaccionan en el curso de un cierto número, pequeño, δn de reacciones elementales; suponemos, además, que la reacción se desarrolla a temperatura y presión constantes. Tenemos:

$$\delta\Phi = \sum_i \frac{\partial\Phi}{\partial N_i}\delta N_i = \sum_i \mu_i \delta N_i.$$

El cambio del número de moléculas de la i-ésima substancia en δn reacciones elementales es igual, evidentemente, a $\delta N_i = -\nu_i \delta n$. De esta manera,

$$\delta\Phi = -\delta n \sum_i \nu_i \mu_i. \tag{105.1}$$

Como debía ser, en el equilibrio se anula $\delta\Phi/\delta n$.

La magnitud (105.1) es la expresión general del trabajo mínimo que se debe efectuar para producir δn reacciones elementales. Al mismo tiempo, es el trabajo máximo que se puede obtener a expensas del mismo número de reacciones producidas en sentido contrario.

Supongamos, primero, que la reacción tiene lugar entre gases. Utilizando para μ_i la expresión (104.1), se encuentra:

$$\delta\Phi = -\delta n(T \sum_i \nu_i \ln P_i + \sum_i \nu_i \chi_i),$$

o bien, introduciendo la constante de equilibrio:

$$\begin{aligned}\delta\Phi &= T\delta n[-\sum_i \nu_i \ln P_i + \ln K_p(T)] \\ &= T\delta n[-\sum_i \nu_i c_i + \ln K_c(P, T)].\end{aligned} \tag{105.2}$$

Para las reacciones en disoluciones, se obtiene de manera análoga mediante la expresión (104.7) para μ:

$$\delta\Phi = -\delta n(T \sum_i \nu_i \ln c_i + \sum_i \nu_i \psi_i),$$

o bien, introduciendo la constante de equilibrio $K(P, T)$:

$$\delta\Phi = T\delta n[-\sum_i \nu_i \ln c_i + \ln K(P, T)]. \tag{105.3}$$

www.FreeLibros.me

El signo de la cantidad $\delta\Phi$ determina el sentido en que tiene lugar la reacción: dado que Φ tiende a un mínimo, para $\delta\Phi < 0$ la reacción avanza (es decir, se produce « de izquierda a derecha » en la ecuación de la reacción química, y si $\delta\Phi > 0$, ello significa que, en la mezcla dada, la reacción, en realidad, se produce en sentido opuesto. Obsérvese, además, que el sentido de la reacción se puede ver también directamente a partir de la ley de acción de las masas: para la mezcla dada, formemos el producto $\Pi P_i^{\nu_i}$ y comparémoslo con el valor de la constante de equilibrio de la reacción de que se trate; si, por ejemplo, resulta que $\Pi P_i^{\nu_i} < K_p$, esto significa que la reacción avanzará — de forma que disminuyan las presiones parciales de las substancias de partida (las que aparecen con valores ν_i positivos en la ecuación de la reacción) y aumenten las presiones de los productos de la reacción (para los que $\nu_i < 0$).

Podemos ahora determinar también el calor absorbido (o cedido, según sea el signo) en δn reacciones elementales. De acuerdo con la fórmula (92.4), este calor δQ_p, para reacciones que ocurren a temperatura y a presión constantes, es igual a

$$\delta Q_p = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{\delta\Phi}{T}\right)_p.$$

Para las reacciones entre gases obtenemos, substituyendo (105.2):

$$\delta Q_p = -T^2\delta n\frac{\partial[\ln K_p(T)]}{\partial T}. \tag{105.4}$$

Análogamente, para las disoluciones es

$$\delta Q_p = -T^2\delta n\frac{\partial[\ln K(P,T)]}{\partial T}. \tag{105.5}$$

Hay que observar que δQ_p es simplemente proporcional a δn, y no depende de los valores de las concentraciones en un momento dado; por ello, estas fórmulas son también aplicables para un valor cualquiera δn, aunque no sea pequeño.

Si $Q_p > 0$, es decir, si la reacción es endotérmica, se tiene, $\partial(\ln K)/\partial T < 0$, o sea, la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura. Por el contrario, para una reacción exotérmica ($Q_p < 0$) la constante de equilibrio crece con la temperatura. Por otra parte, el crecimiento de la constante de equilibrio implica el desplazamiento del equilibrio químico en el sentido de la regeneración de las substancias de partida (la reacción marcha de « derecha a izquierda »), de modo que aumente el producto $\Pi c_{oi}^{\nu_i}$. Recíprocamente, la disminución de la constante de equilibrio conduce a un corrimiento del mismo en el sentido de la

www.FreeLibros.me

formación de los productos de reacción. Con otras palabras, es posible formular la siguiente regla: el calentamiento desplaza el equilibrio en el sentido del proceso que se produce endotérmicamente, y el enfriamiento, en el sentido del proceso exotérmico. Esta regla está en pleno acuerdo con el principio de Le Chatelier.

Para las reacciones entre gases tiene interés también el efecto térmico que ocurre a volumen (y temperatura) constante. Esta cantidad δQ_v está ligada de manera sencilla con el calor δQ_p. En efecto, la cantidad de calor absorbido en un proceso en que se mantiene constante el volumen es igual a la variación de la energía del sistema, mientras que δQ_p es igual a la variación de la entalpía. Dado que $E = W - PV$, es claro que

$$\delta Q_v = \delta Q_p - \delta(PV).$$

o bien, substituyendo $PV = T\Sigma N_i$ y $\delta N_i = -\nu_i \delta n$,

$$\delta Q_v = \delta Q_p + T\delta n \sum_i \nu_i. \tag{105.6}$$

Determinemos finalmente la variación del volumen de una mezcla de substancias que reaccionan debida a una reacción que tiene lugar a presión (y temperatura) constante. Esta cuestión es trivial para los gases:

$$\delta V = \frac{T}{P}\delta N = -\frac{T}{P}\delta n \sum_i \nu_i. \tag{105.7}$$

En particular, las reacciones que no modifican el número total de partículas ($\Sigma\nu_i = 0$) se producen sin variación de volumen.

Para las reacciones en disoluciones diluidas, en cambio, utilizaremos la fórmula $\delta V = \frac{\partial}{\partial P}\delta\Phi$ y, substituyendo (105.3) obtenemos:

$$\delta V = T\delta n \frac{\partial \ln K(P,T)}{\partial P} \tag{105.8}$$

(para los gases esta fórmula se reduce, claro está, a la (105.7) al substituir

$$K = K_p(T)P^{-\Sigma\nu_i}).$$

www.FreeLibros.me

Así pues, la variación del volumen en una reacción está ligada con la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la presión. Análogamente a lo dicho antes al tratar de la dependencia con relación a la temperatura, es fácil ver que el aumento de la presión favorece las reacciones que van acompañadas de disminución del volumen (es decir, desplaza la posición de equilibrio en el correspondiente sentido), y su disminución, a las reacciones que conducen a un aumento del volumen — de nuevo en pleno acuerdo con el principio de Le Chatelier.

§ 106. Equilibrio de ionización

A temperaturas suficientemente elevadas, las colisiones de las partículas de un gas pueden ir acompañadas de su ionización. La existencia de este *calor de ionización* conduce a que se establezca un equilibrio térmico en el que determinadas fracciones del número total de partículas del gas se encuentran en diferentes grados de ionización. Consideremos la ionización térmica de un gas monoatómico; este caso es el más interesante, ya que en el momento en que entra en juego la ionización térmica los compuestos químicos se encuentran ya, de ordinario, completamente disociados.

Desde el punto de vista termodinámico, el equilibrio de ionización es un caso particular de equilibrio químico correspondiente a « reacciones de ionización » que ocurren simultáneamente y que se pueden escribir en la forma

$$A_0 = A_1 + e^-, \qquad A_1 = A_2 + e^-, \ldots, \tag{106.1}$$

donde el símbolo A_0 representa el átomo neutro, A_1, A_2, ... los átomos ionizados simplemente, doblemente, etc., y e^-, el electrón. Cuando a estas reacciones se aplica la ley de acción de las masas, se llega al sistema de ecuaciones

$$\frac{c_{n-1}}{c_n c} = PK_p^{(n)}(T) \qquad (n = 1, 2, \ldots), \tag{106.2}$$

donde c_0 es la concentración de los átomos neutros, c_1, c_2, ... son las concentraciones de los iones de diferente multiplicidad y c es la concentración de electrones (cada una de estas concentraciones se define como razón del número de partículas de la especie dada al número total de partículas, incluidos los electrones). A estas ecuaciones hay que añadir la ecuación que expresa el carácter neutro del gas en conjunto:

$$c = c_1 + 2c_2 + 3c_3 + \ldots. \tag{106.3}$$

www.FreeLibros.me

El sistema de ecuaciones (106.2-3) determina las concentraciones de los diferentes iones en el equilibrio de ionización.

Las constantes de equilibrio $K_p^{(n)}$ se pueden calcular sin dificultad. Todos los gases que participan en las « reacciones » (gases de átomos neutros, de iones y de electrones) son monoatómicos y poseen capacidades caloríficas constantes $c_p = {}^5/_2$, con constantes químicas iguales a

$$\zeta = \ln\left[g\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right],$$

donde m es la masa de una partícula del gas dado, g es el peso estadístico de su estado normal; para los electrones es $g = 2$, y para los átomos e iones es

$$g = (2L+1)\ (2S+1)$$

(L, S, son el momento cinético orbital y el spin del átomo o del ion) *. Substituyendo estos valores en la fórmula (104.6), obtendremos la siguiente expresión para las constantes de equilibrio buscadas:

$$K_p^{(n)}(T) = \frac{g_{n-1}}{2g_n}\left(\frac{2\pi}{m}\right)^{3/2}\frac{\hbar^3}{T^{5/2}}e^{I_n/T}. \qquad (106.4)$$

m es aquí la masa del electrón e $I_n = \varepsilon_{0n} - \varepsilon_{0,n-1}$ es la energía de n-ésima ionización del átomo (n-ésimo potencial de ionización).

El grado de ionización (de multiplicidad dada n) del gas pasa a ser del orden de la unidad cuando, a medida que se aumenta la temperatura, la constante de equilibrio $K_c^{(n)} = PK_p^{(n)}$ va disminuyendo hasta alcanzar valores del orden de la unidad. Es muy importante el que, a pesar del carácter exponencial de la dependencia de la constante de equilibrio respecto de la temperatura, aquellos valores se alcanzan no para $T \sim I_n$, sino ya para valores considerablemente más bajos de la temperatura. La causa de ello consiste en que el coeficiente del factor exponencial es pequeño; en efecto, la cantidad

$$\frac{P}{T}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2} = \frac{N}{V}\left(\frac{\hbar^2}{mT}\right)^{3/2},$$

es, en general, muy pequeña — para $T \sim I$ es del orden de magnitud de la razón del volumen atómico al volumen V/N correspondiente a un átomo en el gas.

* Por las razones que se señalan más abajo, cabe admitir que incluso en un gas considerablemente ionizado todos los átomos e iones se encuentran en el estado normal.

Si el estado normal de los átomos (o de los iones) presenta estructura fina, haremos la hipótesis de que T es grande comparado con los intervalos de esta estructura.

www.FreeLibros.me

De esta manera, el gas estará ya considerablemente ionizado a temperaturas que son pequeñas comparadas con la energía de ionización. Al mismo tiempo, el número de átomos excitados en el gas será aun pequeñísimo, ya que la energía de excitación de un átomo es, en general, del mismo orden de magnitud que la energía de ionización.

En cambio, cuando T llega a ser comparable con la energía de ionización, el gas se encuentra ya prácticamente del todo ionizado. A temperaturas que son del orden de magnitud de la energía de arranque del último electrón del átomo, el gas se puede considerar como constituido exclusivamente por electrones y núcleos desnudos.

La energía de arranque I_1, del primer electrón es, de ordinario, sensiblemente menor que las energías siguientes I_n; existe, por ello, un intervalo de temperaturas para las que cabe admitir que, en el gas, junto a los átomos neutros existen solamente iones simplemente cargados. Introduciendo el grado de ionización del gas α como razón del número de átomos ionizados al número total de átomos, tendremos:

$$c = c_1 = \frac{\alpha}{1+\alpha}, \qquad c_0 = \frac{1-\alpha}{1+\alpha},$$

y la ecuación (106.2) dará:

$$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = PK_p^{(1)},$$

de donde

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{(1+PK_p^{(1)})}}, \tag{106.5}$$

con lo que queda completamente determinada la dependencia del grado de ionización respecto de la presión y de la temperatura (en el dominio de temperaturas considerado).

§ 107. Equilibrio respecto de la formación de pares

A temperaturas extraordinariamente elevadas, comparables con la energía en reposo del electrón mc^2 *, las colisiones de las partículas en la materia pueden ir acompañadas de la formación de pares de electrones (de pares electrón-positón); como resultado de ello, el propio número de partículas se convierte en una cantidad no dada, que se determina por las condiciones de equilibrio térmico.

* La energía $mc^2 = 0{,}51 \cdot 10^6$ eV, de modo que la temperatura es $mc^2/k = 6 \cdot 10^9$ grados.

www.FreeLibros.me

La formación de pares (y el proceso contrario, el de su aniquilación) puede considerarse desde el punto de vista termodinámico como la « reacción química »

$$e^+ + e^- = \gamma$$

donde los símbolos e^+ y e^- designan el positón y el electrón, y el símbolo γ uno o varios cuantos. El potencial químico de un gas de fotones es igual a cero (§ 60). Por ello, la condición de equilibrio respecto de la formación de pares tendrá la forma:

$$\mu^- + \mu^+ = 0, \tag{107.1}$$

igualdad en la que μ^- y μ^+ son los potenciales químicos de los gases electrónico y positónico. Hay que subrayar que se entiende aquí por tal la expresión relativista del potencial químico, que incluye la energía en reposo de las partículas (cf. § 27), energía que interviene de manera esencial en el proceso de formación de pares.

Ya para temperaturas $T \sim mc^2$, el número de pares que se forman (por unidad de volumen) es muy grande comparado con la densidad de electrones atómicos (véase la nota en la página siguiente). Por lo tanto, cabe suponer con aproximación suficiente que el número de electrones es igual al número de positones. Entonces es $\mu^- = \mu^+$, y la condición (107.1) da:

$$\mu^- = \mu^+ = 0,$$

es decir, en el equilibrio los potenciales químicos de los electrones y de los positones deben ser iguales a cero.

Electrones y positones obedecen a la estadística de Fermi; por consiguiente, su número se obtiene integrando la distribución (55.3) con $\mu = 0$:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2\hbar^3}\int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{\varepsilon/T}+1} \tag{107.2}$$

donde ε viene determinada por la expresión relativista $\varepsilon = c\sqrt{p^2+m^2c^2}$.

Para $T \ll mc^2$, este número es exponencialmente pequeño ($\sim e^{-mc^2/T}$). En el caso contrario, en cambio, es decir, cuando $T \gg mc^2$, podemos hacer $\varepsilon = cp$ y la fórmula (107.2) dará:

$$N^+ = N^- = \frac{V}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x+1}.$$

www.FreeLibros.me

La integral que aquí aparece se expresa mediante la función ζ (véase la nota en la página 188), y se obtiene *:

$$N^+ = N^- = \frac{3\zeta(3)}{2\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 = 0{,}183\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3. \tag{107.3}$$

De la misma manera se encuentran la energía de los gases de positones y de electrones:

$$E^+ = E^- = \frac{VT}{\pi^2}\left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3 \int_0^\infty \frac{x^2\,dx}{e^x+1} = \frac{7\pi^2}{120}\frac{T^4}{(\hbar c)^3}V. \tag{107.4}$$

Esta cantidad representa los $^7/_8$ de la energía de la radición negra en el mismo volumen.

PROBLEMA

Determinar la densidad de equilibrio de los electrones y los positones para $T \ll mc^2$.

Solución. Mediante la expresión (46.1 a) del potencial químico (a la que hay que añadir mc^2) obtendremos:

$$n^+n^- = 4\left(\frac{mT}{2\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-2mc^2/T},$$

donde $n^- = N^-/V$, $n^+ = N^+/V$ son las densidades de electrones y de positones. Si n_0 es la densidad inicial de electrones (cuando no hay formación de pares), se tendrá $n^- = n^+ + n_0$ y, por lo tanto:

$$n^+ = n^- - n^0 = -\frac{n_0}{2} + \left[\frac{n_0^2}{4} + \frac{1}{2}\left(\frac{mT}{\pi\hbar^2}\right)^3 e^{-2mc^2/T}\right]^{1/2}.$$

* Para $T \sim mc^2$, el volumen que corresponde a una de las partículas que se forman es del orden de $(\hbar/mc)^3$, es decir, del cubo de la longitud de onda de Compton. Este volumen es muy pequeño comparado con las dimensiones atómicas (por ejemplo, comparado con el cubo del radio de Bohr $(\hbar^2/me^2)^3$).

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 11

PROPIEDADES DE LA MATERIA A MUY GRANDES DENSIDADES

§ 108. Ecuación de estado de la materia a grandes densidades

El estudio de las propiedades de la materia cuando su densidad es sumamente elevada posee un gran interés fundamental. Veamos cualitativamente cómo varían estas propiedades a medida que, de manera gradual, se aumenta la densidad.

Cuando el volumen que corresponde a un átomo llega a ser menor que las dimensiones atómicas ordinarias, los átomos pierden su individualidad, con lo que la materia se transforma en un plasma nuclear-electrónico fuertemente comprimido. Si la temperatura de la materia no es muy elevada, la componente electrónica de este plasma representa un gas de Fermi degenerado. Al final del § 56 se hizo notar una singular propiedad de este gas: su comportamiento como gas « perfecto » se acentúa a medida que aumenta la densidad. Por ello, para una compresión suficiente de la materia deja de tener importancia el papel de la interacción de los electrones con los núcleos (y entre sí), de modo que se pueden utilizar las fórmulas de un gas de Fermi perfecto. Según la condición (56.9), esto ocurre cuando se cumple la desigualdad

$$n_e \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 Z^2,$$

en la que n_e es el número de electrones por unidad de volumen, m_e es la masa del electrón y Z un cierto número atómico medio de la materia. De aquí se sigue para la densidad total de la materia la desigualdad

$$\rho \gg \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2 \sim 20 Z^2 \text{g/cm}^3, \tag{108.1}$$

www.FreeLibros.me

donde m' es la masa que corresponde a un electrón, de modo que $\varrho = n_e m'$ *. En cuanto al « gas nuclear », puede encontrarse todavía lejos de la degeneración debido a que la masa de un núcleo es grande, pero su contribución, por ejemplo, a la presión de la materia carece en cualquier caso de importancia comparada con la presión del gas electrónico.

De esta manera, en las condiciones consideradas, las propiedades termodinámicas de la materia se determinan por las fórmulas obtenidas en el § 56 aplicadas a la componente electrónica. En particular, para la presión tenemos **:

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5}\frac{\hbar^2}{m_e}\left(\frac{\varrho}{m'}\right)^{5/3}. \tag{108.2}$$

La condición (108.1) relativa a la densidad da para la presión la desigualdad numérica $P \gg 5 \cdot 10^6 Z^{10/3}$ atm.

En las fórmulas escritas se supone que el gas electrónico es no-relativista. Esto exige que sea pequeño el impulso límite de Fermi p_0 comparado con mc (véase § 58), lo que conduce a la desigualdad

$$\varrho \ll 2 \cdot 10^6 \text{ g/cm}^3, \qquad P \ll 10^{17} \text{ atm}.$$

Cuando la densidad y la presión del gas llegan a ser comparables con los valores indicados, el gas electrónico pasa a ser relativista, y cuando se cumplen las desigualdades contrarias, se convierte en ultrarrelativista. En este último caso, la ecuación de estado de la materia se determina por la fórmula (58.4), según la cual

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4}\hbar c\left(\frac{\varrho}{m'}\right)^{4/3}. \tag{108.3}$$

Un ulterior aumento de la densidad conduce a estados en los que las reaccciones nucleares que consisten en la captura de electrones por los núcleos (con emisión simultánea de un neutrino) resultan ventajosas desde el punto de vista termodidinámico. Como resultado de una tal reacción, disminuye la carga del núcleo (sin

* En todas las estimaciones numéricas, se admite en este párrafo que el peso atómico medio de la materia es el doble de su número atómico medio, de manera que m' es igual al doble de la masa del protón. Haremos notar que la temperatura de degeneración de los electrones, correspondiente a una densidad de la materia $\varrho \sim 20\, Z^2$ g/cm^3, es del orden de magnitud de $10^6\, Z^{4/3}$ grados.

** Esta expresión representa el primer término de un desarrollo en potencias del recíproco de la densidad [$(1/n_e)\,(m_e e^2/\hbar^2)^3$ es un parámetro pequeño, pero un criterio más preciso de pequeñez depende también de Z]. En la aproximación siguiente, que contiene la potencia suplementaria $\varrho^{-1/3}$, una contribución a la energía del plasma resulta de la interacción eléctrica de los electrones y los núcleos. Esta energía alcanza un mínimo cuando los núcleos están distribuidos de manera ordenada, es decir, cuando los núcleos forman una « red cristalina ». El cálculo de las correspondientes correcciones a la ecuación de estado puede verse en A. A. Abrikosov, *ZhETF*, 39, 1797 (1960).

www.FreeLibros.me

que varíe su peso), lo que, en general, conduce a una disminución de su energía de enlace, es decir, a una disminución de su defecto de masa. Cuando la densidad de la materia es suficientemente grande, la desventaja energética de este proceso se compensa sobradamente por la disminución de la energía del gas electrónico degenerado como consecuencia de la disminución del número de electrones.

No es difícil escribir las condiciones termodinámicas que determinan el « equilibrio químico » de la reacción nuclear descrita, la cual puede escribirse en forma de igualdad simbólica:

$$A_Z + e^- = A_{Z-1} + \nu,$$

donde A_Z designa un núcleo de masa A y carga Z; e^-, un electrón, y ν, un neutrino. Los neutrinos no son retenidos por la materia y abandonan el cuerpo; este proceso debe conducir a un enfriamiento continuo de aquél. Por ello, la consideración del equilibrio térmico tiene sentido en estas condiciones tan sólo tomando igual a cero la temperatura de la materia. El potencial del neutrino no debe entonces aparecer en la ecuación de equilibrio. El potencial químico de los núcleos viene determinado en esencia por su energía interna, que designaremos por $-\varepsilon_{A,Z}$ (es frecuente llamar energía de enlace a la cantidad positiva $\varepsilon_{A,Z}$). Finalmente, representemos por $\mu_e(n_e)$ el potencial químico del gas electrónico como función de la densidad de partículas n_e en el mismo. Entonces, la condición de equilibrio químico se escribe en la forma $-\varepsilon_{A,Z} + \mu_e(n_e) = -\varepsilon_{A,Z-1}$ o bien, introduciendo la notación $\varepsilon_{A,Z} - \varepsilon_{A,Z-1} = \Delta$:

$$\mu_e(n_e) = \Delta.$$

Utilizando la fórmula (58.2) para el potencial químico de un gas degenerado ultrarrelativista, se obtiene:

$$n_e = \frac{\Delta^3}{3\pi^2(c\hbar)^3}. \tag{108.4}$$

Así, pues, la condición de equilibrio conduce a un valor constante de la densidad electrónica. Esto significa que en un aumento gradual de la densidad de la materia, la reacción nuclear considerada se inicia cuando la densidad electrónica alcanza el valor (108.4). Si se sigue comprimiendo la materia, un número cada vez mayor de núcleos capturarán cada uno un electrón, de modo que el número total de electrones disminuirá, pero su densidad seguirá siendo la misma. Junto con la densidad electrónica, será también constante la presión de la materia que,

www.FreeLibros.me

como antes, viene determinada esencialmente por la presión del gas electrónico; en efecto, la substitución de (108.4) en (108.3) da:

$$P = \frac{\Delta^4}{12\pi^2(\hbar c)^3}. \tag{108.5}$$

Así seguirán las cosas hasta que todos los núcleos hayan capturado cada uno un electrón.

Para densidades y presiones todavía más elevadas, tendrán lugar más capturas de electrones por los núcleos acompañadas de una disminución mayor de la carga de estos últimos. Al final, los núcleos, que contienen un número excesivo de neutrones, se convertirán en inestables y se desintegrarán. Para una densidad $\varrho \sim 3 \cdot 10^{11}$ g/cm^3 (y una presión $P \sim 10^{24}$ atm) los neutrones comienzan a predominar en número sobre los electrones, y ya cuando $\varrho \sim 10^{12}$ g/cm^3 pasan a predominar también por la presión que determinan. Comienza aquí el intervalo de densidades en el que la materia se puede considerar, en esencia, como un gas de Fermi neutrónico degenerado con una pequeña adición de electrones y de diferentes núcleos cuya concentración viene determinada por las condiciones de equilibrio de las correspondientes reacciones nucleares. La ecuación de estado de la materia en dicho intervalo es

$$P = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{5} \frac{\hbar^2}{m_n^{8/3}} \varrho^{5/3} \tag{108.6}$$

donde m_n es la masa del neutrón.

Finalmente, para densidades $\varrho \gg 6 \cdot 10^{15}$ g/cm^3 el gas neutrónico degenerado se comporta como ultrarrelativista y la ecuación de estado se determinará por la fórmula

$$P = \frac{(3\pi^2)^{1/3}}{4} \hbar c \left(\frac{\varrho}{m_n}\right)^{4/3}. \tag{108.7}$$

Sin embargo, no hay que perder de vista que para densidades del orden de la densidad de la materia nuclear cobran importancia las fuerzas nucleares específicas (interacción fuerte de los nucleones). En este dominio de valores de la densidad, la fórmula (108.7) puede tener tan sólo un sentido cualitativo. En el estado actual de nuestros conocimientos acerca de las interacciones fuertes, es imposible llegar a conclusiones definidas acerca del estado de la materia cuando las densidades alcanzan valores considerablemente mayores que el de la materia nuclear. Advirtamos solamente que, en dicho dominio, hay que esperar que intervengan también otras partículas además de los neutrones. Dado que las partículas de cada especie

www.FreeLibros.me

ocupan su propia sucesión de estados, la transformación de los neutrones en otras partículas puede resultar termodinámicamente ventajosa como consecuencia de la disminución de la energía límite de la distribución de Fermi de los neutrones.

§ 109. Equilibrio de los cuerpos de gran masa

Consideremos un cuerpo de masa muy grande cuyas partes se mantienen juntas por las fuerzas de atracción gravitatoria. Cuerpos reales de gran masa los conocemos en forma de estrellas, que emiten continuamente energía y que en modo alguno se encuentran en un estado de equilibrio térmico. Sin embargo, posee un interés fundamental el estudio del equilibrio de un cuerpo cuya masa es muy grande. Prescindiremos en este caso de la influencia de la temperatura sobre la ecuación de estado, es decir, consideraremos un cuerpo que se encuentra en el cero absoluto (cuerpo « frío »). Dado que, en condiciones reales, la temperatura de la superficie exterior es mucho más baja que la temperatura interna, la consideración de un cuerpo con una temperatura constante diferente de cero carece en cualquier caso de sentido físico.

Además, supondremos que el cuerpo no gira; entonces, cuando se encuentre en equilibrio tendrá forma esférica y la distribución de densidad en él presentará simetría central.

La distribución de equilibrio de la densidad (y de las otras magnitudes termodinámicas) en el cuerpo vendrá determinada por las siguientes ecuaciones. El potencial gravitatorio newtoniano ϕ satisface la ecuación diferencial

$$\Delta\phi = 4\pi G\rho,$$

donde ϱ es la densidad de la materia y G es la constante gravitatoria newtoniana; en el caso de simetría central, tenemos:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\right) = 4\pi G\varrho. \tag{109.1}$$

Además, en el equilibrio térmico debe cumplirse la condición (25.2); en un campo gravitatorio la energía potencial de una partícula de masa m' es $m'\phi$, de modo que tenemos:

$$\mu + m'\phi = \text{const} \tag{109.2}$$

igualdad en la que m' es la masa de una partícula del cuerpo y hemos prescindido para simplificar del subíndice cero en el potencial químico de la materia en ausencia

www.FreeLibros.me

de campo. Despejando en (109.2) ϕ en función de μ y substituyendo en la ecuación (109.1), podemos escribir esta última en la forma

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\right) = -4\pi m' G\varrho. \tag{109.3}$$

Al aumentar la masa del cuerpo gravitante aumenta también, claro está, su densidad media (este hecho se verá confirmado por los cálculos que siguen). Por ello y por lo expuesto en el párrafo anterior, para una masa total M del cuerpo suficientemente grande, se puede considerar la materia que lo constituye como un gas electrónico de Fermi degenerado — no relativista al principio, y, luego, para masas todavía mayores, relativista.

El potencial químico de un gas electrónico degenerado no-relativista está ligado con la densidad del cuerpo por la igualdad

$$\mu = \frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2}\frac{\hbar^2}{m_e m'^{2/3}}\varrho^{2/3} \tag{109.4}$$

(fórmula (56.3), en la que se ha hecho $\varrho = m'N/V$; m' es la masa que corresponde a un electrón, m_e, la masa del electrón). Despejando de aquí ϱ en función de μ y substituyendo en (109.3), obtendremos la ecuación siguiente *:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\right) = -\lambda\mu^{3/2}, \qquad \lambda = \frac{2^{7/2}m_e^{3/2}m'^2G}{3\pi\hbar^3}. \tag{109.5}$$

Las soluciones de esta ecuación que tienen sentido físico no pueden tener singularidades en el origen de coordenadas: $\mu \to \text{const}$ para $r \to 0$. Esto conduce automáticamente a la condición relativa a la derivada primera

$$\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r} = 0 \text{ para } r = 0. \tag{109.6}$$

* Es fácil ver que para un gas eléctricamente neutro constituido por electrones y núcleos atómicos, la condición de equilibrio se puede escribir en la forma (109.2), con el potencial químico de los electrones en vez de μ y con la masa correspondiente a un electrón en vez de m'. En efecto, al deducir esta condición de equilibrio (§ 25) se consideró el paso de una cantidad infinitamente pequeña de materia de un lugar a otro. Pero en un gas formado por partículas cargadas de ambos signos, hay que imaginar este paso como el correspondiente a una cierta cantidad de materia neutra (es decir, de electrones y de núcleos a la vez). La separación de cargas de ambos signos es energéticamente muy desventajosa, debido a que aparecen entonces campos eléctricos muy intensos. Por ello, obtendremos la ecuación de equilibrio en la forma

$$\mu_{\text{nuc}} + Z\mu_{\text{el}} + (m_{\text{nuc}} + Zm_{\text{el}})\phi = 0$$

(a cada núcleo corresponden Z electrones). Debido a que la masa de los núcleos es muy grande (comparada con la masa de los electrones) su potencial químico es muy pequeño comparado con μ_{el}. Prescindiendo de μ_{nuc} y dividiendo la ecuación por Z, se obtendrá:

$$\mu_{\text{el}} + m'\phi = 0.$$

Si se toma para la masa atómica de los núcleos aproximadamente el doble de su número atómico, se puede hacer m' igual al doble de la masa del protón ($m' = 2\,m_p$).

www.FreeLibros.me

como se sigue inmediatamente de la ecuación (109.5) después de integrar respecto de r:

$$\frac{d\mu}{dr} = -\frac{\lambda}{r^2}\int_0^r r^2\mu^{3/2}\,dr.$$

Se pueden obtener ya toda una serie de importantes resultados aplicando a la ecuación (109.5) simples consideraciones de dimensión. Las soluciones de la ecuación (109.5) contienen solamente dos parámetros constantes — la constante λ y, por ejemplo, el radio del cuerpo, R —, cuyo valor determina unívocamente la solución. A partir de estas dos cantidades se puede formar una única cantidad cuyas dimensiones sean las de una longitud (el propio radio R) y una cantidad con las dimensiones de una energía: $1/(\lambda^2R^4)$ (la constante λ tiene las dimensiones cm^{-2} $\text{erg}^{-1/2}$). Es claro, por lo tanto, que la función $\mu(r)$ debe ser de la forma

$$\mu(r) = \frac{1}{\lambda^2R^4}f\left(\frac{r}{R}\right) \tag{109.7}$$

donde f es una cierta función que depende solamente de la razón sin dimensiones r/R. Dado que la densidad ϱ es proporcional a $\mu^{3/2}$, la distribución de densidad debe tener la forma

$$\varrho(r) = \frac{\text{const}}{R^6}F\left(\frac{r}{R}\right).$$

Así, pues, al variar las dimensiones de la esfera, la distribución de densidad en la misma cambia según una ley de semejanza, de manera que la densidad en puntos homólogos es inversamente proporcional a R^6. En particular, la densidad media de la esfera será inversamente proporcional a R^6:

$$\bar{\varrho} \propto \frac{1}{R^6}.$$

Por consiguiente, la masa total M del cuerpo es, en cambio, inversamente proporcional al cubo del radio:

$$M \propto \frac{1}{R^3}.$$

Estas dos relaciones se pueden escribir también en la forma

$$R \propto M^{-1/3}, \quad \varrho \propto M^2. \tag{109.8}$$

www.FreeLibros.me

Las dimensiones de una esfera en equilibrio, por lo tanto, son inversamente proporcionales a la raíz cúbica de su masa total y la densidad media es proporcional al cuadrado de la misma. Esto último confirma la hipótesis, hecha más arriba, según la cual la densidad del cuerpo gravitante crece al aumentar su masa.

El hecho de que una esfera gravitante formada por un gas de Fermi degenerado no-relativista puede encontrarse en equilibrio, cualquiera que sea el valor de la masa total M, se podría haber previsto en virtud de las siguientes consideraciones cualitativas. La energía cinética total de las partículas de un tal cuerpo es proporcional a $N(N/V)^{2/3}$ [véase (56.6)], o bien, lo que es lo mismo, a $M^{5/3}/R^2$ y la energía gravitatoria del gas en conjunto es negativa y proporcional a M^2/R. La suma de dos expresiones de este tipo puede tener un mínimo (como función de R) cualquiera que sea M, siendo $R \sim M^{-1/3}$.

Substituyendo (109.7) en (109.5) e introduciendo la variable sin dimensiones $\xi = r/R$, encontramos que la función $f(\xi)$ satisface la ecuación

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\xi^2\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\xi}\right) = -f^{3/2} \tag{109.9}$$

con las condiciones de contorno $f'(0) = 0$, $f(1) = 0$. Esta ecuación no se puede resolver en forma analítica y debe integrarse numéricamente. Resulta así en particular

$$f(0) = 178{,}2, \qquad f'(1) = -132{,}4.$$

Mediante estos valores numéricos es fácil determinar el valor de la constante MR^3. Multiplicando la ecuación (109.1) por r^2 e integrando respecto de r entre 0 y R, obtendremos:

$$GM = R^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R} = -\frac{R^2}{m'}\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\lambda^2 R^3}$$

de donde *

$$MR^3 = 91{,}9\frac{\hbar^6}{G^3 m_e^3 m'^5}. \tag{109.10}$$

* En el párrafo anterior vimos que la materia se puede considerar como un gas electrónico degenerado no relativista para densidades $\varrho \gg 20\,Z^2$ g/cm^3. Si a la densidad media de la esfera considerada se impone que cumpla esta desigualdad, se encuentra para su masa la condición

$$M \gg 5{,}10^{-3} Z \odot$$

donde $\odot = 2\cdot 10^{33}$ g es la masa del Sol y m' se ha tomado igual al doble de la masa del protón. A estas masas corresponden radios menores que $5\cdot 10^4\, Z^{-1/3}$ km.

Como referencia, indicaremos que para $m' = 2\,m_p$ es

$$MR^3 = 1{,}40\,.\,10^{60}\text{g/cm}^3$$

www.FreeLibros.me

Finalmente, para la razón de la densidad en el centro $\varrho(0)$ a la densidad media es fácil hallar

$$\frac{\varrho(0)}{\bar{\varrho}} = -\frac{f^{3/2}(0)}{3f'(1)} = 5{,}99. \tag{109.11}$$

En la figura 51 (curva *I*) se representa gráficamente la razón $\varrho(r)/\varrho(0)$ como función de r/R.

Pasemos ahora a estudiar el equilibrio de una esfera constituida por un gas electrónico ultrarrelativista degenerado. La energía cinética total de las partículas de este gas es proporcional a $N(N/V)^{1/3}$ [véase (58.3)] o bien, de otra manera, a $M^{4/3}/R$; su energía gravitatoria, en cambio, es proporcional a M^2/R. Por lo tanto, ambas magnitudes dependen de R de la misma manera y su suma tendrá también la forma $\text{const} \cdot R^{-1}$. De aquí se sigue que el cuerpo en ningún caso podrá encontrarse en equilibrio: si $\text{const} > 0$, tenderá a expandirse (hasta que el gas llegue a ser no-relativista); si, en cambio, $\text{const} < 0$, la disminución de la energía total corresponderá a un tendencia de R a cero, es decir, el cuerpo se contraerá infinitamente. Sólo en el caso particular en que $\text{const} = 0$ el cuerpo puede encontrarse en equilibrio, siendo éste un equilibrio indiferente, con dimensiones arbitrarias de R.

Estas consideraciones cualitativas se ven plenamente confirmadas, claro está, por un análisis cuantitativo exacto. El potencial químico del gas relativista considerado está ligado con la densidad por [véase (58.2)]

$$\mu = (3\pi^2)^{1/3}\hbar c\left(\frac{\varrho}{m'}\right)^{1/3} \tag{109.12}$$

En vez de la ecuación (109.5), obtenemos:

$$\frac{1}{r^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r^2\frac{\mathrm{d}\mu}{\mathrm{d}r}\right) = -\lambda\mu^3, \qquad \lambda = \frac{4Gm'^2}{3\pi c^3\hbar^3}. \tag{109.13}$$

Teniendo en cuenta que λ tiene ahora las dimensiones $\mathrm{erg}^{-2}\,\mathrm{cm}^{-2}$, se encuentra que el potencial químico, como función de r, debe tener la forma

$$\mu(r) = \frac{1}{R\sqrt{\lambda}}f\left(\frac{r}{R}\right) \tag{109.14}$$

y la distribución de densidad es

$$\varrho(r) = \frac{\text{const}}{R^3}F\left(\frac{r}{R}\right).$$

www.FreeLibros.me

Así, pues, la densidad media será en este caso inversamente proporcional a R^3 y la masa total $M \sim R^3\bar{\varrho}$ resulta ser una constante independiente de las dimensiones de la esfera:

$$\bar{\varrho} \propto \frac{1}{R^3}, \qquad M = \text{const} \equiv M_0. \tag{109.15}$$

M_0 es el único valor de la masa para el que es posible el equilibrio; para $M > M_0$ el cuerpo tenderá a contraerse infinitamente, y para $M < M_0$, se expandirá.

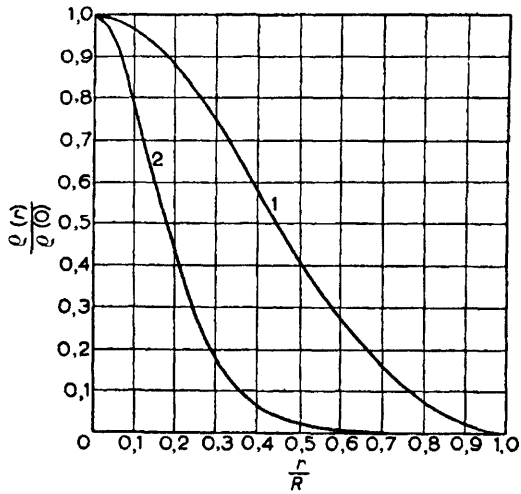


FIG. 51

Para un cálculo exacto de la « masa crítica » M_0 es necesario efectuar la integración numérica de la ecuación

$$\frac{1}{\xi^2}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\xi}\left(\xi^2\frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}\xi}\right) = -f^3, \qquad f'(0) = 0, \quad f(1) = 0, \tag{109.16}$$

a la que satisface la función $f(\xi)$ de (109.14). Se obtiene ahora:

$$f(0) = 6{,}897, \quad f'(1) = -2{,}018.$$

Para la masa total se encuentra:

$$GM_0 = R^2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}r}\bigg|_{r=R} = -\frac{f'(1)}{m'\sqrt{\lambda}},$$

www.FreeLibros.me

de donde

$$M_0 = \frac{3{,}1}{m'^2}\left(\frac{\hbar c}{G}\right)^{3/2}. \tag{109.17}$$

Haciendo m' igual al doble de la masa del protón, obtendremos $M_0 = 1{,}45\,\odot$. Finalmente, la razón de la densidad en el centro a la densidad media es igual a

$$\frac{\varrho(0)}{\bar{\varrho}} = -\frac{f^3(0)}{3f'(1)} = 54{,}2.$$

En la figura 51 (curva 2) se representa gráficamente $\varrho(r)/\varrho(0)$ en función de r/R para el caso ultrarrelativista.

Los resultados obtenidos para la dependencia entre la masa y el radio de un cuerpo esférico « frío » en equilibrio se puede representar, en todo el intervalo de variación de R, como una curva única que determina la función $M = M(R)$. Para grandes valores de R (y, por lo tanto, pequeñas densidades del cuerpo), el gas electrónico se puede considerar como no-relativista y la función $M(R)$ decrece según la ley $M \sim R^{-3}$. En cambio, para valores de R suficientemente pequeños, la densidad es tan grande que se presenta el caso ultrarrelativista y la función $M(R)$ posee un valor casi constante (igual a M_0; rigurosamente hablando, $M(R) \to M_0$ para $R \to 0$). En la figura 52 se ha representado la curva $M = M(R)$ calculada con $m' = 2m_p$ *. Hay que hacer notar que el valor límite $1{,}45\,\odot$ se alcanza tan sólo de manera muy lenta; esto se debe al hecho de que la densidad disminuye rápidamente a medida que nos apartamos del centro del cuerpo; por ello, el gas puede ser ya ultrarrelativista cerca del centro y, a la vez, no-relativista en una parte considerable de su volumen. Observemos también que la parte inicial de la curva (valores de R excesivamente pequeños) no tiene una significación física real. En efecto, para radios suficientemente pequeños, la densidad llega a ser tan grande que en la materia comienzan a producirse reacciones nucleares. La presión crecerá entonces, al aumentar la densidad, más lentamente que $\varrho^{4/3}$ y con una tal ecuación de estado es totalmente imposible cualquier equilibrio **.

* La construcción de la parte intermedia de la curva se efectúa por integración numérica de la ecuación (109.3) con la ecuación de estado exacta del gas degenerado, es decir, con un potencial químico ligado con la densidad por la relación

$$\varrho = \frac{m'}{3\pi^2\hbar^3}p_0^3 = \frac{m'}{3\pi^2\hbar^3}\left(\frac{\mu^2}{c^2} - m_e{}^2c^2\right)^{3/2},$$

donde p_0 es el impulso límite de Fermi.

** Si el potencial químico es proporcional a una potencia de la densidad $\mu \sim \varrho^n$ (y, de acuerdo con esto, $P \sim \varrho^{n+1}$), la energía interna del cuerpo será proporcional a $V\varrho^{n+1}$ o, de otra manera, a M^{n+1}/R^{3n}; la energía gravitatoria, en cambio, es como antes proporcional a $-M^2/R$. Es fácil ver que para $n < 1/3$ la suma de estas dos expresiones, como función de R, presenta, sí, un extremo, pero éste resulta ser un máximo, no un mínimo.

www.FreeLibros.me

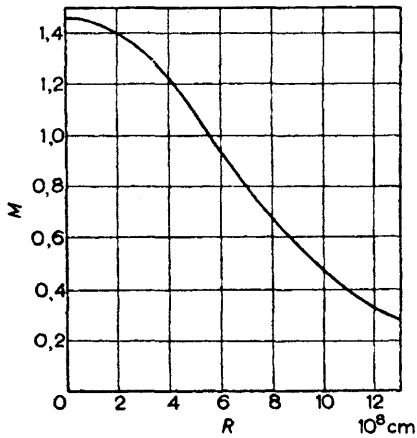


FIG. 52

Finalmente, esta curva carece también de sentido para valores demasiado grandes de R (y pequeños de M); conforme se indicó ya (véase la nota de la página 399), en este intervalo deja de ser aplicable la ecuación de estado de la materia utilizada por nosotros. En relación con esto hay que señalar que existe un límite superior para las dimensiones que puede alcanzar en general un cuerpo « frío ». En efecto, a grandes dimensiones del cuerpo corresponden en la curva de la figura 52 masas pequeñas y una pequeña densidad de la materia. Pero cuando las densidades llegan a ser suficientemente pequeñas, la materia se encuentra en su estado « atómico » ordinario y, para las temperaturas que nos interesan, será un sólido. Las dimensiones de un cuerpo constituido por esta materia disminuirán, evidentemente, cuando se sigue disminuyendo su masa, y no aumentarán, como en la figura 52. La verdadera curva $R = R(M)$, por consiguiente, debe tener un máximo para un cierto valor de M.

Es fácil determinar el orden de magnitud del valor máximo del radio, observando que debe corresponder a una densidad a la que cobra importancia la interacción de los electrones con los núcleos, es decir, para

$$\varrho \sim \left(\frac{m_e e^2}{\hbar^2}\right)^3 m' Z^2$$

[véase (108.1)]. Combinando esta relación con la igualdad (109.10), obtendremos:

$$R_{\max} \sim \frac{\hbar^2}{G^{1/2} e m_e m' Z^{1/3}} \sim 10^5 \frac{m_p}{m' Z^{1/3}} \text{km}. \qquad (109.18)$$

www.FreeLibros.me

§ 110. Energía de un cuerpo gravitante

La energía potencial gravitatoria de un cuerpo E_{gr} se determina, como es sabido, por la integral

$$E_{gr} = \tfrac{1}{2} \int \varrho\phi \, dV, \tag{110.1}$$

extendida a todo el volumen del mismo. Para nosotros, sin embargo, será más conveniente partir de otra representación de esta cantidad, representación que se puede obtener de la siguiente manera. Imaginemos que el cuerpo se va « formando » gradualmente con materia que « se trae » del infinito. Sea $M(r)$ la masa de materia contenida dentro de una esfera de radio r. Supongamos que hemos « traido » ya desde el infinito la masa $M(r)$ correspondiente a un determinado valor de r; entonces, el trabajo necesario para « llevar » al cuerpo una masa adicional $dM(r)$ es igual a la energía potencial de esta masa (distribuida en forma de estrato esférico de radio r y grosor dr), en el campo de la masa $M(r)$, es decir,

$$-\frac{GM(r)\,dM(r)}{r}.$$

En consecuencia, la energía gravitatoria total de una esfera de radio R es

$$E_{gr} = -G \int \frac{M(r)\,dM(r)}{r}. \tag{110.2}$$

Derivando la condición de equilibrio (109.2), se obtendrá:

$$v\frac{dP}{dr} + m'\frac{d\phi}{dr} = 0$$

(la derivación debe efectuarse suponiendo constante la temperatura, $(\partial\mu/\partial P)_T = v$ es el volumen correspondiente a una partícula). La derivada $-d\phi/dr$ es la fuerza de atracción que actúa sobre la unidad de masa a la distancia r del centro; es igual a $-GM(r)/r^2$. Introduciendo también la densidad $\varrho = m'/v$, obtenemos:

$$\frac{1}{\varrho}\frac{dP}{dr} = -\frac{GM(r)}{r^2}. \tag{110.3}$$

www.FreeLibros.me

De acuerdo con esta ecuación, substituiremos en (110.2) $-GM(r)/r = (r/\varrho)(\mathrm{d}P/\mathrm{d}r)$, escribiendo $\mathrm{d}M(r)$ en la forma $\varrho(r)\cdot 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$:

$$E_{gr} = 4\pi \int_0^R r^3 \frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}r}\,\mathrm{d}r,$$

y, finalmente, integrando por partes [teniendo en cuenta que en la superficie del cuerpo es $P(R) = 0$ y que $r^3P \to 0$ para $r \to 0$], resulta:

$$E_{gr} = -12\pi \int_0^R Pr^2\,\mathrm{d}r$$

o bien, en definitiva:

$$E_{gr} = -3\int P\,\mathrm{d}V. \tag{110.4}$$

De esta manera, la energía gravitatoria de un cuerpo en equilibrio se puede expresar como integral de su presión extendida al volumen del mismo.

Apliquemos esta fórmula a los cuerpos constituidos por un gas de Fermi degenerado que se consideraron en el párrafo anterior. Efectuaremos el cálculo de manera general, admitiendo que el potencial químico de la materia es proporcional a una cierta potencia de su densidad:

$$\mu = K\varrho^n. \tag{110.5}$$

Teniendo en cuenta que $\mathrm{d}\mu = v\,\mathrm{d}P = (m'/\varrho)\,\mathrm{d}P$, encontramos para la presión

$$P = \frac{n}{n+1}\frac{K}{m'}\varrho^{n+1}. \tag{110.6}$$

En la condición de equilibrio $(\mu/m')+\phi = \text{const}$, la constante del segundo miembro de la igualdad no es sino el potencial en la superficie del cuerpo, donde μ se anula; este potencial es igual a $-GM/R$ [$M = M(R)$ es la masa total del cuerpo], de modo que se puede escribir:

$$\phi = -\frac{\mu}{m'} - \frac{GM}{R}.$$

www.FreeLibros.me

Substituyendo esta expresión en la integral (110.1) que determina la energía gravitatoria, y utilizando las fórmulas (110.5-6), encontramos que:

$$E_{gr} = -\frac{1}{2m'}\int \mu\varrho \, dV - \frac{GM}{2R}\int \varrho \, dV$$
$$= -\frac{K}{2m'}\int \varrho^{n+1} \, dV - \frac{GM^2}{2R} = -\frac{n+1}{2n}\int P \, dV - \frac{GM^2}{2R}.$$

Finalmente, expresando la integral del segundo miembro de la igualdad en función de E_{gr} de acuerdo con (110.4), se obtiene:

$$E_{gr} = \frac{n+1}{6n}E_{gr} - \frac{GM^2}{2R},$$

de donde, en definitiva,

$$E_{gr} = -\frac{3n}{5n-1}\frac{GM^2}{R}. \tag{110.7}$$

De esta manera, la energía gravitatoria del cuerpo se puede expresar mediante una simple fórmula en función de su masa total y de su radio.

Una fórmula análoga se puede obtener también para la energía térmica interna del cuerpo, E. La energía interna, referida a una partícula, es igual a $\mu - Pv$ (para una entropía y una temperatura iguales a cero); por consiguiente, la energía referida a la unidad de volumen es

$$\frac{1}{v}(\mu - Pv) = \frac{\varrho\mu}{m'} - P,$$

o bien, substituyendo aquí (110.5) y (110.6):

$$\frac{K}{m'}\frac{\varrho^{n+1}}{n+1} = \frac{P}{n}.$$

La energía térmica interna de todo el cuerpo es, por lo tanto,

$$E = \frac{1}{n}\int P \, dV = -\frac{1}{3n}E_{gr} = \frac{1}{5n-1}\frac{GM^2}{R}. \tag{110.8}$$

Finalmente, la energía total del mismo vale

www.FreeLibros.me

$$E_{\text{tot}} = E + E_{\text{gr}} = -\frac{3n-1}{5n-1}\frac{GM^2}{R}. \tag{110.9}$$

Para un gas degenerado no-relativista, tenemos $n = {}^2/_3$ de modo que *

$$E_{\text{gr}} = -\frac{6}{7}\frac{GM^2}{R}, \qquad E = \frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}, \qquad E_{\text{tot}} = -\frac{3}{7}\frac{GM^2}{R}. \tag{110.10}$$

En cambio, en el caso ultrarrelativista se tiene $n = {}^1/_3$, con lo cual

$$E_{\text{gr}} = -E = -\frac{3}{2}\frac{GM^2}{R}, \qquad E_{\text{tot}} = 0. \tag{110.11}$$

La energía total es en este caso igual a cero, de acuerdo con las consideraciones cualitativas expuestas en el párrafo anterior acerca del equilibrio de un tal cuerpo.

§ 111. Equilibrio de una esfera « neutrónica »

Para un cuerpo de gran masa existen dos posibilidades de estado de equilibrio. Una de ellas corresponde al estado nuclear — electrónico de la materia, como se supuso en las estimaciones cuantitativas del § 109. La otra, en cambio, corresponde a un estado « neutrónico » de la misma, en el que casi todos los electrones han sido capturados por protones y la materia se puede considerar como un gas de neutrones. Para masas suficientemente grandes del cuerpo, la segunda posibilidad debe ser, en cualquier caso, termodinámicamente más ventajosa que la primera. Aunque la transformación de los núcleos y los electrones en neutrones libres supone una importante absorción de energía, sin embargo, para una masa total suficientemente grande del cuerpo, este gasto de energía se verá compensado con mucho por la liberación de energía gravitatoria debida a la disminución de las dimensiones del cuerpo y al aumento de su densidad (véase más adelante).

Veamos ante todo en qué condiciones el estado neutrónico del cuerpo puede corresponder a un equilibrio termodinámico cualquiera (aunque sea metaestable). Para esto partiremos de la condición de equilibrio

$$\mu + m_{\text{n}}\phi = \text{const},$$

* Haremos observar que, en este caso, $2E = -E_{\text{gr}}$, de acuerdo con la teoría del virial, conocida por mecánica, aplicada a un sistema de partículas que interactúan según la ley de Newton (véase *Mecánica*, § 10).

www.FreeLibros.me

donde μ es el potencial químico (potencial termodinámico referido a un neutrón), m_n es la masa del neutrón y ϕ es el potencial gravitatorio.

Dado que la presión debe ser igual a cero en la superficie del cuerpo, es claro que en un cierto estrato externo la materia tendrá una presión y una densidad pequeñas, y, por consiguiente, se encontrará en un estado nuclear-electrónico. Aunque el grosor de una tal « capa » puede resultar también comparable con el radio del « núcleo » neutrónico compacto, con todo, debido a la relativamente menor densidad de aquélla, su masa total se puede considerar pequeña comparada con la masa del núcleo *.

Comparemos los valores $\mu+m_n\phi$ en dos puntos: en el núcleo compacto, cerca de su frontera, y cerca de la frontera exterior de la capa. El potencial gravitatorio en estos puntos se puede considerar igual a $-GM/R$ y a $-GM/R'$, donde R y R' son el radio del núcleo y de la capa y M la masa del núcleo, que coincide, dentro de nuestra aproximación, con la masa total del cuerpo. En cuanto al potencial químico, en ambos casos viene determinado esencialmente por la energía interna (energía de enlace) de las correspondientes partículas, que es grande comparada con su energía térmica. Por ello, la diferencia de ambos potenciales químicos se puede tomar igual, simplemente, a la diferencia entre la energía en reposo del átomo neutro (es decir, del núcleo y de los Z electrones) por unidad de masa atómica y la energía en reposo del neutrón; designemos esta cantidad por Δ **. De esta manera, igualando los valores de $\mu+m_n\phi$ en los dos puntos considerados, obtendremos:

$$m_n MG\left(\frac{1}{R}-\frac{1}{R'}\right)=\Delta.$$

Vemos así que, cualquiera que sea el radio R', la masa y el radio del núcleo neutrónico deben satisfacer en cualquier caso la desigualdad

$$\frac{m_n MG}{R}>\Delta. \tag{111.1}$$

Por otra parte, aplicando los resultados del § 109 a un cuerpo esférico formado por un gas neutrónico (no-relativista) degenerado, encontramos que M y R están ligados entre sí por la relación

$$MR^3=91{,}9\frac{\hbar^6}{G^3 m_n^8}=7{,}2\cdot 10^{51}\,\mathrm{g\cdot cm^3} \tag{111.2}$$

* No existe, por supuesto, ninguna frontera bien definida entre el « núcleo » y la « capa » de modo que el paso de uno a otra tiene lugar de manera continua.

** Δ/c^2 no es sino la diferencia de los «coeficientes de empaquetamiento» del núcleo y del neutrón multiplicada por la unidad nuclear de masa.

www.FreeLibros.me

[la fórmula (109.10), en la que hay que substituir m_e y m′ por m_n]. Despejando de aquí R en función de M y substituyendo en (111.1), se obtiene una desigualdad para M. Ésta da, numéricamente:

$$M > \sim 0{,}2\odot.$$

Así, tomando para Δ el valor del oxígeno, obtenemos $M > 0{,}17\odot$, para el hierro $M > 0{,}18\odot$. A tales masas corresponden radios $R < 26$ km.

La desigualdad obtenida determina un límite inferior de las masas por debajo del cual un estado « neutrónico » del cuerpo no puede nunca ser estable. Sin embargo, esta cota no garantiza la completa estabilidad del estado, que puede resultar ser inestable. Para determinar el límite de metaestabilidad hay que comparar las energías totales del cuerpo en ambos estados: el neutrónico y el nuclear-electrónico. Por una parte, el paso de toda la masa M del estado nuclear-electrónico al neutrónico exige un gasto de energía

$$\frac{M}{m_n}\Delta$$

para compensar la energía de enlace de los núcleos. Por otra parte, se produce con ello una liberación de energía a expensas de la contracción del cuerpo; de acuerdo con la fórmula (110.10), esta ganancia de energía es igual a

$$\frac{3GM^2}{7}\left(\frac{1}{R_n}-\frac{1}{R_e}\right),$$

donde R_n es el radio del cuerpo en el estado neutrónico determinado por la fórmula (110.2) y R_e el radio del mismo en el estado nuclear-electrónico determinado por la fórmula (109.10). Dado que $R_e \gg R_n$, la cantidad $1/R_e$ se puede despreciar y obtenemos la siguiente condición que garantiza la estabilidad completa del estado neutrónico del cuerpo (prescindimos del subíndice en R_n):

$$\frac{3GMm_n}{7R} > \Delta. \tag{111.3}$$

Comparando esta condición con la condición (111.1) y teniendo en cuenta (111.2), vemos que el límite inferior de la masa determinado por la desigualdad (111.3) es $(7/3)^{3/4} = 1{,}89$ veces mayor que el que se obtiene a partir de (111.2). De esta

www.FreeLibros.me

manera, la frontera de metaestabilidad del estado neutrónico se encuentra, numéricamente, para una masa

$$M \cong \tfrac{1}{2}\odot$$

(y un radio $R \cong 22$ km) *.

Pasemos ahora a la cuestión de cuál sea el límite superior de los valores de la masa para los que el cuerpo « neutrónico » puede encontrarse en equilibrio. Si aplicáramos los resultados del § 109 [fórmula (109.17), con m_n en vez de m'], obtendríamos para este límite el valor $6\odot$. Sin embargo, estos resultados no son aplicables, en realidad, al presente caso por la siguiente razón. En un gas neutrónico relativista la energía cinética de las partículas es del orden de magnitud de la energía en reposo (o mayor) **. Por consiguiente, deja de ser válida la aplicación de la teoría newtoniana de la gravitación y el cálculo debe efectuarse tomando como base la teoría general de la relatividad. Resulta entonces, conforme veremos a continuación, que el caso ultrarrelativista no se alcanza jamás; por ello, los cálculos deben efectuarse con la ecuación de estado exacta del gas de Fermi degenerado (la ecuación paramétrica deducida en el problema 3 del § 58).

Los cálculos se realizan mediante integración numérica de las ecuaciones de un campo gravitatorio estático central y conducen a los siguientes resultados ***.

El valor límite de la masa de una esfera neutrónica en equilibrio resulta igual a $M_{\text{máx}} = 0{,}76\odot$, alcanzándose este valor ya para un valor finito de su radio (igual a $R_{\text{mín}} = 9{,}42$ km); en la figura 53 se representa gráficamente la dependencia que se obtiene de la masa M con relación al radio R. Por consiguiente, no pueden existir esferas neutrónicas estables de masa mayor o de radio menor. Es necesario señalar que entendemos aquí por M el producto $M = Nm_n$, donde N es el número total de partículas (de neutrones) en la esfera. Esta cantidad no coincide con la masa gravitatoria del cuerpo M_{gr}, que determina el campo gravitatorio creado por él en el espacio en torno. Gracias al « defecto de masa gravitatoria », en los estados estables siempre es $M_{\text{gr}} < M$ (en particular, para $R = R_{\text{mín}}$ es $M_{\text{gr}} = 0{,}95\ M$) †.

Se plantea la cuestión de cómo se comporta un cuerpo esférico cuya masa es mayor que $M_{\text{máx}}$. Es claro desde luego que un tal cuerpo debe tender a contraerse

* La densidad media del cuerpo es entonces igual a $1{,}4 \cdot 10^{13}$ g/cm³, de modo que el gas neutrónico se puede, en efecto, considerar aun como no relativista y vale todavía emplear las fórmulas que hemos aplicado.

** En un gas electrónico relativista, en cambio, la energía cinética de las partículas es comparable con la energía en reposo de los electrones, pero de todas formas aun pequeña comparada con la energía en reposo de los núcleos, que constituyen la mayor parte de la masa de la materia.

*** Para los detalles del cálculo, remitimos al artículo original de J. OPPENHEIMER, G. VOLKOFF, Phys. Rev. 55, 374 (1939).

† El punto $R = R_{\text{mín}}$ en la fig. 53 es, en realidad, un máximo de la curva $M = M(R)$. Esta curva se prolonga más allá de este máximo en forma de espiral convergente que se acerca de manera asintótica a un determinado centro. La densidad en el centro de la esfera es un parámetro que crece con monotonía a lo largo de esta curva y tiende a infinito para la esfera correspondiente al punto límite de la espiral (véase N. A. DMITRIEV, S. A. JOLIN, *Voprosy kosmogonii (Problemas de Cosmogonía)*, vol. 9, 1963). Toda la parte de la curva para $R < R_{\text{mín}}$, sin embargo, no corresponde a un estado estable de la esfera.

www.FreeLibros.me

infinitamente (éste es el llamado *colapso gravitatorio*). Aclarar el carácter y la marcha de este proceso exige investigar las soluciones no estacionarias de las ecuaciones de la gravitación. Esto se puede llevar a cabo de forma analítica tan sólo para el caso más simple, el de la « materia en polvo », cuya ecuación de estado es $P = 0$. Aunque este modelo de la materia, evidentemente, es inadecuado en los estadios últimos de la contracción, con todo, la solución de este problema da también, al parecer, una representación correcta del carácter del proceso para el caso general de la ecuación de estado exacta. El resultado a que se llega es que, desde el punto de vista de un observador alejado (sistema de referencia galileano en el infinito), la esfera se contrae de modo que su radio se acerca asintóticamente, para $t \to \infty$, al valor $2M_{gr}G/c^2$ (radio gravitatorio del cuerpo). En cambio, en el sistema de referencia acompañante, al tiempo infinito del observador exterior corresponde un instante finito del tiempo propio, pasado el cual la materia, en su « caída » hacia dentro, alcanza el centro — de nuevo al cabo de un intervalo finito de tiempo propio * .

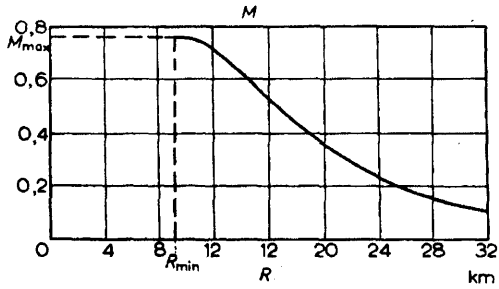


FIG. 53

Hay que observar que la posibilidad en principio de un colapso gravitatorio, inevitable (en el modelo considerado de cuerpo esférico) para $M > M_{máx}$, no está limitada, en realidad, a grandes masas. El estado de « colapso » existe también para una masa cualquiera, pero cuando $M < M_{máx}$ éste queda separado del estado de equilibrio estático por una barrera energética muy alta **

* Para los detalles remitimos al artículo original de J. OPPENHEIMER, H. SNYDER, Phys. Rev. **56**, 455 (1939). Véase también *Teoría de los campos*, problema 5 del § 97 y el artículo de E. M. LIFSHITS e I. M. JALATNIKOV. ZhETF, **39**, 149 (1960).

** Véase IA. B. ZEL'DOVICH, ZhETF, **42**, 641 (1962).

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 12

FLUCTUACIONES

§ 112. Distribución de Gauss

Muchas veces se ha subrayado ya que las magnitudes físicas que caracterizan un cuerpo macroscópico que se encuentra en equilibrio son iguales, con una aproximación muy grande, a sus valores medios prácticamente siempre. Sin embargo, aunque pequeñas, se producen desviaciones respecto de los valores medios (como suele decirse, los valores de dichas magnitudes fluctúan) y se plantea el problema de hallar la distribución de probabilidades de estas desviaciones.

Consideremos un sistema aislado cualquiera y sea x una magnitud física característica del sistema en conjunto o de una de sus partes (en el primer caso, claro está, x no debe ser una magnitud que se conserva rigurosamente constante para el sistema aislado, como, por ejemplo, su energía). En lo que sigue convendrá suponer que de x se ha restado ya el valor medio $\bar{x}$, de modo que a continuación se supone siempre que $\bar{x} = 0$.

Los razonamientos expuestos en el § 7 demostraron que si, de manera formal, se considera la entropía de un sistema como función de los valores exactos de las energías de los subsistemas, la función e^S dará la distribución de probabilidades para estas energías [fórmula (7.17)]. Sin embargo, es fácil advertir que en dichos razonamientos no se utilizaron ninguna de las propiedades específicas de la energía. Por ello, los mismos razonamientos conducirán al resultado de que la probabilidad de que la magnitud x tome valores en el intervalo entre x y $x+dx$ es proporcional a $e^{S(x)}$, donde $S(x)$ es la entropía considerada formalmente como función del valor exacto x. Designando por $w(x)\,dx$ dicha probabilidad, tendremos *:

$$w(x) = \text{const} \cdot e^{S(x)} \tag{112.1}$$

Antes de pasar al análisis de esta fórmula, parémonos a considerar la cuestión de cuáles son sus límites de aplicabilidad. Todos los razonamientos que condujeron a la fórmula (112.1) suponen implícitamente que la magnitud x se comporta clásica-

* Esta fórmula fue aplicada por primera vez al estudio de las fluctuaciones por A. EINSTEIN, 1910.

www.FreeLibros.me

mente *. Por lo tanto, hay que hallar una condición que permita prescindir de los efectos cuánticos.

Como se sabe por mecánica cuántica, entre las indeterminaciones cuánticas de la energía y de cualquier magnitud x existe la relación

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar \dot{x},$$

donde $\dot{x}$ es la velocidad clásica de cambio de la magnitud x **.

Sea τ el tiempo que caracteriza la velocidad con que cambia la magnitud que nos interesa, x, magnitud cuyo valor no es el de equilibrio ***; entonces $x \sim x/\tau$, de modo que

$$\Delta E \Delta x \sim \hbar x/\tau.$$

Es claro que sólo cabe hablar de un determinado valor de la magnitud x si se cumple la condición de que su indeterminación cuántica sea pequeña: $\Delta x \ll x$, de donde

$$\Delta E \gg \hbar/\tau.$$

De esta manera, la indeterminación cuántica de la energía debe ser grande comparada con $\hbar/\tau$. Por lo tanto, la entropía del sistema tendrá entonces una indeterminación

$$\Delta S \gg \frac{\hbar}{\tau T}.$$

Para que la fórmula (112.1) tenga una significación real es necesario, evidentemente, que la imprecisión de la entropía sea pequeña comparada con la unidad:

$$T \gg \frac{\hbar}{\tau}, \qquad \tau \gg \frac{\hbar}{T} \tag{112.2}$$

Ésta es precisamente la condición buscada. Para temperaturas demasiado bajas o para variaciones demasiado rápidas de la magnitud x (τ demasiado pequeño) es imposible estudiar las fluctuaciones termodinámicamente y pasan al primer plano las fluctuaciones puramente cuánticas.

---

* Esto no significa, naturalmente, que todo el sistema deba ser clásico. Otras magnitudes relativas al mismo (x aparte) pueden poseer un carácter cuántico.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 16.

*** El tiempo τ puede no coincidir con el tiempo de relajación para el establecimiento del equilibrio respecto de la magnitud x, y ser menor que éste si dicha magnitud se acerca a $\bar{x}$ experimentando a la vez oscilaciones. Así, si se trata de la variación de la presión en una pequeña parte de un cuerpo (con dimensiones lineales $\sim a$), τ será del orden de magnitud del período de las vibraciones acústicas con longitud de onda $\lambda \sim a$, es decir, $\tau \sim a/c$, donde c es la velocidad del sonido.

www.FreeLibros.me

Volvamos a la fórmula (112.1). La entropía S tiene un máximo para $x = \bar{x} = 0$. Por consiguiente,

$$\left.\frac{\partial S}{\partial x}\right|_{x=0} = 0, \qquad \left.\frac{\partial^2 S}{\partial x^2}\right|_{x=0} < 0.$$

La cantidad x es muy pequeña en las fluctuaciones. Desarrollando $S(x)$ en serie de potencias de x y limitándonos al término de segundo orden, obtendremos:

$$S(x) = S(0) - \frac{\beta}{2}x^2$$

donde β es una constante positiva. Substituyendo en (112.1), se obtiene la distribución de probabilidades en la forma

$$w(x)\,dx = Ae^{-\beta x^2/2}\,dx.$$

La constante de normalización A se determina por la condición

$$A\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta x^2/2}\,dx = 1.$$

Aunque aquí utilizamos para $w(x)$ la expresión relativa a valores de x pequeños, sin embargo, y teniendo en cuenta la rápida disminución del integrando al aumentar $|x|$, el dominio de integración se puede extender a todos los valores entre $-\infty$ y $+\infty$. Calculando la integral, se obtiene $A = \sqrt{\beta/2\pi}$.

Así, pues, la distribución de probabilidades para los diferentes valores de la fluctuación x viene determinada por la fórmula

$$w(x)\,dx = \sqrt{\left(\frac{\beta}{2\pi}\right)}\, e^{-\beta x^2/2}\,dx. \tag{112.3}$$

Una distribución de este tipo se llama *distribución de Gauss*. Tiene un máximo para $x = 0$ y disminuye rápidamente a ambos lados de manera simétrica cuando aumenta $|x|$.

El cuadrado medio de la fluctuación es igual a

$$\overline{x^2} = \sqrt{\left(\frac{\beta}{2\pi}\right)}\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\beta x^2/2}\,dx = \frac{1}{\beta}. \tag{112-4}$$

www.FreeLibros.me

De esta manera $\beta = 1/\overline{x^2}$ y podemos escribir la distribución de Gauss en la forma

$$w(x)\,dx = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\overline{x^2})}} \exp(-x^2/2\overline{x^2})\,dx. \tag{112.5}$$

Como debía ser, $w(x)$ presenta un máximo tanto más pronunciado cuanto menor es $\overline{x^2}$.

Cuando se conoce el cuadrado medio $\overline{x^2}$, se puede hallar la cantidad análoga para cualquier función $\phi(x)$. Dado que x es pequeño, se tiene

$$\Delta\phi = \left.\frac{d\phi}{dx}\right|_{x=0} x,$$

de donde

$$\overline{\Delta\phi^2} = \left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2_{x=0} \overline{x^2}. \tag{112.6}$$

§ 113. Distribución de Gauss para varias magnitudes

En el párrafo que precede, consideramos la probabilidad de la desviación de una magnitud termodinámica cualquiera respecto a su valor medio sin que nos interesen los valores de las otras magnitudes *. De manera análoga se puede determinar la probabilidad de la desviación simultánea de toda una serie de magnitudes termodinámicas con relación a sus valores medios; estas desviaciones las representaremos por $x_1, x_2, \ldots, x_n$.

Introduzcamos la entropía $S(x_1, \ldots, x_n)$ como función de las magnitudes consideradas $x_1, x_2, \ldots, x_n$ y escribamos la distribución de probabilidades en la forma $w\,dx_1, \ldots dx_n$, con w dado por (112.1). Desarrollemos S en serie de potencias de x_i; hasta los términos de segundo orden inclusive, la diferencia $S - S_0$ viene dada por una forma cuadrática definida negativa

$$S - S_0 = -\tfrac{1}{2} \sum_{i,k=1}^{n} \beta_{ik} x_i x_k.$$

* Esto significa que la función $S(x)$, que utilizamos en el § 112, representaba el máximo valor que puede tomar la entropía para el valor dado de x distinto del de equilibrio.

www.FreeLibros.me

(es evidente que $\beta_{ik} = \beta_{ki}$). En este párrafo, prescindiremos a partir de aquí del símbolo de sumación, y cuando dos índices se repiten, se entenderá que se suma respecto del mismo (para todos los valores de 1 a n). De esta manera, escribiremos:

$$S - S_0 = -\tfrac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k. \tag{113.1}$$

Substituyendo esta expresión en (112.1), se encuentra para la distribución de probabilidades buscada la fórmula

$$w = A\, e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k}. \tag{113.2}$$

La constante A se determina por la condición de normalización

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_i x_k}\, dx_1 \dots dx_n = 1.$$

Aquí, y por las mismas razones que en el § 112, se puede efectuar la integración respecto de todas las x_i entre los límites de $-\infty$ a $+\infty$. Para calcular esta integral procederemos de la siguiente manera. Apliquemos a las magnitudes $x_1, x_2, \dots, x_n$ una transformación lineal

$$x_i = a_{ik}\, x_k, \tag{113.3}$$

que reduce la forma cuadrática $\beta_{ik}x_i x_k$ a una suma de cuadrados, $x_i'^2$. Para que sea

$$\beta_{ik}x_i x_k = x_i'^2$$

o bien, escrito de otra manera, para que

$$\beta_{ik}x_i x_k = x_i' x_k' \delta_{ik}$$

(donde δ_{ik} es igual a cero para $i \neq k$ e igual a la unidad para $i = k$), es necesario que los coeficientes a_{ik} de la transformación cumplan las condiciones

$$\beta_{ik}a_{il}a_{km} = \delta_{lm}.$$

www.FreeLibros.me

lo que es fácil ver substituyendo (113.3) en $\beta_{ik}x_ix_k$. El determinante, formado por las sumas $a_{il}b_{lk}$, es igual, como es sabido, al producto de los determinantes $|a_{ik}|$ y $|b_{ik}|$, y análogamente para un número mayor de determinantes. Dado que el determinante $|\delta_{ik}| = 1$, de la relación anterior entre β_{ik} y los coeficientes de la transformación (113.3) se sigue que

$$\beta a^2 = 1, \tag{113.4}$$

donde β y a representan los determinantes $|\beta_{ik}|$ y $|a_{ik}|$.

Efectuando la transformación en la integral de normalización, encontramos

$$Aa \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{1}{2}x_i'^2} \, dx_1' \dots dx_n' = 1,$$

ya que el jacobiano $\partial(x_1, \dots, x_n)/\partial(x'_1, \dots, x'_n) = a$. Esta integral se descompone ahora en el producto de n integrales; calculándolas y teniendo en cuenta las relaciones (113.4), obtenemos:

$$A = (2\pi)^{-n/2}\sqrt{\beta}.$$

De esta manera se encuentra finalmente la distribución de Gauss para varias magnitudes en la forma

$$w = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \exp\left(-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k\right). \tag{113.5}$$

Introduzcamos las magnitudes

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} = \beta_{ik}x_k \tag{113.6}$$

y determinemos los valores medios de los productos x_iX_k:

$$\overline{x_iX_k} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i\beta_{kl}\, x_l \, e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}x_ix_k} \, dx_1 \dots dx_n.$$

Para calcular la integral admitamos por un momento que los valores medios $\bar{x}_i$ son iguales, no a cero, sino a ciertos valores no nulos x_{io}. Entonces en (113.5)

www.FreeLibros.me

hay que escribir $x_i - x_{io}$ en vez de x_i, y según la definición de valores medios obtendremos:

$$\overline{x_i} = \frac{\sqrt{\beta}}{(2\pi)^{n/2}} \int \dots \int x_i \, e^{-\frac{1}{2}\beta_{ik}(x_i - x_{i0})(x_k - x_{k0})} dx_1 \dots dx_n = x_{i0}.$$

Derivando esta igualdad respecto de x_{ko} e igualando luego nuevamente a cero todos los valores $x_{i0}, \dots, x_{n0}$, obtenemos en el segundo miembro δ_{ik}, y en el primero, precisamente la integral que nos hace falta.

Se obtiene de esta manera:

$$\overline{x_i X_k} = \delta_{ik}. \tag{113.7}$$

Substituyendo aquí (113.6) (y cambiando por conveniencia la notación de los índices), encontraremos:

$$\beta_{ml}\overline{x_l x_k} = \delta_{mk}.$$

Multipliquemos los dos miembros de esta igualdad por β_{im}^{-1} (es decir, por la correspondiente componente de la matriz inversa de la β_{im}) y sumemos respecto del índice m:

$$\beta_{im}^{-1}\beta_{ml}\overline{x_i x_k} = \beta_{im}^{-1}\delta_{mk} = \beta_{ik}^{-1}.$$

Pero, por definición de matriz inversa, se tiene $\beta_{im}^{-1}\beta_{ml} = \delta_{il}$, de modo que obtenemos *:

$$\overline{x_i x_k} = \beta_{ik}^{-1}. \tag{113.8}$$

Finalmente, determinemos $\overline{X_i X_k}$. Según (113.6) y (113.7), tenemos $\overline{X_i X_k} = \beta_{il}\overline{x_l X_k} = \beta_{il}\delta_{lk}$, de donde

$$\overline{X_i X_k} = \beta_{ik}. \tag{113.9}$$

* La cantidad

$$\overline{x_i x_k}/(\overline{x_i^2}\,\overline{x_k^2})^{\frac{1}{2}}$$

se llama *correlación* de las magnitudes x_i y x_k.

www.FreeLibros.me

Es fácil determinar también la fluctuación cuadrática media de una función cualquiera $f(x_1, ..., x_n)$ de las magnitudes $x_1, x_2, ..., x_n$. Dado que las desviaciones respecto de los valores medios son pequeñas, se tiene $\Delta f = (\partial f/\partial x_i)x_i$; entendemos aquí por $\partial f/\partial x_i$ los valores de las derivadas para $x_1 = 0, ..., x_n = 0$. De aquí se sigue

$$\overline{(\Delta f)^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_k}\overline{x_i x_k}$$

o bien, substituyendo (113.8):

$$\overline{(\Delta f)^2} = \frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_k}\beta_{ik}^{-1}. \tag{113.10}$$

Si las fluctuaciones de dos magnitudes cualesquiera x_i (llamémoslas x_1 y x_2) son estadísticamente independientes, el valor medio $\overline{x_1 x_2}$ es igual al producto de los valores medios $\bar{x}_1$ y $\bar{x}_2$, y dado que cada uno de estos últimos es igual a cero, también se anula $\overline{x_1 x_2}$; según (113.8), esto significa que $\beta_{12}^{-1} = 0$. Es fácil ver que en el caso de una distribución de probabilidades gaussiana es válido también el teorema recíproco: si $\overline{x_1 x_2} = 0$ (es decir, si $\beta_{12}^{-1} = 0$), las fluctuaciones de las magnitudes x_1 y x_2 son estadísticamente independientes.

En efecto, la distribución de probabilidades w_{12} para las magnitudes x_1 y x_2 se obtiene integrando la distribución (113.5) respecto de todas las demás x_i; se obtiene entonces una expresión de la forma

$$w_{12} = \text{const.}\exp\left\{-\frac{\beta_{11}'}{2}x_1^2 - \beta_{12}'x_1x_2 - \frac{\beta_{22}'}{2}x_2^2\right\}$$

(en la que los coeficientes β'_{ik}, en general, son diferentes de los correspondientes elementos β_{ik}). Aplicando a esta distribución la fórmula (113.8), se encuentra que $\overline{x_1 x_2} = \beta'^{-1}_{12}$. Si $\overline{x_1 x_2} = 0$, también $\beta'^{-1}_{12} = 0$. Pero para las matrices de segundo orden, la anulación del elemento β'^{-1}_{12} de la matriz inversa significa que también es nulo el elemento β'_{12} de la matriz original *. En consecuencia w_{12} se descompone en el producto de dos distribuciones de Gauss independientes para las magnitudes x_1 y x_2, lo que indica precisamente su independencia estadística.

---

* Para una matriz de segundo orden tenemos:

$$\beta_{12}^{-1} = \frac{\beta_{12}}{\beta_{12}^2 - \beta_{11}\beta_{22}}.$$

www.FreeLibros.me

§ 114. Fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales

Pasemos ahora al cálculo de los cuadrados medios de las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas fundamentales correspondientes a una pequeña parte de un cuerpo. Esta parte pequeña, por supuesto, debe contener todavía un número suficientemente grande de partículas. Sin embargo, para temperaturas muy bajas esta condición puede resultar más débil que la condición (112.2) que asegura la ausencia supuesta de fluctuaciones cuánticas; en este caso, las dimensiones mínimas admisibles del cuerpo vendrán determinadas precisamente por esta última condición*

Para evitar confusiones hay que subrayar que la cuestión del grado de importancia de las fluctuaciones cuánticas nada tiene que ver con la cuestión de la influencia de los efectos cuánticos sobre las magnitudes termodinámicas (la ecuación de estado) de la materia; las fluctuaciones pueden ser puramente termodinámicas y, al mismo tiempo, la ecuación de estado puede venir determinada por las fórmulas de la mecánica cuántica.

Para magnitudes tales como la energía el volumen, etc., que poseen una significación puramente mecánica junto a su significado termodinámico, el concepto de fluctuaciones es de suyo evidente. Sin embargo, es necesario precisar más este concepto en el caso de aquellas magnitudes, como la entropía y la temperatura, cuya definición está inevitablemente ligada con la consideración del cuerpo durante intervalos finitos de tiempo. Sea, por ejemplo, $S(E, V)$ la entropía de equilibrio de un cuerpo dada en función de su energía y de su volumen (medios). Entenderemos por fluctuación de la entropía el cambio de la función $S(E, V)$ considerada formalmente como función de los valores exactos (que fluctuan) de la energía y del volumen.

Conforme vimos en los párrafos anteriores, la probabilidad w de una fluctuación es proporcional a e^{S_t}, donde S_t es la entropía total del sistema aislado, es decir, de todo el cuerpo en conjunto. Con el mismo resultado se puede escribir que w es proporcional a

$$w \propto e^{\Delta S_t}$$

donde ΔS_t es la variación de la entropía en la fluctuación. Según la fórmula (20.8) tenemos: $\Delta S = -R_{\min}/T_0$, donde $R_{\min}$ es el trabajo mínimo necesario para llevar a cabo de manera reversible una variación dada de las magnitudes termodinámicas de la pequeña parte en cuestión del cuerpo (respecto de la cual las demás partes del mismo representan el papel de « medio »). De esta manera,

---

* Así, la condición $\tau \gg \hbar/T$ con $\tau \sim a/c$ (véase la nota de la pág. 413) da para las fluctuaciones de la presión:

$$a \gg \hbar c/T.$$

www.FreeLibros.me

$$w \propto e^{-R_{\min}/T_0}. \tag{114.1}$$

Substituyamos aquí en vez de $R_{\min}$ la expresión

$$R_{\min} = \Delta E - T_0 \Delta S + P_0 \Delta V,$$

donde ΔE, ΔS, ΔV son las variaciones de la energía, de la entropía y del volumen de la pequeña parte dada del cuerpo en la fluctuación, y T_0 y P_0 la temperatura y la presión del « medio », es decir, los valores (medios) de equilibrio de la temperatura y de la presión del cuerpo. A continuación prescindiremos del índice cero en todas las magnitudes que aparezcan como coeficientes de las fluctuaciones; supondremos siempre que se trata de sus valores de equilibrio. Así, pues, tenemos:

$$w \propto \exp\left\{-(\Delta E - T\Delta S + P\Delta V)/T\right\} \tag{114.2}$$

Obsérvese que, en esta forma, esta expresión es aplicable a una fluctuación cualquiera — tanto si es pequeña como si es apreciable; entendemos aquí por apreciables aquellas fluctuaciones para las que, por ejemplo, ΔE es comparable con la energía de la pequeña parte considerada del cuerpo, pero, claro está, como antes pequeña con relación a la energía del cuerpo en conjunto. En la aplicación a fluctuaciones pequeñas (como suelen ser en general) la fórmula (114.2) conduce a lo que sigue.

Desarrollando ΔE en serie, obtendremos (cf. § 21):

$$\Delta E - T\Delta S + P\Delta V = \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 E}{\partial S^2}(\Delta S)^2 + 2\frac{\partial^2 E}{\partial S\,\partial V}\Delta S\Delta V + \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}(\Delta V)^2\right].$$

Esta expresión se puede escribir en la forma

$$\frac{1}{2}\left[\Delta S\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V + \Delta V\Delta\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S\right] = \frac{1}{2}(\Delta S\Delta T - \Delta P\Delta V).$$

como es fácil comprobar. De esta manera, obtenemos la probabilidad (114.2) de la fluctuación en la forma

$$w \propto \exp\left\{(\Delta P\Delta V - \Delta T\Delta S)/2T\right\} \tag{114.3}$$

www.FreeLibros.me

A partir de esta fórmula general es posible hallar las fluctuaciones de las diferentes magnitudes termodinámicas. Elijamos primero como variables independientes V y T. Entonces

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Delta V = \frac{C_v}{T}\Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta V$$

$$\Delta P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \Delta V.$$

[véase (16.3)]. Substituyendo estas expresiones en el exponente de la fórmula (114.3), se encuentra que los términos con $\Delta V\,\Delta T$ se reducen entre sí y queda:

$$w \propto \exp\left\{-\frac{C_v}{2T^2}(\Delta T)^2 + \frac{1}{2T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T (\Delta V)^2\right\}. \tag{114.4}$$

Esta expresión se descompone en dos factores que dependen solamente de ΔT o de ΔV. Con otras palabras, las fluctuaciones de la temperatura y del volumen son estadísticamente independientes y, por lo tanto,

$$\overline{\Delta T \Delta V} = 0. \tag{114.5}$$

Comparando sucesivamente cada uno de los dos factores en que se descompone (114.4), con la fórmula general (112.5) de la distribución de Gauss, encontramos las siguientes expresiones para los cuadrados medios de las fluctuaciones de la temperatura y del volumen:

$$\overline{(\Delta T)^2} = \frac{T^2}{C_v}, \quad * \tag{114.6}$$

$$\overline{(\Delta V)^2} = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{114.7}$$

* Si T se mide en grados, se tiene $\overline{(\Delta T)^2} = kT^2/C_v$.

www.FreeLibros.me

Que estas dos cantidades son positivas queda garantizado por las desigualdades termodinámicas $C_v > 0$ y $(\partial P/\partial V)_T < 0$.

Elijamos ahora como variables independientes en (114.3) P y S. Entonces

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \Delta S,$$

$$\Delta T = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P = \frac{T}{C_p}\Delta S + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta P.$$

Pero según la fórmula $\mathrm{d}W = T\,\mathrm{d}S + V\,\mathrm{d}P$ tenemos:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \frac{\partial^2 W}{\partial P \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S,$$

y por ello

$$\Delta V = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \Delta S. \tag{114.8}$$

Substituyendo ΔV y ΔT en (114.3), se encuentra:

$$w \propto \exp\left\{-\frac{1}{2T}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S (\Delta P)^2 - \frac{1}{2C_p}(\Delta S)^2\right\}.$$

Al igual que (114.4), esta expresión se descompone en factores que dependen de ΔS y ΔP, respectivamente. Con otras palabras, las fluctuaciones de la entropía y de la presión son estadísticamente independientes * y, por lo tanto,

$$\overline{\Delta S \Delta P} = 0. \tag{114.9}$$

* La independencia estadística de los pares de magnitudes T, V y S, P es a priori evidente por las siguientes consideraciones. Si se elige como magnitudes x_i (en las fórmulas del § 113) $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, las correspondientes magnitudes X_i (véase § 22) son: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$. Pero $x_i X_k = 0$ si $i \neq k$ de acuerdo con la fórmula general (113.7)), de donde se siguen también (114.5) y (114.9).

www.FreeLibros.me

Para los cuadrados medios de las fluctuaciones de la entropía y de la presión se encuentra:

$$\overline{(\Delta S)^2} = C_p \tag{114.10}$$

$$\overline{(\Delta P)^2} = -T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S. \tag{114.11}$$

Por las fórmulas obtenidas vemos que los cuadrados medios de las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas aditivas — volumen y entropía — son proporcionales a las dimensiones (al volumen) de aquellas partes del cuerpo a que se refieren. Según esto, la fluctuación cuadrática media de dichas magnitudes es proporcional a la raíz cuadrada del volumen y la fluctuación relativa es inversamente proporcional a esta raíz; todo ello se encuentra completamente de acuerdo con lo afirmado con carácter general en el § 2 [fórmula (2.5)]. En cambio, para magnitudes tales como la temperatura y la presión, ya sus propias fluctuaciones cuadráticas medias son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada del volumen.

La fórmula (114.7) determina la fluctuación del volumen de una parte del cuerpo que contiene un determinado número N de partículas. Dividiendo ambos miembros de la igualdad por N^2, encontramos la fluctuación del volumen correspondiente a una partícula:

$$\overline{\left(\Delta\frac{V}{N}\right)^2} = -\frac{T}{N^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{114.12}$$

Esta fluctuación, evidentemente, no puede depender de si consideramos la fluctuación en un volumen constante o para un número constante de partículas. Por ello, a partir de (114.12) se puede hallar la fluctuación del número de partículas que se encuentran en un determinado volumen del cuerpo. Dado que, en estas condiciones, V es una cantidad dada, hay que hacer:

$$\Delta\frac{V}{N} = V\Delta\frac{1}{N} = -\frac{V}{N^2}\Delta N.$$

Substituyendo este resultado en (114.12), encontramos:

$$\overline{(\Delta N)^2} = -\frac{TN^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T. \tag{114.13}$$

www.FreeLibros.me

Para algunos cálculos conviene presentar esta fórmula en otra forma. Observando que la derivada $(\partial V/\partial P)_T$ se supone calculada manteniendo constante N, escribiremos:

$$-\frac{N^2}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N} = N\left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{N}{V}\right)_{T,N}.$$

Pero el número de partículas N como función de P, T, V debe, por consideraciones de homogeneidad, tener la forma $N = Vf(P, T)$ (cf. § 24); con otras palabras, N/V es función solamente de P y T y, por lo tanto, es indiferente el que se efectúe el cálculo de la derivada de N/V manteniendo constante N o V, de modo que podemos escribir:

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

[hemos utilizado la igualdad $N/V = (\partial P/\partial \mu)_{T,\,V}$, que se sigue de la fórmula (24.14) $d\Omega = -V\,dP = -S\,dT - N\,d\mu$]. De esta manera, obtenemos la fórmula siguiente para la fluctuación del número de partículas *:

$$\overline{(\Delta N)^2} = T\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}. \tag{114.14}$$

---

* Es fácil obtener esta fórmula también directamente a partir de la distribución de Gibbs. De acuerdo con la definición de valores medios, tenemos:

$$\bar{N} = e^{\Omega/T}\sum_N Ne^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T}.$$

Derivando esta expresión respecto de μ (para V y T constantes) se obtiene:

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{T}e^{\Omega/T}\sum_N\left(N^2+N\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)e^{\mu N/T}\sum_n e^{-E_{nN}/T} = \frac{1}{T}\left(\overline{N^2}+\bar{N}\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right).$$

Pero $\partial\Omega/\partial\mu = -\bar{N}$, de modo que

$$\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} = \frac{1}{T}(\overline{N^2}-\bar{N}^2) = \frac{1}{T}\overline{(\Delta N)^2},$$

de donde se sigue de nuevo la fórmula (114.14).

Partiendo de la distribución de Gibbs, hubiera sido posible también obtener expresiones para las fluctuaciones de las otras magnitudes termodinámicas.

www.FreeLibros.me

Junto con las magnitudes termodinámicas consideradas, un cuerpo se caracteriza también por el impulso **P** de su movimiento macroscópico respecto del medio. En un estado de equilibrio no existe ningún movimiento macroscópico, es decir, $\mathbf{P} = 0$. Sin embargo, el movimiento puede aparecer como resultado de una fluctuación; determinemos la probabilidad de ésta. El trabajo mínimo $R_{\min}$ en este caso es igual, simplemente, a la energía cinética del cuerpo:

$$R_{\min} = \frac{P^2}{2M} = \frac{Mv^2}{2},$$

donde M es su masa y $\mathbf{v} = \mathbf{P}/M$ es la velocidad del movimiento macroscópico. De esta manera, tenemos para la probabilidad buscada:

$$w \propto e^{-Mv^2/2T}. \tag{114.15}$$

Obsérvese que las fluctuaciones de la velocidad son estadísticamente independientes de las fluctuaciones de las otras magnitudes termodinámicas. El cuadrado medio de la fluctuación de cada una de las componentes cartesianas de la velocidad es igual a

$$\overline{(\Delta v_x)^2} = \frac{T}{M}, \tag{114.16}$$

es, por lo tanto, inversamente proporcional a la masa del cuerpo.

Por las fórmulas que acabamos de deducir vemos que los cuadrados medios de las fluctuaciones de magnitudes tales como la energía, el volumen, la presión y la velocidad, se anulan en el cero absoluto (proporcionalmente a la primera potencia de la temperatura). Ésta es una propiedad general de todas las magnitudes termodinámicas que poseen también una significación puramente mecánica, pero, en general, no vale para las magnitudes puramente termodinámicas tales como la entropía y la temperatura.

La fórmula (114.6) para las fluctuaciones de la temperatura se puede interpretar también desde otro punto de vista. Conforme sabemos, es posible introducir el concepto de temperatura mediante la distribución de Gibbs; la temperatura se considera en tal caso como un parámetro que determina a esta distribución. Cuando se aplica a un cuerpo aislado, la distribución de Gibbs describe por completo sus propiedades estadísticas, con la única inexactitud de que conduce a fluctuaciones muy pequeñas, pero en todo caso diferentes de cero, de la energía total del cuerpo, fluctuaciones que en realidad no debieran existir (véase, pág. 94). Recíprocamente, si se considera la energía como una cantidad dada, es imposible atribuir al cuerpo una temperatura bien determinada y hay que admitir que esta última experimenta

www.FreeLibros.me

fluctuaciones que se determinan por la fórmula (114.6), en la que C_v será la capacidad calorífica del cuerpo en conjunto. Esta cantidad, evidentemente, caracteriza la precisión con la que se puede definir la temperatura de un cuerpo aislado.

Problemas

1. Hallar el cuadrado medio de la fluctuación de la energía (utilizando como variables independientes V y T).

Solución. Tenemos:

$$\Delta E = \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \Delta V + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \Delta T = \left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]\Delta V + C_v \Delta T.$$

Elevando al cuadrado y promediando, se obtiene:

$$\overline{(\Delta E)^2} = -\left[T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]^2 T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + C_v T^2.$$

2. Hallar $\overline{(\Delta W)^2}$ (utilizando las variables P y S).

Solución.

$$\overline{(\Delta W)^2} = -TV^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S + T^2 C_p.$$

3. Hallar $\overline{\Delta T \Delta P}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta T \Delta P} = \frac{T^2}{C_v}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

4. Hallar $\overline{\Delta V \Delta P}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta V \Delta P} = -T$$

5. Hallar $\overline{\Delta S \Delta V}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta S \Delta V} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P T.$$

6. Hallar $\overline{\Delta S \Delta T}$ (utilizando las variables V y T).

Solución.

$$\overline{\Delta S \Delta T} = T.$$

www.FreeLibros.me

7. Hallar el cuadrado medio de la desviación fluctuante de un péndulo matemático que cuelga verticalmente.

Solución. Sea l la longitud del péndulo, m su masa y ϕ el ángulo de desviación respecto de la vertical. El trabajo $R_{\min}$ en este caso es, simplemente, el trabajo mecánico contra la fuerza de la gravedad al desviar el péndulo; para valores ϕ pequeños es $R_{\min} = 1/2\, mg \cdot l\phi^2$. De aquí que

$$\overline{\phi^2} = \frac{T}{mgl}.$$

8. Hallar el cuadrado medio de la desviación fluctuante de los puntos de una cuerda tensa.

Solución. Sea l la longitud de la cuerda, F la fuerza que la mantiene tensa. Consideremos un punto que se encuentra a la distancia x de uno de los extremos de la cuerda y sea y su desplazamiento transversal. Para determinar $\overline{y^2}$ debemos considerar la forma de equilibrio de la cuerda para el valor dado y del corrimiento del punto x; aquélla está formada por los dos segmentos rectilíneos trazados desde los puntos fijos de la cuerda al punto x, y. El trabajo necesario para conseguir esta deformación de la cuerda es igual a

$$R_{\min} = F(\sqrt{x^2+y^2}-x)+F[\sqrt{(l-x)^2+y^2}-(l-x)] \cong \frac{Fy^2}{2}\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{l-x}\right).$$

De aquí se sigue para el cuadrado medio:

$$\overline{y^2} = \frac{T}{Fl}x(l-x).$$

9. Determinar el valor medio del producto de los desplazamientos fluctuantes de dos puntos diferentes de una cuerda.

Solución. Sean y_1, y_2 los desplazamientos transversales de los puntos que se encuentran a las distancias x_1, x_2 de uno de los extremos de la cuerda (siendo $x_2 > x_1$). La forma de equilibrio para los valores dados y_1 e y_2 está formada por tres segmentos rectilíneos y el trabajo es

$$R_{\min} = \frac{F}{2}\left(y_1^2\frac{x_2}{x_1(x_2-x_1)}+y_2^2\frac{l-x_1}{(l-x_2)(x_2-x_1)}-2y_1y_2\frac{1}{(x_2-x_1)}\right).$$

Según la fórmula (113.8) se encuentra:

$$\overline{y_1y_2} = \frac{T}{Fl}x_1(l-x_2).$$

§ 115. Fluctuaciones en un gas perfecto

El cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas de un gas perfecto ordinario que se encuentran en una porción del mismo cuyo volumen es re-

www.FreeLibros.me

lativamente pequeño, se encuentra substituyendo en la fórmula (114.13) $V = NT/P$. Esto da el simple resultado que sigue:

$$\overline{(\Delta N)^2} = N. \tag{115.1}$$

La fluctuación relativa del número de partículas es igual, por lo tanto, al inverso de la raíz cuadrada del número medio de partículas:

$$\frac{\sqrt{\overline{[(\Delta N)^2]}}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Para calcular la fluctuación del número de partículas en un gas perfecto de tipo Bose o de tipo Fermi, hay que utilizar la fórmula (114.14), substituyendo en ella la expresión (55.5) para N en función de μ, T, V obtenida integrando la función distribución correspondiente. No nos detendremos a reproducir aquí las expresiones que de esta manera se obtienen, bastante complejas. Haremos notar solamente el siguiente hecho. Vimos que en un gas de Bose a temperaturas $T < T_0$ (véase § 59) la presión no depende del volumen; con otras palabras, su compresibilidad tiende a infinito. Según la fórmula (114.13), se seguiría de aquí que también las fluctuaciones del número de partículas tenderían a infinito. Esto significa que al calcular las fluctuaciones en un gas que obedece a la estadística de Bose, es imposible prescindir, a bajas temperaturas, de la interacción de sus partículas, por débil que sea; el tener en cuenta esta interacción, que debe existir en cualquier gas real, conduciría a fluctuaciones finitas.

Pasemos ahora a estudiar las fluctuaciones en la distribución de las partículas de un gas entre los diferentes estados cuánticos. Introduzcamos de nuevo los estados cuánticos de las partículas (incluyendo también en este concepto los diferentes estados de su movimiento de translación) y sean n_k sus números de ocupación.

Consideremos el conjunto de las n_k partículas que se encuentran en el k-ésimo estado cuántico; teniendo en cuenta la completa independencia estadística de este sistema de partículas con relación a las restantes partículas del gas (cf. § 37), podemos aplicarle la fórmula (114.14):

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = T\frac{\partial \bar{n}_k}{\partial \mu}. \tag{115.2}$$

Cuando se aplica a un gas de Fermi, hay que substituir aquí

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\epsilon_k - \mu)/T} + 1}.$$

Efectuando la derivación, se encuentra:

www.FreeLibros.me

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k(1-\bar{n}_k). \tag{115.3}$$

De manera análoga, para un gas de Bose encontramos:

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k(1+\bar{n}_k). \tag{115.4}$$

Para un gas de Boltzmann, al substituir $\bar{n}_k = e^{(\mu-\varepsilon_k)/T}$ se obtiene, naturalmente, la fórmula

$$\overline{(\Delta n_k)^2} = \bar{n}_k, \tag{115.5}$$

en la que se transforman tanto (115.3) como (115.4) para $\bar{n}_k \ll 1$.

Sumemos la fórmula (115.3) o la (115.4) para los estados de un grupo de G_j estados próximos entre sí que contienen en total $N_j = \sum n_k$ partículas. En virtud de la independencia estadística de las fluctuaciones de los diferentes n_k recordada más arriba, obtendremos

$$\overline{(\Delta N_j)^2} = G_j\bar{n}_j(1\mp\bar{n}_j) = \bar{N}_j\left(1\mp\frac{\bar{N}_j}{G_j}\right), \tag{115.6}$$

donde $\bar{n}_j$ es el valor común de los $\bar{n}_k$ próximos entre sí, y $\bar{N}_j = \bar{n}_j\, G_j$.

Las fórmulas obtenidas se pueden aplicar, en particular, a la radiación negra (gas de Bose de fotones en equilibrio), para lo cual hay que hacer en (115.4) $\mu = 0$. Consideremos el conjunto de los estados cuánticos de los fotones (en el volumen V) con valores próximos de las frecuencias que se encuentran en un pequeño intervalo $\Delta\omega_j$; el número de tales estados es igual a

$$G_j = \frac{V\omega_j^2\Delta\omega_j}{\pi^2c^3}$$

[véase (60.3)]. La energía total de los cuantos en este intervalo de frecuencias es $E_{\Delta\omega j} = N_j\hbar\omega_j$. Multiplicando la fórmula (115.6) por $(\hbar\omega_j)^2$ y prescindiendo del subíndice j, obtendremos la expresión siguiente para la fluctuación de la energía $E_{\Delta\omega}$ de la radiación negra en el intervalo dado de frecuencias $\Delta\omega$ (expresión hallada por primera vez por A. EINSTEIN, 1924):

$$\overline{(\Delta E_{\Delta\omega})^2} = \hbar\omega\,.\,E_{\Delta\omega} + \frac{\pi^2c^3(E_{\Delta\omega})^2}{V\omega^2\Delta\omega}. \tag{115.7}$$

www.FreeLibros.me

PROBLEMA

Determinar $\overline{(\Delta N)^2}$ para un gas de electrones a temperaturas que son pequeñas comparadas con la temperatura de degeneración.

Solución. Al calcular $(\partial N/\partial\mu)_{T\,V}$ puede utilizarse la expresión (56.3) para μ en el cero absoluto. Un cálculo sencillo da:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \frac{3^{1/3}mT}{\pi^{4/3}\hbar^2}\left(\frac{N}{V}\right)^{1/3}V.$$

§ 116. Fórmula de Poisson

Conociendo el cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas en un volumen dado del gas (115.1), podemos escribir la correspondiente distribución gaussiana de las probabilidades de las fluctuaciones de este número:

$$w(N)\,dN = \frac{1}{\sqrt{(2\pi\bar{N})}}\exp\left\{\frac{(N-\bar{N})^2}{2\bar{N}}\right\}dN. \qquad (116.1)$$

Esta fórmula, sin embargo, es aplicable solamente para fluctuaciones pequeñas — la desviación $N-\bar{N}$ debe ser pequeña comparada con el propio número $\bar{N}$.

Si el volumen en cuestión del gas, V, es suficientemente pequeño, el número de partículas en él no será grande y es interesante considerar también el caso de grandes fluctuaciones, en las que $N-\bar{N}$ llega a ser comparable con $\bar{N}$. Observemos que esta cuestión tiene sentido tan sólo en la aplicación a un gas de Boltzmann, ya que para los gases de Fermi o de Bose la probabilidad de tales fluctuaciones puede llegar a ser apreciable únicamente para volúmenes hasta tal punto pequeños que cobran ya importancia las fluctuaciones cuánticas.

La manera más fácil de resolver el problema planteado es la siguiente. Sean V_0 y N_0 el volumen total y el número total de partículas del gas y V una parte del volumen total pequeña comparada con V_0. En virtud de la homogeneidad del gas, es evidente que la probabilidad de que una cierta partícula se encuentre en el volumen V es igual, simplemente, a la razón V/V_0, y la probabilidad de que se encuentren en él simultáneamente N partículas determinadas es igual a $(V/V_0)^N$. Análogamente, la probabilidad de que una partícula no se encuentre en el volumen V es igual a $(V_0-V)/V_0$ y la misma probabilidad para N_0-N partículas determinadas consideradas simultáneamente vale $\left(\frac{V_0-V}{V_0}\right)^{N_0-N}$. Por ello, la probabilidad w_N

www.FreeLibros.me

de que en el volumen V se encuentren en total N moléculas cualesquiera, viene dada por la expresión

$$w_N = \frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}\left(\frac{V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0-N}, \tag{116.2}$$

donde se ha introducido el factor que da el número de posibles maneras de elegir N partículas entre las N_0.

En el caso que nos interesa es $V \ll V_0$ y aunque el número N puede diferir considerablemente de su valor medio $\bar{N}$, se supone, claro está, que es pequeño comparado con el número total N_0 de partículas en el gas. Se puede hacer entonces $N_0! \cong$ $\cong (N_0 - N)!\, N_0{}^N$ y prescindir de N en el exponente del segundo paréntesis, de modo que se obtiene:

$$w_N = \frac{1}{N!}\left(\frac{N_0 V}{V_0}\right)^N\left(1-\frac{V}{V_0}\right)^{N_0}.$$

Pero $N_0 V/V_0$ no es sino el valor medio $\bar{N}$ del número de partículas en el volumen V. Tenemos por ello:

$$w_N = \frac{\bar{N}^N}{N!}\left(1-\frac{\bar{N}}{N_0}\right)^{N_0}.$$

Finalmente, teniendo en cuenta la conocida fórmula

$$\lim_{n\to\infty}\left(1-\frac{x}{n}\right)^n = e^{-x},$$

substituiremos $(1-\bar{N}/N_0)^{N_0}$ para N_0 grande, por $e^{-\bar{N}}$ y se obtiene en definitiva la distribución buscada de probabilidades en la forma *

$$w_N = \frac{\bar{N}^N e^{-\bar{N}}}{N!}. \tag{116.3}$$

* Para fluctuaciones pequeñas ($|N-\bar{N}| \ll \bar{N}$, $\bar{N}$ grande) esta fórmula pasa a ser, naturalmente, la fórmula (116.1). Es fácil probarlo utilizando la fórmula asintótica de Stirling para la factorial de un número grande, N,

$$N! = \sqrt{(2\pi N)}\,.\,N^N e^{-N}$$

y desarrollando $\ln w_N$ en serie de potencias de $N-\bar{N}$.

www.FreeLibros.me

Esta es la llamada *fórmula de Poisson*. Es fácil comprobar que satisface la condición de normalización $\sum_{N=0}^{\infty} w_N = 1$.

Calculemos mediante esta distribución el cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas. Escribamos:

$$\overline{N^2} = \sum_{N=0}^{\infty} N^2 w_N = e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N N}{(N-1)!} = e^{-\bar{N}} \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-2)!} + e^{-\bar{N}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{\bar{N}^N}{(N-1)!} = \bar{N}^2 + \bar{N}.$$

De aquí se sigue para la fluctuación buscada el valor anterior:

$$\overline{(\Delta N)^2} = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \bar{N}. \tag{116.4}$$

Así, pues, el cuadrado medio de la fluctuación del número de partículas es igual a $\bar{N}$ no sólo para grandes valores de $\bar{N}$, sino también para valores cualesquiera.

Observemos que la fórmula (116.3) puede obtenerse también directamente a partir de la distribución de Gibbs. Según esta última, la distribución de N partículas del gas, consideradas simultáneamente, entre los diferentes estados cuánticos viene determinada por la expresión

$$\exp\left\{\frac{\Omega + \mu N - \sum \epsilon_k}{T}\right\}$$

donde $\sum \varepsilon_k$ es la suma de las energías de las partículas individuales. Para obtener la probabilidad buscada w_N hay que sumar esta expresión respecto de todos los estados de las partículas « que corresponden » al volumen dado V. Si se efectúa la suma respecto de los estados de cada partícula independientemente, debemos a la vez dividir el resultado por $N!$ (cf. § 41), de modo que se obtiene:

$$w_N = \frac{e^{\Omega/T}}{N!} \left(\sum_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T}\right)^N.$$

Pero la suma que aquí aparece es precisamente el valor medio del número de partículas en el volumen considerado:

$$\sum_k e^{(\mu - \epsilon_k)/T} = \bar{N}.$$

Encontramos, por consiguiente:

$$w_N = \text{const} \frac{\bar{N}^N}{N!}$$

www.FreeLibros.me

después de lo cual, y a partir de la condición de normalización, resulta const $= e^{-\bar{N}}$ *, llegando así de nuevo a la fórmula (116.3).

§ 117. Fluctuaciones en las disoluciones

Las fluctuaciones de las magnitudes termodinámicas en las disoluciones se pueden calcular por el mismo método mediante el cual se estudiaron en el § 114 las fluctuaciones en los cuerpos constituidos por partículas idénticas. Los cálculos correspondientes se simplifican notablemente si se tienen en cuenta previamente las siguientes consideraciones.

Tomemos una parte pequeña de la disolución que contiene un número dado de moléculas N de disolvente y veamos de calcular la fluctuación media del número n de moléculas de soluto en esta parte o, lo que es lo mismo, la fluctuación de la concentración $c = n/N$ en la misma. Para ello debemos considerar el equilibrio más completo posible de la disolución para el valor dado n que no corresponde al equilibrio (cf. la nota de la página 415). Fijar la concentración no impide que se establezca el equilibrio entre la pequeña parte dada de la disolución y el resto de la misma respecto del intercambio de energía entre ellas y respecto de la variación de sus volúmenes. Lo primero supone (véase § 9) que la temperatura se conserva constante en toda la disolución, y lo segundo supone lo mismo para la presión (§ 12). De esta manera, para calcular el cuadrado medio $\overline{(\Delta c)^2}$ basta considerar las fluctuaciones de la concentración que se producen a temperatura y a presión constantes.

Este hecho significa ya de por sí que las fluctuaciones de la concentración, por un lado, y las fluctuaciones de la temperatura y de la presión, por el otro, son estadísticamente independientes; con otras palabras **,

$$\overline{\Delta T \Delta c} = 0, \quad \overline{\Delta c \Delta P} = 0. \tag{117.1}$$

El trabajo mínimo necesario para variar el número n en Δn manteniendo constante la presión y la temperatura es igual, según (98.1), a

$$R_{\min} = \Delta\Phi - \mu' \Delta n,$$

* Es decir $\Omega = -PV = -\bar{N}T$ de acuerdo con la ecuación de estado del gas perfecto.

** Cabe comprobar esto de manera más rigurosa siguiendo el método indicado en la nota de la página 423. Mediante la identidad termodinámica $dE = TdS - PdV + \mu' dn$ (para N = const), escribiremos la fórmula (98.1) en la forma

$$dR_{\min} = (T - T_0)\,dS - (P - P_0)\,dV + (\mu' - \mu_0')\,dn.$$

De aquí se sigue que si se elige como magnitudes x_i las siguientes: $x_1 = \Delta S$, $x_2 = \Delta V$, $x_3 = \Delta n$, las correspondientes X_i serán: $X_1 = \Delta T/T$, $X_2 = -\Delta P/T$, $X_3 = \Delta\mu'/T$. Las igualdades (117.1) se siguen entonces de $x_3 X_1 = 0$, $x_3 X_2 = 0$.

www.FreeLibros.me

donde μ' es el potencial químico del soluto. Desarrollando $\Delta\Phi$ en potencias de Δn tenemos:

$$\Delta\Phi \cong \left(\frac{\partial\Phi}{\partial n}\right)_{P,T}\Delta n+\left(\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2}=\mu'\Delta n+\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}\frac{(\Delta n)^2}{2},$$

de modo que

$$R_{\min}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}(\Delta n)^2.$$

Substituyendo esta expresión en la fórmula general (114.1) y comparando con la fórmula de la distribución de Gauss (112.5), se obtiene para el cuadrado medio buscado de la fluctuación del número n:

$$\overline{(\Delta n)^2}=\frac{T}{\left(\frac{\partial\mu'}{\partial n}\right)_{P,T}}, \tag{117.2}$$

o bien, dividiendo por N^2, para el cuadrado medio de la fluctuación de la concentración:

$$\overline{(\Delta c)^2}=\frac{T}{N\left(\frac{\partial\mu'}{\partial c}\right)_{P,T}}. \tag{117.3}$$

Este último, como debía ser (cf. pág. 423), resulta inversamente proporcional a la cantidad de substancia (N) en la pequeña parte dada de disolución.

Para disoluciones diluidas es $\partial\mu'/\partial n = T/n$ y la fórmula (117.2) da:

$$\overline{(\Delta n)^2}=n. \tag{117.4}$$

Obsérvese la completa analogía (que era de esperar) con la fórmula (115.1) para las fluctuaciones del número de partículas en un gas perfecto.

www.FreeLibros.me

§ 118. Correlación de las fluctuaciones

La afirmación de que en un cuerpo isótropo homogéneo (gas o líquido) todas las posiciones de las partículas en el espacio son equiprobables, se refiere a cada partícula dada con la condición de que todas las demás partículas pueden ocupar posiciones arbitrarias. Esta afirmación, por supuesto, no se encuentra en contradicción con el hecho de que entre las posiciones mutuas de las diferentes partículas debe existir, en virtud de su interacción, una cierta correlación; esta última significa que si se consideran, digamos, dos partículas simultáneamente, cuando se da la posición de la primer partícula las diferentes posiciones de la segunda no serán equiprobables.

Para simplificar la escritura de las fórmulas que siguen nos limitaremos a considerar una substancia monoatómica en la que la posición de cada partícula queda completamente determinada por sus tres coordenadas.

Designemos por $n\,dV$ el número de partículas que se encuentran (en un instante dado) en el elemento de volumen dV. Puesto que el volumen dV es infinitamente pequeño, en él no se pueden encontrar simultáneamente más de una partícula; la probabilidad de encontrar en él a la vez dos partículas es una cantidad infinitamente pequeña de orden superior. Por ello, el valor medio de partículas $\bar{n}\,dV$ es, al mismo tiempo, la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento dV.

Consideremos el valor medio

$$\overline{(n_1-\bar{n}_1)(n_2-\bar{n}_2)} = \overline{n_1 n_2}-(\bar{n})^2 \tag{118.1}$$

donde n_1, n_2 son los valores de la densidad de partículas $n(r)$ en dos puntos diferentes del espacio y por $\bar{n}$ se representa el valor medio de la densidad, que es el mismo, en virtud de la homogeneidad del cuerpo, en todos sus puntos ($\bar{n}_1 = \bar{n}_2 \equiv \bar{n}$). Si entre las posiciones de las diferentes partículas no hubiera ninguna correlación, tendríamos $\overline{n_1 n_2}=\bar{n}_1\bar{n}_2=(\bar{n})^2$ y el valor medio (118.1) se anularía. Así, pues, esta cantidad puede servir de medida de la correlación.

Designemos por $n_{12}\,dV_2$ la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento de volumen dV_2 con la condición de que una partícula se encuentre en el elemento dV_1; n_{12} es función del valor absoluto $r = |\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|$ de la distancia relativa de ambos elementos.

Dado que, conforme se hizo ya notar, el número $n\,dV$ es o 0 ó 1, es evidente que el valor medio

$$\overline{n_1\,dV_1 . n_2\,dV_2} = \bar{n}_1\,dV_1 . n_{12}\,dV_2$$

o bien

$$\overline{n_1 n_2} = n_{12}\bar{n}.$$

www.FreeLibros.me

Sin embargo, en esta relación, que es válida para $\mathbf{r}_1 \neq \mathbf{r}_2$, es imposible pasar al límite $\mathbf{r}_2 \to \mathbf{r}_1$, ya que al deducirla no se tuvo en cuenta que si los puntos 1 y 2 coinciden, la partícula que se encuentra en dV_1 se encuentra por ello mismo en dV_2. Es fácil ver que la relación que tiene en cuenta esta circunstancia es de la forma

$$\overline{n_1 n_2} = \bar{n} n_{12} + \bar{n}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1). \tag{118.2}$$

En efecto, tomemos un pequeño volumen cualquiera ΔV y, multiplicando (118.2) por $dV_1\, dV_2$, integremos en este volumen. El término $\bar{n} n_{12}$ dará entonces una pequeña cantidad de segundo orden [proporcional a $(\Delta V)^2$]; en cambio, el término con la función δ dará ΔV, es decir, una cantidad de primer orden. Por consiguiente,

$$\overline{\left(\int_{\Delta V} n\, dV\right)^2} = \bar{n}\Delta V$$

como debe ser teniendo en cuenta que, salvo cantidades de orden superior al primero, en el pequeño volumen deben encontrarse solamente 0 ó 1 partículas. Substituyendo (118.2) en (118.1), se encuentra:

$$\overline{(n_1 - \bar{n}_1)(n_2 - \bar{n}_2)} = \bar{n}\delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1) + \bar{n}\nu(r) \tag{118.3}$$

donde hemos introducido la función

$$\nu(r) = n_{12} - \bar{n}, \tag{118.4}$$

que llamaremos *función correlación*. Es claro que la correlación debe desaparecer al tender a infinito la distancia r, es decir,

$$\nu(\infty) = 0. \tag{118.5}$$

Separemos en el cuerpo considerado un volumen finito V y, multiplicando la igualdad (118.3) por $dV_1\, dV_2$, integremos en él respecto de dV_1 y de dV_2. Teniendo en cuenta que

$$\int (n_1 - \bar{n}_1)\, dV_1 = \int (n_2 - \bar{n}_2)\, dV_2 = N - \bar{N} \equiv \Delta N,$$

donde N es el número total de partículas en el volumen V (de modo que $\bar{n}\, V = \bar{N}$), encontramos:

$$\int\int \nu(r)\, dV_1 dV_2 = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{n}} - V.$$

www.FreeLibros.me

Pasando de la integración respecto de dV_1 y dV_2 a la integración, por ejemplo, respecto de dV_1 y de las coordenadas relativas $\mathbf{r} = \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1$ (el producto de cuyas diferenciales designaremos por dV) y teniendo en cuenta que ν depende solamente de r, obtenemos finalmente la siguiente expresión para la integral de la función correlación:

$$\int \nu \, dV = \frac{\overline{(\Delta N)^2}}{\bar{N}} - 1. \tag{118.6}$$

De esta manera, la integral de la función correlación extendida a un volumen dado está ligada con el cuadrado medio de la fluctuación del número total de partículas en este mismo volumen. Utilizando para dicho cuadrado la fórmula termodinámica (114.13), es posible expresar esta integral en función de magnitudes termodinámicas:

$$\int \nu \, dV = -\frac{TN}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - 1. \tag{118.7}$$

En el caso de un gas perfecto ordinario (clásico) se obtiene

$$\int \nu \, dV = 0,$$

como debe ser. Es claro que en un gas perfecto, considerado desde el punto de vista de la mecánica clásica, no existe absolutamente ninguna correlación entre las posiciones de las diferentes partículas, porque, por hipótesis, las partículas de un gas perfecto no interactúan entre sí.

Por el contrario, en un líquido (a temperaturas no próximas al punto crítico) el primer término de la expresión (118.7) es pequeño comparado con la unidad debido a la pequeña compresibilidad del líquido. En este caso podemos escribir:

$$\int \nu \, dV \cong -1.$$

Este valor de la integral de la función correlación corresponde, en cierto sentido, a la impenetrabilidad mutua de las partículas del líquido consideradas como pequeñas esferas sólidas densamente empaquetadas.

Multipliquemos ahora los dos miembros de la igualdad (118.3) por $e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}$ e integremos de nuevo respecto de $dV_1\,dV_2$. Obtendremos:

www.FreeLibros.me

$$\overline{\int\int (n_1-\bar{n})(n_2-\bar{n})e^{ik(r_1-r_2)}\,dV_1 dV_2} = \bar{N}+\bar{N}\int \nu e^{-ik.r}\,dV$$

o bien, en definitiva:

$$\overline{\left|\int (n-\bar{n})e^{-ik.r}\,dV\right|^2} = \bar{n}V(1+\int \nu e^{-ik.r}\,dV). \tag{118.8}$$

Esta relación determina la componente de Fourier de la función correlación a partir de los cuadrados medios de las componentes de Fourier de la densidad n.

§ 119. Fluctuaciones en el punto crítico

En el punto crítico la compresibilidad de una substancia $(\partial V/\partial P)_T$ y la capacidad calorífica C_p tienden a infinito (§ 84). Junto con ellas tienden formalmente a infinito las expresiones (114.7) y (114.40) para las fluctuaciones del volumen (es decir, de la densidad) y de la entropía; las fluctuaciones de la temperatura y de la presión, en cambio, se conservan finitas. Esto significa que, en el punto crítico, las fluctuaciones de la densidad y de la entropía alcanzan valores anómalamente grandes y para calcularlas es necesario efectuar el desarrollo de $R_{\min}$ en la fórmula (114.1) hasta llegar a términos de orden de pequeñez mayor que el término de segundo orden, que en este caso se anula *. Consideraremos aquí detenidamente las fluctuaciones de la densidad cerca del punto crítico (ORNSTEIN y ZERNIKE, 1917).

Dado que las fluctuaciones de la densidad y de la temperatura son estadísticamente independientes, al estudiar las fluctuaciones de la densidad se puede considerar constante la temperatura. Por definición, es también constante el volumen total del cuerpo en conjunto. En tales condiciones, el trabajo mínimo $R_{\min}$ es igual a la variación ΔF_t de la energía libre total del cuerpo en la fluctuación, de modo que la probabilidad de esta última se puede escribir en la forma

$$w \propto e^{-\Delta F_t/T}. \tag{119.1}$$

Representemos la energía libre total del cuerpo como integral

$$F_t = \int F\,dV,$$

* Lo mismo vale para las fluctuaciones de la concentración en las disoluciones; en los puntos que se encuentran sobre la línea crítica es $(\partial\mu'/\partial c)_{P,T} = 0$ (§ 98) y la expresión (118.3) tiende a infinito.

www.FreeLibros.me

extendida a todo el volumen del mismo, siendo F la energía libre por unidad de volumen. Sea $\bar{F}$ el valor medio de F, constante en todo el cuerpo. Como resultado de la fluctuación, F pasa a ser, junto con la densidad, una magnitud que varía de un punto a otro del cuerpo, siendo

$$\Delta F_t = \int (F-\bar{F})\, dV. \tag{119.2}$$

Designemos por n el número de partículas por unidad de volumen (su valor medio es $\bar{n}$) y desarrollemos $F-\bar{F}$ en serie de potencias de $n-\bar{n}$ a temperatura constante.

El primer término del desarrollo es proporcional a $n-\bar{n}$ y al integrar en el volumen se anula por ser constante el número total de partículas en el cuerpo: $\int n\, dV = \int \bar{n}\, dV$. El término de segundo orden tiene la forma $(a/2)(n-\bar{n})^2$, donde el coeficiente positivo a se anula en el propio punto crítico y cerca de él es una cantidad pequeña *. El coeficiente en el término de tercer orden es también pequeño cerca del punto crítico (en este punto tiende a cero no solamente $\partial P/\partial n$, sino también $\partial^2 P/\partial n^2$), de modo que sería necesario tener en cuenta el término de cuarto orden. En realidad, sin embargo, el desarrollo de $F-\bar{F}$ contiene términos mayores de otro tipo.

Lo que ocurre es que hasta aquí hemos considerado siempre las magnitudes termodinámicas de cuerpos homogéneos. En un cuerpo no homogéneo, en cambio, el desarrollo de F puede contener, no sólo diferentes potencias de la propia densidad, sino también de las derivadas de diferente orden respecto de las coordenadas. Gracias a la isotropía del cuerpo, las derivadas primeras pueden aparecer en el desarrollo de la densidad solamente en forma de la combinación escalar $(\nabla n)^2$ y las segundas, en forma de la combinación Δn (Δ es aquí el operador de Laplace). La integral de volumen de un término de la forma const$\cdot\Delta n$ se transforma en una integral extendida a la superficie del cuerpo, lo que constituye un efecto de superficie que no nos interesa. La integral de un término de la forma $n\Delta n$, en cambio, se transforma en la integral de $(\Delta n)^2$. De esta manera, sin limitar la generalidad, podemos hacer:

$$F-\bar{F} = \frac{a}{2}(n-\bar{n})^2+\frac{b}{2}(\nabla n)^2, \tag{119.3}$$

* La derivada $(\partial F/\partial n)_T$ es el potencial químico. Por ello, la derivada segunda es

$$a = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n^2}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial n}\right)_T = \frac{1}{n}\left(\frac{\partial P}{\partial n}\right)_T.$$

www.FreeLibros.me

donde b es una constante positiva (para $b < 0$, la energía libre no podría tener el mínimo correspondiente a $n = \text{const}$); esta constante no puede, en modo alguno, anularse en el punto crítico y, por ello, no es pequeña cerca de éste.

El cálculo de las fluctuaciones medias de la densidad en porciones pequeñas determinadas de un cuerpo, posee relativamente poco interés; teniendo en cuenta que en (119.3) existen términos que contienen las derivadas de la densidad, estas fluctuaciones dependerán no solamente del volumen, sino también de la forma de la porción considerada †. Un interés considerablemente mayor tiene la cuestión de las fluctuaciones de las componentes de Fourier de la densidad cerca del punto crítico.

Desarrollemos $n-\bar{n}$ en serie de Fourier en el volumen V del cuerpo, representándola en la forma

$$n-\bar{n} = \sum_k n_k e^{i\mathbf{kr}}, \tag{119.4}$$

donde las componentes del vector $\mathbf{k}$ toman tanto valores positivos como negativos, y los coeficientes

$$n_k = \frac{1}{V}\int (n-\bar{n})e^{-i\mathbf{kr}}\,dV$$

están ligados por las relaciones

$$n_{-k} = n^*_k$$

que se siguen del hecho de que $n-\bar{n}$ es real. Substituyendo (119.4) en (119.3) e integrando en el volumen, obtendremos:

$$\Delta F_t = \frac{V}{2}\sum_k (a+bk^2)|n_k|^2. \tag{119.5}$$

† En el propio punto crítico es $a = 0$, y en (119.3) queda sólo el segundo término. Si la densidad experimenta una fluctuación en una porción del cuerpo con dimensiones lineales $\sim l$, será $F - \bar{F} \sim b\left(\frac{n-\bar{n}}{l}\right)^2$ y $\Delta F_t \sim b(n-\bar{n})^2 l$. El cuadrado medio de la fluctuación de la densidad será, por consiguiente, inversamente proporcional a l:

$$\overline{(\Delta n)^2} \propto \frac{1}{l},$$

es decir, inversamente proporcional a la raíz cúbica del volumen de dicha porción (mientras que fuera del punto crítico el cuadrado medio de la fluctuación de la densidad disminuye de manera inversamente proporcional a la primera potencia del volumen).

www.FreeLibros.me

Cada uno de los términos de esta suma depende sólo de uno de los $n_{\mathbf{k}}$; por ello, las fluctuaciones de los diferentes $n_{\mathbf{k}}$ son estadísticamente independientes. Cada cuadrado $|n_{\mathbf{k}}|^2$ aparece en la suma (119.5) dos veces ($\pm \mathbf{k}$), de modo que la distribución de probabilidades de su fluctuación viene dada por la expresión

$$w \propto \exp\left\{-\frac{V}{T}(a+bk^2)|n_k|^2\right\}.$$

Teniendo en cuenta que $|n_{\mathbf{k}}|^2$ es suma de cuadrados de dos magnitudes independientes ($n_{\mathbf{k}}$ es complejo), se sigue de aquí para el cuadrado medio buscado de la fluctuación:

$$\overline{|n_k|^2} = \frac{T}{V(a+bk^2)}. \tag{119.6}$$

Hay que subrayar que estas fórmulas son aplicables solamente para valores no demasiado grandes del vector de onda $\mathbf{k}$; para grandes valores de $\mathbf{k}$, es ya imposible limitarse en el desarrollo (119.3) a los términos que contienen solamente las derivadas de orden más bajo de la densidad respecto de las coordenadas.

El resultado obtenido hace posible calcular la función correlación $\nu(r)$ (§ 118) cerca del punto crítico. De acuerdo con la fórmula general (118.8) tenemos:

$$\int \nu e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, dV = \frac{V}{\bar{n}}\overline{|n_k|^2} - 1 = \frac{T}{\bar{n}(a+bk^2)} - 1.$$

El primer término del último miembro es, en general, grande comparado con la unidad, puesto que se suponen pequeñas tanto a como k. Por consiguiente, se puede escribir:

$$\int \nu e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, dV = \frac{T}{\bar{n}(a+bk^2)}. \tag{119.7}$$

Aplicando la transformación de Fourier inversa, se deduce de aquí *:

$$\nu(r) = \frac{T}{4\pi\bar{n}b}\frac{1}{r}e^{-(a/b)^{1/2}r}. \tag{119.8}$$

---

* Si

$$\int \phi e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, dV = \frac{4\pi}{\chi^2+k^2}, \tag{1}$$

la función ϕ es igual a

$$\phi = \frac{e^{-\chi r}}{r}. \tag{2}$$

La manera más fácil de comprobarlo consiste en observar que la función (2) satisface la ecuación diferencial

$$\Delta\phi - \chi^2\phi = -4\pi\delta(\mathbf{r}).$$

Multiplicando los dos miembros de esta ecuación por $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ e integrando en todo el espacio (aplicando dos veces la integración por partes a $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\Delta\phi$), obtenemos (1).

www.FreeLibros.me

El coeficiente de r en el exponente es pequeño, dado que a es pequeño. En el propio punto crítico es $a = 0$, de modo que desaparece por completo el factor que decrece exponencialmente:

$$\nu(r) = \frac{T}{4\pi\bar{n}b}\frac{1}{r}. \tag{119.9}$$

Así, pues, cerca del punto crítico la correlación entre las posiciones de las diferentes partículas de una substancia disminuye muy lentamente con la distancia, es decir, llega a ser mucho más fuerte que en las condiciones normales, en las que prácticamente desaparece ya para distancias que son del orden de magnitud de las distancias intermoleculares.

Acerca de toda la teoría de las fluctuaciones en un entorno del punto crítico expuesta en este párrafo hay que hacer las mismas reservas de las que hablamos ya en el § 84; como allí, la demostración de las fórmulas supone también ahora que no existe ninguna singularidad esencial de las magnitudes termodinámicas en el punto crítico y, por lo tanto, no puede haber seguridad acerca de la validez de los resultados obtenidos de esta manera.

§ 120. Correlación de las fluctuaciones en un gas perfecto

Como se hizo ya notar en el § 118, en un gas perfecto clásico no existe, en absoluto, ninguna correlación entre las posiciones de las diferentes partículas. Sin embargo, en la mecánica cuántica existe una correlación de este tipo debido a que las partículas idénticas del gas perfecto « interactúan » unas con otras de manera indirecta en virtud del principio de simetría de las funciones de onda (la cuestión de la correlación en un gas de Fermi fue estudiada por primera vez por V. FURSOV, 1937, y en un gas de Bose, por A. GALANIN, 1940).

Para simplificar las fórmulas que siguen, prescindiremos al principio de la posible existencia de spin en las partículas; tener en cuenta el spin no influye fundamentalmente en los resultados que se obtienen.

El problema de calcular la función correlación se puede resolver de una manera muy simple mediante el método de segunda cuantificación. Siguiendo este método *, introduzcamos el sistema de funciones de onda normalizadas

$$\psi_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \tag{120.1}$$

* Véase *Mecánica cuántica*, §§ 64, 65.

www.FreeLibros.me

que describen el estado de una partícula del gas que se mueve libremente en el volumen V con impulsos $\mathbf{p} = \hbar\mathbf{k}$ (en este párrafo utilizamos los vectores de onda $\mathbf{k}$ en vez de los impulsos $\mathbf{p}$). En el caso de un volumen V finito, el vector de onda $\mathbf{k}$ recorre un conjunto infinito de valores discretos, pero tales que los intervalos entre ellos son, sin embargo, muy pequeños para valores de V suficientemente grandes.

Introduzcamos además los operadores $\hat{a}_\mathbf{k}$ y $\hat{a}_\mathbf{k}^+$ que aumentan y disminuyen, respectivamente, en una unidad los números $n_\mathbf{k}$ de partículas en los diferentes estados cuánticos $\psi_\mathbf{k}$ y también los operadores

$$\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_\mathbf{k} \psi_\mathbf{k}(\mathbf{r})\,\hat{a}_\mathbf{k} \qquad \hat{\Psi}^+(\mathbf{r}) = \sum_\mathbf{k} \psi_\mathbf{k}^*(\mathbf{r})\hat{a}_\mathbf{k}^+,$$

que «quitan» y «añaden», respectivamente, al sistema una partícula en el punto $\mathbf{r}$. Como es sabido, $\hat{\Psi}^+(\mathbf{r})\hat{\Psi}(\mathbf{r})\,dV$ es el operador del número de partículas con coordenadas que pertenecen al intervalo $dx\,dy\,dz = dV$. Por ello, se puede considerar $\hat{\Psi}^+\,\hat{\Psi}$ como el operador en que se traduce, en el método de segunda cuantificación, la densidad de distribución espacial de las partículas del gas:

$$\hat{n} = \hat{\Psi}^+(\mathbf{r})\,\hat{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_\mathbf{k}\sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}_\mathbf{k}^+\hat{a}_{\mathbf{k}'}\psi_\mathbf{k}^*\psi_{\mathbf{k}'}. \tag{120.2}$$

La suma respecto de $\mathbf{k}$ y $\mathbf{k}'$ se extiende aquí a todos sus valores posibles. Es fácil ver que los términos «diagonales» de la suma ($\mathbf{k}=\mathbf{k}'$) darán precisamente la densidad media $\bar{n}$. En efecto, dado que el operador $\hat{a}_\mathbf{k}^+\hat{a}_\mathbf{k}$ es simplemente el número de partículas $n_\mathbf{k}$ en el estado cuántico dado, mientras que según (120.1) tenemos $|\psi_\mathbf{k}|^2 = 1/V$, estos términos son iguales a

$$\sum_\mathbf{k} \hat{a}^+{}_\mathbf{k}\hat{a}_\mathbf{k}\,|\,\psi_\mathbf{k}\,|^2 = \frac{1}{V}\sum_\mathbf{k} n_\mathbf{k} = \frac{N}{V} = \bar{n},$$

donde N es el número total de partículas en el volumen V.

En consecuencia, podemos escribir:

$$\hat{n} - \bar{n} = \sum_\mathbf{k}{\sum_{\mathbf{k}'}}' \hat{a}_\mathbf{k}^+\hat{a}_{\mathbf{k}'}\psi_\mathbf{k}^*\psi_{\mathbf{k}'}, \tag{120.3}$$

donde el apóstrofo en el signo de suma significa que se debe omitir el término con $\mathbf{k}' = \mathbf{k}$. Mediante esta expresión, no ofrece dificultad calcular el valor medio que nos interesa.

$$\overline{(n_1-\bar{n})(n_2-\bar{n})}.$$

www.FreeLibros.me

El cálculo del valor medio se efectúa en dos etapas. Ante todo hay que hallar el promedio cuántico, es decir, el promedio respecto del estado cuántico de las partículas. Este promedio, como es sabido, se reduce a tomar el correspondiente elemento diagonal de matriz de la magnitud dada. Multiplicando los dos operadores (120.3) que corresponden a los dos puntos distintos $\mathbf{r}_1$ y $\mathbf{r}_2$, obtendremos una suma de términos que contienen los diferentes tipos de productos de operadores $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$ tomados cuatro a cuatro. Pero de todos estos productos sólo tienen elementos diagonales los que contienen dos pares de operadores $\hat{a}_k$, $\hat{a}_k^+$ con iguales subíndices, es decir, términos

$$\sum_k \sum_{k'}' \hat{a}_k^+ \hat{a}_{k'} \hat{a}_{k'}^+ \hat{a}_k \psi_k^* (\mathbf{r}_1) \psi_{k'} (\mathbf{r}_1) \psi_{k'}^* (\mathbf{r}_2) \psi_k (\mathbf{r}_2). \tag{120.4}$$

Estos términos representan matrices diagonales, siendo

$$\hat{a}_{k'} \hat{a}_{k'}^+ = 1 \mp n_{k'}, \quad \hat{a}_k^+ \hat{a}_k = n_k$$

(aquí y en lo que sigue el signo superior se refiere al caso de la estadística de Fermi, el inferior a la estadística de Bose). Substituyendo también las funciones ψ_k dadas por (120.1), obtendremos:

$$\frac{1}{V^2} \sum_k \sum_{k'}' (1 \mp n_{k'})\, n_k\, e^{i(k-k')(r_2-r_1)}.$$

Esta expresión se debe promediar ahora en sentido estadístico, es decir, hay que promediarla de acuerdo con la distribución de equilibrio de las partículas entre los diferentes estados cuánticos. Dado que las partículas que se encuentran en éstos se comportan de manera por completo independiente unas de otras, el promedio de los números n_k y n_k^+ se efectúa independientemente, es decir,

$$\overline{(1 \mp n_{k'}) n_k} = (1 \mp \bar{n}_{k'})\, \bar{n}_k.$$

Los valores medios $\bar{n}_k$ se determinan por la función de distribución de Fermi o de Bose.

De esta manera obtenemos la siguiente expresión para el valor medio que nos interesa:

$$\overline{(n_1 - \bar{n})(n_2 - \bar{n})} = \frac{1}{V^2} \sum_k \sum_{k'}' (1 \mp \bar{n}_{k'}) \bar{n}_k e^{i(k-k')(r_2-r_1)}. \tag{120.5}$$

www.FreeLibros.me

Teniendo en cuenta que, para un volumen V no demasiado pequeño, el vector de onda $\mathbf{k}$ recorre prácticamente una sucesión continua de valores, cabe pasar en esta expresión de la suma a una integral multiplicando para ello la primera por

$$\frac{V\,d^3k}{(2\pi)^3}\,\frac{V\,d^3k'}{(2\pi)^3}.$$

La integral de la expresión (120.5) se descompone en dos partes, de las que la primera es *

$$\frac{1}{(2\pi)^6}\int\int \bar{n}_{\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}\,d^3k'\,d^3k =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3}\int e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)}\bar{n}_{\mathbf{k}}\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\,d^3k =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^3}\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1)\int \bar{n}_{\mathbf{k}}\,d^3k = \bar{n}\,\delta(\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1).$$

Éste es precisamente el primer término de la fórmula (118.3). Por consiguiente, para la función correlación [segundo término de la fórmula (118.3)] obtendremos la expresión siguiente:

$$\nu(r) = \mp\frac{1}{\bar{n}(2\pi)^6}\int\int e^{i(\mathbf{k}-\mathbf{k}')\mathbf{r}}\bar{n}_{\mathbf{k}}\bar{n}_{\mathbf{k}'}\,d^3\mathbf{k}\,d^3\mathbf{k}' =$$

$$= \mp\frac{1}{\bar{n}(2\pi)^6}\left|\int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\bar{n}_{\mathbf{k}}\,d^3k\right|^2. \qquad (120.6)$$

Si desde un buen principio hubiéramos tenido en cuenta el spin de las partículas, la fórmula (120.2) para el operador densidad espacial del número de partículas debería escribirse en la forma

$$\hat{n} = \sum_{\sigma}\sum_{\mathbf{k}}\sum_{\mathbf{k}'} \hat{a}^{+}_{\mathbf{k}\sigma}\hat{a}_{\mathbf{k}'\sigma}\psi^{*}_{\mathbf{k}\sigma}\psi_{\mathbf{k}'\sigma}$$

(σ es la proyección del spin). Análogamente, la expresión (120.4) debería sumarse también respecto de la variable de spin σ. Como resultado, los segundos miembros

* Hemos aplicado aquí la conocida fórmula

$$\int e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\,d^3k = (2\pi)^3\delta(\mathbf{r}).$$

www.FreeLibros.me

de las fórmulas (120.5) y (120.6) quedan entonces multiplicados por $g = 2s+1$, siendo $\bar{n}_k$ el número medio de partículas en el estado cuántico con valor determinado σ del spin, es decir,

$$\bar{n}_k = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1}. \tag{120.7}$$

De esta manera, obtenemos en definitiva la siguiente fórmula para la función correlación:

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{\bar{n}(2\pi)^6} \left| \int \frac{e^{i\,\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\, d^3p}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1} \right|^2. \tag{120.8}$$

Si se efectúa la integración respecto de las direcciones de $\mathbf{k}$, se encuentra

$$\nu(r) = \mp \frac{g}{4\pi^4 \bar{n} r^2} \left| \int_0^\infty \frac{\operatorname{sen} kr.k\, dk}{e^{(\varepsilon-\mu)/T} \pm 1} \right|^2. \tag{120.9}$$

Deduzcamos también la fórmula para los cuadrados medios de las componentes de Fourier de las fluctuaciones de la densidad, fórmula que es fácil obtener substituyendo la $\nu(r)$ dada por (120.8) en la fórmula general (118.8) y efectuando la integración respecto de las coordenadas:

$$\overline{\left| \int (n-\bar{n}) e^{-i\mathbf{l}.\mathbf{r}}\, dV \right|^2} = \frac{gV}{(2\pi)^3} \int \bar{n}_k (1 \mp \bar{n}_{k+l})\, d^3p. \tag{120.10}$$

En la fórmula (120.8) se ve, ante todo, que en un gas de Fermi $\nu(r) < 0$ y que en un gas de Bose $\nu(r) > 0$. Con otras palabras, en un gas de Bose la existencia de una partícula en un punto aumenta la probabilidad de encontrar otra partícula cerca de este punto, es decir, las partículas muestran una peculiar «atracción» mutua; en cambio, en un gas de Fermi se manifiesta una análoga «repulsión» (cf. página 183).

Si se efectúa el paso al límite de la mecánica clásica ($\hbar \to 0$), la función correlación tiende a cero de acuerdo con lo dicho al principio de este párrafo (en efecto, para $\hbar \to 0$, la frecuencia del factor oscilante $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = e^{i\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}/\hbar}$ en el integrando de la expresión (120.8) crece sin límites y la integral tiende a cero) *.

* Para evitar interpretaciones erróneas (podría parecer que $\hbar$ desaparece por completo de las expresiones (120.8-9)) recordaremos que $\varepsilon = p^2/2\,m = \hbar^2 k^2/2\,m$.

www.FreeLibros.me

Para $r \to 0$, la función $\nu(r)$ tiende a un límite finito. Dado que

$$\frac{g}{(2\pi)^3} \int \bar{n}_k \, d^3k = \bar{n},$$

de (120.8) se deduce que

$$\nu(0) = \mp \frac{\bar{n}}{g} \tag{120.11}$$

Apliquemos las fórmulas obtenidas a un gas de Fermi degenerado en el cero absoluto. En este caso, la función distribución es $\bar{n}_k = 1$ para $k < k_0$ y $\bar{n}_k = 0$ para $k > k_0$, donde $k_0 = p_0/\hbar = (6\pi^2\bar{n}/g)^{1/3}$ es el impulso límite de la distribución de Fermi. Por consiguiente, tenemos en virtud de (120.9):

$$\nu(r) = -\frac{g}{4\bar{n}\pi^4 r^2} \left| \int_0^{k_0} k \operatorname{sen} kr \, dk \right|^2.$$

Consideraremos solamente distancias no demasiado pequeñas; más exactamente, supondremos que $k_0 r \gg 1$. De acuerdo con esto, se calculará la integral conservando tan sólo el término con la menor potencia de $1/r$, obteniéndose así

$$\nu(r) = \frac{3}{2\pi^2 k_0 r^4} \cos^2 k_0 r \tag{120.12}$$

Si se promedia el cuadrado del coseno, que varía rápidamente, se encuentra:

$$\nu(r) = \frac{3}{4\pi^2 k_0 r^4}. \tag{120.13}$$

Así, pues, la función correlación disminuye de manera inversamente proporcional a la cuarta potencia de la distancia.

Problemas

1. Determinar los cuadrados medios de las componentes de Fourier (con pequeños vectores de onda) de las fluctuaciones de la densidad en un gas de Fermi a la temperatura del cero absoluto.

Solución. El integrando de la expresión (120.10) es diferente de cero (e igual a la unidad) tan sólo en los puntos en los que $\bar{n}_k = 1$, $\bar{n}_{k+f} = 0$, es decir, en los puntos que pertenecen a la esfera

www.FreeLibros.me

de radio k_0 con centro en el origen de coordenadas a la vez que no pertenecen a la esfera de igual radio con centro en el punto f. Calculando el volumen de esta región para $f \ll k_0$, obtenemos:

$$\overline{\left| \int (n-\bar{n}) e^{-i\mathbf{f}.\mathbf{r}} \, dV \right|^2} = \frac{g\pi f k_0^2}{(2\pi)^3} V = \frac{3f}{4k_0} N.$$

2. Determinar la función correlación de un gas de Fermi a temperaturas que son pequeñas comparadas con la temperatura de degeneración.

Solución. En la integral de (120.9) hagamos $\mu \cong \varepsilon_0 = k_0^2/2\,m$ y transformémosla de la siguiente manera:

$$I = \int_0^\infty \frac{k \operatorname{sen} kr \, . \, dk}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/T}+1} = -\frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\cos kr \, . \, dk}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/T}+1} = \frac{\partial}{\partial r} \int_0^\infty \frac{\operatorname{sen} kr}{r} \, d\left(\frac{1}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_0)/T}+1} \right).$$

Introduzcamos la variable $x = \hbar^2 k_0 (k - k_0)/mT$; teniendo en cuenta que T es pequeña y que el integrando disminuye rápidamente cuando crece $|x|$, se puede escribir:

$$I = \frac{\partial}{\partial r} \int_{-\infty}^{+\infty} \operatorname{sen}\left(k_0 r + \lambda x r \right) d\left(\frac{1}{e^x+1} \right) = \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\operatorname{sen} k_0 r}{r} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\lambda x r} \, d\left(\frac{1}{e^x+1} \right) \right\}$$

(donde $\lambda = mT/\hbar^2 k_0$). La integral así obtenida se transforma en la integral B de Euler y queda en definitiva:

$$I = \frac{\partial}{\partial r} \left\{ \frac{\pi\lambda}{\operatorname{senh}(\pi\lambda r)} \operatorname{sen} k_0 r \right\}$$

Para distancias $r \gg 1/k_0$, promediando el cuadrado del coseno rápidamente variable, se encuentra finalmente:

$$\nu(r) = -\frac{3(mT)^2}{4\hbar^4 k_0^3 r^4} \operatorname{senh}^{-2} \frac{\pi m T r}{\hbar^2 k_0}$$

Para $T \to 0$ esta fórmula se transforma en la (120.13).

www.FreeLibros.me

§ 121. Correlación de las fluctuaciones en el tiempo

Consideremos una magnitud física cualquiera característica de un cuerpo que se encuentra en equilibrio termodinámico (o de una parte del mismo). En el curso del tiempo, esta magnitud experimenta pequeñas variaciones, fluctuando en torno de su valor medio. Designemos de nuevo por $x(t)$ la diferencia entre esta misma magnitud y su valor medio (de modo que $\bar{x} = 0$).

Entre los valores $x(t)$ en los diferentes instantes existe una cierta correlación; esto significa que el valor x en un cierto instante t influye sobre la probabilidad de los valores diferentes de él mismo en otro instante $t+\tau$. De manera análoga a la correlación espacial, considerada en los párrafos que preceden, la correlación temporal se puede caracterizar por el valor medio del producto $x(t)x(t+\tau)$. El promedio se entiende aquí, como de ordinario, en sentido estadístico, es decir, como promedio relativo a las probabilidades de todos los valores que pueda tener la magnitud x en el instante t y en el instante $t+\tau$. Como se indicó ya en el § 1, este promedio estadístico es equivalente al promedio respecto del tiempo, en el presente caso respecto del tiempo t para un valor dado de τ.

La cantidad que así se obtiene es función sólo de τ; designémosla por $\phi(\tau)$:

$$\phi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)}. \tag{121.1}$$

Al aumentar infinitamente τ, la correlación desaparece, evidentemente, y, por lo tanto, la función $\phi(\tau)$ tiende a cero.

Determinemos la componente de Fourier de la magnitud $x(t)$ mediante *

$$x_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} x(t)e^{i\omega t}\,dt, \tag{121.2}$$

y la relación inversa

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} x_\omega e^{-i\omega t}\,d\omega. \tag{121.3}$$

* La integral escrita diverge de hecho, ya que $x(t)$ no tiende a cero para $|t| \to \infty$. Esta circunstancia, sin embargo, no es esencial para los razonamientos formales que siguen, cuyo objeto es el cálculo de cuadrados medios que son finitos, sin duda alguna.

En la manera de introducir las componentes de Fourier en este problema seguimos a S. M. Rytov.

www.FreeLibros.me

Substituyendo la última relación en la definición $\phi(t'-t) = \overline{x(t)x(t')}$, obtendremos:

$$\phi(t'-t) = \int_{-\infty}^{\infty}\int \overline{x_\omega x_{\omega'}} e^{-i(\omega t+\omega' t')}\, d\omega d\omega'.$$

Para que la integral del segundo miembro de la igualdad sea función solamente de la diferencia $\tau = t' - t$, el integrando debe contener la función δ de $\omega+\omega'$, es decir, debe tenerse

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} = (x^2)_\omega \delta(\omega+\omega'). \tag{121.4}$$

Esta relación hay que considerarla como definición de la magnitud representada aquí simbólicamente por $(x^2)_\omega$. Aunque las cantidades x_ω son complejas, las $(x^2)_\omega$ son reales, evidentemente. [Basta observar que la expresión (121.4) es diferente de cero tan sólo para $\omega' = -\omega$ y que el paso a las cantidades conjugadas complejas significa cambiar el signo de ω, es decir, la permutación de ω y ω'.]

Substituyendo (121.4) en $\phi(\tau)$ y efectuando la integración respecto de ω' se encuentra:

$$\phi(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega e^{-i\omega\tau}\, d\omega. \tag{121.5}$$

En particular, $\phi(0)$ es precisamente el cuadrado medio de la cantidad que fluctúa:

$$\overline{x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} (x^2)_\omega\, d\omega. \tag{121.6}$$

Vemos así que la « densidad espectral » de la fluctuación cuadrática media coincide precisamente con la cantidad $(x^2)_\omega$ [o $2(x^2)_\omega$, si la integral se extiende solamente a valores positivos de ω]. Esta misma cantidad es también, según (121.5), la componente de Fourier de la función correlación. Recíprocamente,

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\tau) e^{i\omega\tau}\, d\tau. \tag{121.7}$$

www.FreeLibros.me

Al considerar la magnitud $x(t)$ como función del tiempo, hemos supuesto con ello que se comporta de manera clásica. Sin embargo, las fórmulas obtenidas pueden escribirse también en una forma tal que las hace aplicables asimismo a las magnitudes cuánticas. Para esto es necesario considerar, en vez de la magnitud x, el operador cuántico correspondiente $\hat{x}(t)$ y sus componentes de Fourier

$$\hat{x}_\omega = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{x}(t) e^{i\omega t}\, dt. \tag{121.8}$$

Los operadores $\hat{x}(t)$ y $\hat{x}(t')$, que se refieren a instantes diferentes, en general no conmutan y la función correlación se debe definir ahora como

$$\phi(t'-t) = \overline{\tfrac{1}{2}[\hat{x}(t)\hat{x}(t') + \hat{x}(t')\hat{x}(t)]}, \tag{121.9}$$

donde el trazo significa que se promedia respecto de las probabilidades cuánticas exactas *. La magnitud $(x^2)_\omega$ se introduce mediante

$$\overline{\tfrac{1}{2}(\hat{x}_\omega \hat{x}_{\omega'} + \hat{x}_{\omega'} \hat{x}_\omega)} = (x^2)_\omega \delta(\omega + \omega'); \tag{121.10}$$

con esto las relaciones (121.5-7) conservan su forma.

Supondremos que la magnitud x es tal que atribuyéndole un valor determinado (esencialmente diferente de su fluctuación media) se podría caracterizar un determinado estado de equilibrio incompleto. Con otras palabras, el tiempo de relajación para el establecimiento del equilibrio incompleto con el valor dado de x se supone mucho menor que el tiempo de relajación para que se establezca el valor de equilibrio de la misma magnitud x. Esta condición queda satisfecha por una amplia categoría de magnitudes que poseen interés desde el punto de vista físico. Llamaremos a las fluctuaciones de tales magnitudes *fluctuaciones termodinámicas*. En este párrafo, y también en los §§ 122-124, consideraremos las fluctuaciones de este tipo y, además, supondremos que las magnitudes x son clásicas **.

* Recordaremos de nuevo que, según los principios fundamentales de la estadística, el resultado de un promedio es independiente de si se calcula mecánicamente de acuerdo con la función de onda exacta de un estado estacionario del sistema o de si se ha efectuado estadísticamente mediante la distribución de Gibbs. La única diferencia consiste en que en el primer caso el resultado se expresa en función de la energía del cuerpo, y en el segundo caso, como función de su temperatura.

** El resultado final para las fluctuaciones termodinámicas de una magnitud cuántica difiere del resultado para una magnitud clásica en simples cambios de la estructura de las fórmulas, cambios que se indicarán en el § 127 [véase (127.22)].

www.FreeLibros.me

Supondremos también en lo que sigue de este párrafo que en el proceso de aproximación al equilibrio completo no se produce ninguna otra desviación respecto del equilibrio que, de producirse, exigiría la introducción de nuevas magnitudes para su descripción. Con otras palabras, el estado del cuerpo está por completo determinado, en cada instante, por el valor de x (un caso más general se considerará en el § 124).

Supongamos que en un cierto instante t la magnitud $x(t)$ tiene un valor grande comparado con la fluctuación media. Se puede afirmar en tal caso que en los siguientes instantes el cuerpo tenderá a volver al estado de equilibrio, con lo cual la magnitud x disminuirá. Entonces, y en virtud de las hipótesis hechas más arriba, la rapidez $\dot{x}$ de su variación estará por completo determinada en cada instante por el valor de la propia x en este instante: $\dot{x} = \dot{x}(x)$ Si, con todo, x es relativamente pequeña (pequeña comparada con la amplitud del intervalo de su posible variación), se puede desarrollar $\dot{x}(x)$ en serie de potencias de x y limitarse al término lineal,

$$\frac{dx}{dt} = -\lambda x \tag{121.11}$$

donde λ es una constante positiva.

Introduzcamos ahora la magnitud $\xi_x(\tau)$ definida como valor medio de la magnitud $x(t)$ en el instante $t+\tau$ con la condición de que en el instante anterior t tuviera un cierto valor dado x; un tal valor medio, en general, es diferente de cero. La función de correlación $\phi(\tau)$ se puede escribir, evidentemente, utilizando la función $\xi_x(\tau)$, en la forma

$$\phi(\tau) = \overline{x\xi_x(\tau)} \tag{121.12}$$

donde el promedio se efectúa ya tan sólo respecto de las probabilidades de los diferentes valores de x en el instante inicial t.

Para valores ξ_x grandes comparados con la fluctuación media, de la fórmula (121.11) se sigue que también

$$\frac{d\xi_x(\tau)}{d\tau} = -\lambda\xi_x(\tau). \tag{121.13}$$

Hay que suponer que, análogamente, esta relación es válida también para valores arbitrariamente pequeños $\xi_x(\tau)$. Integrando la relación (121.13) y recordando que, por definición, $\xi_x(0) = x$, se encuentra:

$$\xi_x(\tau) = xe^{-\lambda\tau},$$

www.FreeLibros.me

y, finalmente, substituyendo en (121.12), obtenemos la fórmula que determina la función correlación temporal:

$$\phi(\tau) = \overline{x^2} e^{-\lambda\tau},$$

Con todo, no hay que perder de vista que, así escrita, esta fórmula vale solamente para $\tau > 0$, ya que en el razonamiento que precede [ecuación (121.13)] era esencial la hipótesis de que el instante $t+\tau$ sigue al instante t. Por otra parte, tenemos idénticamente:

$$\phi(\tau) = \overline{x(t)x(t+\tau)} = \overline{x(t-\tau)x(t)} = \phi(-\tau),$$

puesto que esta transformación se reduce a un simple cambio en la designación de la variable (cambio de t en $t-\tau$) respecto de la cual se efectúa el promedio. Con otras palabras, $\phi(\tau)$ es una función par de τ.

Por ello, podemos escribir la fórmula definitiva:

$$\phi(\tau) = \overline{x^2} e^{-\lambda|\tau|}, \tag{121.14}$$

aplicable a valores tanto positivos como negativos de τ. Esta función tiene para $\tau = 0$ dos derivadas distintas. Esta circunstancia resulta del hecho de que se han considerado intervalos de tiempo que son grandes comparados con el tiempo necesario para el establecimiento del equilibrio incompleto (equilibrio para el valor dado de x). Un estudio de lo que ocurre para tiempos más cortos, estudio imposible dentro del marco de la teoría termodinámica, conduciría, por supuesto, a que para $\tau = 0$ sería también $\mathrm{d}\phi/\mathrm{d}\tau = 0$, como debe ser para toda función par de τ.

Una integración elemental da la siguiente expresión para las componentes de Fourier de la función $\phi(\tau)$ definidas de acuerdo con (121.7):

$$(x^2)_\omega = \frac{\lambda}{\pi(\omega^2+\lambda^2)}\overline{x^2} = \frac{\lambda k}{\pi\beta(\omega^2+\lambda^2)}. \tag{121.15}$$

[con $\overline{x^2}$ tomado de (112.4)].

Los resultados obtenidos se pueden presentar todavía en otra forma que, con frecuencia, resulta más conveniente para las aplicaciones concretas.

La relación $\dot{x} = -\lambda x$ para la propia magnitud x (y no para su valor medio ξ_x) es válida, conforme se indicó ya, tan sólo para valores de x grandes en comparación con la fluctuación media. Para valores arbitrarios de x, en cambio, escribiremos $\dot{x}$ en la forma

www.FreeLibros.me

$$\dot{x} = -\lambda x + y, \tag{121.16}$$

que constituye la definición de una nueva magnitud $y(t)$. Aunque la magnitud y no varía su carácter en el curso del tiempo en lo que concierne al valor absoluto de la amplitud de las oscilaciones que experimenta, sin embargo, para grandes valores de x (en el sentido arriba indicado) representa una pequeña cantidad de la que cabe prescindir en la igualdad (121.16).

Multiplicando esta igualdad por $e^{i\omega t}$ e integrando respecto de t entre 0 y T (el término $\dot{x}e^{i\omega t}$ se integra por partes), obtendremos:

$$x_\omega = \frac{y_\omega}{\lambda - i\omega}.$$

Utilizando ahora las fórmulas (121.4) y (121.15), se obtiene:

$$(y^2)_\omega = \frac{\lambda}{\pi}\overline{x^2}. \tag{121.17}$$

Obsérvese la interesante circunstancia de que esta magnitud resulta ser independiente de la frecuencia.

La magnitud (121.17) es, al mismo tiempo, la componente de Fourier del valor medio $\overline{y(t)\,y\,(t+\tau)}$ [de manera semejante a como $(x^2)_\omega$ es la componente de Fourier del valor medio $\overline{x(t)x(t+\tau)}$]. Pero una función cuyas componentes de Fourier son independientes de la frecuencia es proporcional a la función δ; es fácil ver que, precisamente,

$$\overline{y(t)y(t+\tau)} = 2\lambda\overline{x^2}\delta(\tau). \tag{121.18}$$

El hecho de que esta expresión se anule para $\tau \neq 0$ significa que los valores de la magnitud $y(t)$, en diferentes instantes, no manifiestan ninguna correlación entre sí. En realidad, esta afirmación es aproximada, claro está, y significa solamente que los valores de la magnitud $y(t)$ están en correlación en intervalos de tiempo que son del orden del tiempo necesario para que se establezca el equilibrio incompleto (equilibrio para el valor dado de x), que, en la teoría aquí expuesta, y como ya se hizo notar, se considera insignificante dada su pequeñez. Observemos, en relación con esto, que todas las fórmulas obtenidas en el presente párrafo para las componentes de Fourier de las diferentes magnitudes, son aplicables tan sólo para frecuencias que son pequeñas comparadas con el recíproco del tiempo de establecimiento del equilibrio incompleto.

www.FreeLibros.me

§ 122. Simetría de los coeficientes cinéticos

Consideremos un sistema aislado que no se encuentra en estado de equilibrio estadístico, de modo que toda una serie de magnitudes termodinámicas $x_1, x_2, ..., x_n$ que caracterizan el sistema en conjunto o sus partes individuales tienen valores que no son los de equilibrio (en el primer caso, quedan excluidas las magnitudes que se mantienen constantes para un sistema aislado, por ejemplo, la energía o el volumen). Como en el § 113, convendrá suponer que de estas magnitudes se han restado ya sus valores de equilibrio, de modo que las $x_1, x_2, ...$ caracterizan directamente en qué grado el sistema se aparta del equilibrio.

Las magnitudes $x_1, ..., x_n$ cambiarán con el tiempo. Supondremos que el conjunto de estas magnitudes es tal que, mediante ellas, queda del todo determinado el proceso que conduce al equilibrio y que en este proceso no se produce ninguna otra desviación del equilibrio completo (cf. el párrafo anterior). Entonces la rapidez $\dot{x}_i$ con que varía la magnitud x_i en cada estado de no equilibrio es función de los valores $x_1, ..., x_n$ en este estado:

$$\dot{x}_i = \dot{x}_i(x_1, ... x_n). \tag{122.1}$$

Supongamos que el sistema se encuentra en un estado suficientemente próximo al equilibrio; esto significa que se pueden considerar pequeñas las cantidades x_i. Cabe entonces, desarrollando las velocidades $\dot{x}_i$ en potencias de $x_1, ..., x_n$, limitarse a los términos de primer orden, es decir, representarlas en forma de combinaciones lineales del tipo

$$\dot{x}_i = -\sum_{k=1}^{n} \lambda_{ik} x_k,$$

con ciertos coeficientes constantes λ_{ik}. No pueden haber en este desarrollo términos de orden cero, ya que en el equilibrio (es decir, para $x_1 = 0$, $x_2 = 0$, ...) deben también anularse todas las velocidades. Como en el § 113, en lo que sigue prescindiremos del signo de suma; se supondrá que, siempre que se repitan dos índices, se suma respecto de los mismos desde 1 a n. De esta manera *,

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik} x_k. \tag{122.2}$$

* En las aplicaciones concretas se encuentran casos en los que el equilibrio completo, al que suponemos se tiende, depende de ciertos parámetros externos (por ejemplo, del volumen, de un campo exterior, etc.), que varían a su vez lentamente con el tiempo; junto con ellos cambian también los valores de equilibrio (medios) de las magnitudes consideradas. Si esta variación es suficientemente lenta, podemos utilizar como antes todas las relaciones expuestas, con la única diferencia de que es imposible convenir en considerar los valores medios $\bar{x}_i$ como iguales a cero en todo instante; designándolos por $x_i^{(0)}$, deberemos, por ejemplo, escribir en vez de (122.2)

$$\dot{x}_i = -\lambda_{ik}(x_i - x_i^{(0)}). \tag{122.2 a}$$

www.FreeLibros.me

Introduzcamos ahora las derivadas

$$X_i = -\frac{\partial S}{\partial x_i} \tag{122.3}$$

de la entropía S del sistema. En un estado de equilibrio la entropía es máxima, de modo que

$$X_1 = 0, \qquad X_2 = 0, \ldots, \qquad X_n = 0, \tag{122.4}$$

y para valores x_i pequeños se puede escribir, limitándonos de nuevo a los términos de primer orden:

$$X_i = \beta_{ik} x_k, \tag{122.5}$$

donde los β_{ik} son constantes. Los coeficientes β_{ik} son las derivadas primeras de X_i, es decir, las derivadas segundas de S; por ello

$$\beta_{ik} = \beta_{ki}. \tag{122.6}$$

es decir, estos coeficientes son simétricos respecto de los subíndices i y k, lo que es imposible decir de los coeficientes λ_{ik} en (122.2).

Si de (122.5) se despejan las cantidades x_i en función de las X_i y se substituyen en (122.2), también las velocidades $\dot{x}_i$ resultarán expresadas como combinaciones lineales de las X_i, es decir, obtenemos igualdades de la forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k. \tag{122.7}$$

Las cantidades γ_{ik} se llaman *coeficientes cinéticos*. Demostremos ahora el *principio de simetría de los coeficientes cinéticos* (descubierto por L. ONSAGER, 1931), según el cual

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{122.8}$$

Para demostrarlo, supongamos que las cantidades x_i no son iguales a sus valores medios debido a que el sistema experimenta una fluctuación. Tomemos el valor de una cualquiera de las cantidades x_i en un cierto instante t y el valor de otra cantidad x_k en el instante $t+\tau$ y promediemos el producto $x_i(t)x_k(t+\tau)$ respecto del tiempo t (para un valor dado positivo de τ). Las ecuaciones de la mecánica que describen el movimiento de las partículas del cuerpo (en ausencia de un campo mag-

www.FreeLibros.me

nético exterior) son simétricas con relación al cambio de signo del tiempo. Por lo tanto, es completamente indiferente el que al calcular el promedio se tome en el instante posterior la cantidad x_k y en el primero la cantidad x_i o al revés. Por consiguiente, los valores medios de los productos $x_i(t)x_k(t+\tau)$ y $x_i(t+\tau)x_k(t)$ deben ser iguales entre sí:

$$\overline{x_i(t)x_k(t+\tau)} = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{122.9}$$

Derivemos esta igualdad respecto de τ y hagamos luego $\tau = 0$. Obtendremos entonces:

$$\overline{x_i\dot{x}_k} = \overline{\dot{x}_i x_k}. \tag{122.10}$$

Respecto de esta demostración, y para evitar interpretaciones equivocadas, hay que hacer la observación siguiente. Cambiando el símbolo que representa la variable t respecto de la cual se efectúa el promedio por el símbolo $t-\tau$, obtendremos idénticamente

$$\overline{x_i(t)x_k(t+\tau)} = \overline{x_i(t-\tau)x_k(t)},$$

lo que se puede escribir en la forma

$$\phi_{ki}(\tau) = \phi_{ik}(-\tau), \tag{122.11}$$

donde se ha introducido la notación

$$\phi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{122.12}$$

A primera vista puede parecer que, derivando (122.11) respecto de τ y haciendo luego $\tau = 0$, cabe obtener $\dot{\phi}_{ik}(0) = 0$. Sin embargo, en realidad, conforme se señaló ya en el § 121, en la aproximación que aquí consideramos las funciones $\phi_{ik}(\tau)$ [al igual que $\phi(\tau)$ en el § 121] tienen en el punto $\tau = 0$ dos derivadas distintas: una para $\tau \to +0$ y otra para $\tau \to -0$.

Substituyamos ahora en (122.10) la expresión (122.7) para $\dot{x}_i$:

www.FreeLibros.me

$$\overline{x_i \gamma_{kl} X_l} = \overline{\gamma_{il} X_l x_k}.$$

Pero según (113.7) tenemos $\overline{x_i X_l} = \delta_{il}$ y, por lo tanto,

$$\gamma_{kl}\delta_{il} = \gamma_{ki} = \gamma_{il}\delta_{lk} = \gamma_{ik};$$

con esto queda demostrada la relación (122.8).

Acerca de esta relación, sin embargo, hay que hacer las dos salvedades que siguen. Para demostrarla ha sido esencial el utilizar la simetría de las ecuaciones de la mecánica respecto del tiempo. La formulación de esta simetría, sin embargo, es algo diferente en el caso de las fluctuaciones en un cuerpo en rotación uniforme y en el caso de los cuerpos que se encuentran en un campo magnético exterior. En efecto, en estos casos la simetría respecto del cambio de signo del tiempo tiene lugar tan sólo si se cumple la condición de que cambie a la vez de signo la velocidad angular de rotación Ω o el campo magnético $\mathbf{H}$, respectivamente. En consecuencia, para los coeficientes cinéticos, que en estos casos dependen de Ω o de $\mathbf{H}$ como parámetros, valdrán las relaciones:

$$\begin{aligned} \gamma_{ik}(\boldsymbol{\Omega}) &= \gamma_{ki}(-\boldsymbol{\Omega}) \\ \gamma_{ik}(\mathbf{H}) &= \gamma_{ki}(-\mathbf{H}) \end{aligned} \tag{122.13}$$

Además, en el razonamiento se supuso tácitamente que las propias magnitudes x_i son tales que se mantienen invariables al cambiar el signo del tiempo. Sin embargo, si estas magnitudes son proporcionales a las velocidades de movimientos macroscópicos cualesquiera, también ellas cambian de signo al cambiar el signo del tiempo. Es fácil ver que si dos magnitudes cualesquiera x_i y x_k cambian de signo, será válida como antes la relación (122.10) y, por lo tanto, se tendrá también $\gamma_{ik} = \gamma_{ki}$. Pero si una de las magnitudes x_i, x_k cambia de signo, mientras que la otra se conserva constante, tendremos $\overline{x_i \dot{x}_k} = -\overline{\dot{x}_i x_k}$ y entre los correspondientes coeficientes cinéticos existirá la relación

$$\gamma_{ik} = -\gamma_{ki}. \tag{122.14}$$

De (122.7) y (122.8) se sigue que las velocidades x_i se pueden representar en forma de derivadas

$$\dot{x}_i = -\frac{\partial f}{\partial X_i} \tag{122.15}$$

www.FreeLibros.me

de una « función generatriz » f que es la forma cuadrática respecto de las magnitudes X_i construida con los coeficientes γ_{ik}:

$$f = \tfrac{1}{2}\gamma_{ik}X_iX_k. \tag{122.16}$$

Esta función es importante, ya que mediante ella se determina la derivada de la entropía S respecto del tiempo. En efecto, tenemos:

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial x_i}\dot{x}_i = -X_i\dot{x}_i = X_i\frac{\partial f}{\partial X_i}$$

y dado que f es una función homogénea cuadrática de las X_i, por el teorema de Euler se tiene:

$$\dot{S} = 2f. \tag{122.17}$$

A medida que el sistema se acerca al estado de equilibrio, la entropía S debe crecer, tendiendo a un máximo. Por consiguiente, la forma cuadrática f debe ser definida positiva; esto impone determinadas condiciones a los coeficientes γ_{ik}.

De manera por completo análoga a como se ha deducido la relación (122.8), se puede demostrar que si las derivadas respecto del tiempo de las magnitudes X_i se expresan como funciones lineales de las x_i:

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik}x_k, \tag{122.18}$$

los coeficientes ζ_{ik} son simétricos:

$$\zeta_{ik} = \zeta_{ki}. \tag{122.19}$$

Por ello, es posible representar las $\dot{X}_i$ como derivadas

$$\dot{X}_i = -\frac{\partial f}{\partial x_i} \tag{122.20}$$

de una forma cuadrática

$$f = \tfrac{1}{2}\zeta_{ik}x_ix_k. \tag{122.21}$$

www.FreeLibros.me

Utilizando la fórmula (122.5) y recordando que $\beta_{ik} = \beta_{ki}$, tenemos:

$$dS = -X_k\,dx_k = -\beta_{ki}x_i\,dx_k = -x_i\,d(\beta_{ik}x_k) = -x_i\,dX_i,$$

lo que pone de manifiesto que

$$-\frac{\partial S}{\partial X_i} = x_i \tag{122.22}$$

donde ahora la entropía se supone expresada en función de las magnitudes X_i. Por consiguiente, es posible escribir la derivada $\dot{S}$ también en la forma

$$\dot{S} = \frac{\partial S}{\partial X_i}\dot{X}_i = -x_i\dot{X}_i = x_i\frac{\partial f}{\partial x_i} = 2f$$

con f dada por (122.21). Comparando con (122.17), vemos que las dos funciones f (122.16) y (122.21) son una y la misma magnitud, sólo que expresada en función de variables diferentes.

Para el sistema constituido por un cuerpo que se encuentra en un campo exterior, la fórmula (122.17) se puede transformar utilizando el hecho de que la variación de la entropía de un sistema aislado al apartarlo del equilibrio, es igual a $-R_{\min}/T_0$, donde $R_{\min}$ es el trabajo mínimo necesario para llevar el sistema del estado de equilibrio al estado dado [véase (20.8)] *. Haciendo también $R_{\min} = \Delta E - T_0\Delta S + P_0\Delta V$ (donde E, S, V se refieren al cuerpo y T_0, P_0 son la temperatura y la presión del medio), obtendremos:

$$\dot{E} = T_0\dot{S} + P_0\dot{V} = -2fT_0. \tag{122.23}$$

En particular, si la desviación respecto del equilibrio se produce a temperatura y presión del cuerpo constantes (iguales a T_0 y P_0), se tendrá

$$\dot{\Phi} = -2fT, \tag{122.24}$$

* Gracias a esta relación entre la variación de la entropía y $R_{\min}$, la definición de las magnitudes X_i se puede escribir también en la forma

$$X_i = \frac{1}{T_0}\frac{\partial R_{\min}}{\partial x_i} \tag{122.3 a}$$

cuyo empleo es a veces más conveniente que el de la definición (122.3), (cf. (22.7)).

www.FreeLibros.me

mientras que para temperatura y volumen constantes es:

$$\dot{F} = -2fT. \tag{122.25}$$

§ 123. La función disipativa

El movimiento macroscópico de los cuerpos inmersos en un medio exterior va acompañada, en general, de procesos irreversibles de rozamiento que conducen, en último término, a que cese el movimiento. La energía cinética de los cuerpos se transforma con ello en calor o, como se suele decir, se disipa.

El estudio puramente mecánico de un tal movimiento es, evidentemente, imposible; dado que la energía del movimiento macroscópico se transforma en la energía de movimiento térmico de las moléculas del cuerpo y del medio, este estudio exigiría establecer las ecuaciones del movimiento para todas estas partículas. Por consiguiente, la cuestión de si es o no posible establecer unas ecuaciones del movimiento en el medio que contengan solamente las coordenadas « macroscópicas » de los cuerpos corresponde al campo de la estadística.

Este problema, sin embargo, no se puede resolver de una manera general. Dado que el movimiento interno de los átomos del cuerpo depende, no sólo del movimiento de éste en un instante dado, sino también de la historia previa de este movimiento, en las ecuaciones del movimiento intervendrán, en general, no sólo las coordenadas « macroscópicas » de los cuerpos $Q_1, Q_2, ..., Q_s$ y sus derivadas primeras y segundas respecto del tiempo, sino también todas las derivadas de orden superior (más exactamente, intervendrá un cierto operador integral de las coordenadas). Claro está, no existe entonces una función de Lagrange para el movimiento macroscópico del sistema, y las ecuaciones del movimiento en casos diferentes tendrán caracteres completamente distintos.

La forma de las ecuaciones del movimiento se puede establecer de manera general cuando es posible suponer que el estado del sistema en un instante queda completamente determinado por los valores de las coordenadas Q_i y las velocidades $\dot{Q}_i$, pudiéndose prescindir de las derivadas de orden superior (un criterio más preciso de orden de pequeñez debe establecerse en cada caso particular). Además, supondremos que las propias velocidades $\dot{Q}_i$ son suficientemente pequeñas como para que se puedan despreciar sus potencias de grado superior. Finalmente, supondremos que el movimiento en cuestión representa un conjunto de pequeñas oscilaciones en torno de ciertas posiciones de equilibrio — caso éste con el que de ordinario nos encontramos en relación con este tipo de problemas; en estas condiciones, convendremos en elegir las coordenadas Q_i de tal manera que en las posiciones de equilibrio sea $Q_i = 0$. Entonces la energía cinética del sistema $K(\dot{Q}_i)$ será una función cuadrática de las velocidades $\dot{Q}_i$, independiente de las coordenadas Q_i; en cambio, la energía potencial $U(Q_i)$ debida a la acción de las fuerzas externas, será una función cuadrática de las coordenadas Q_i.

www.FreeLibros.me

Introduzcamos los impulsos generalizados P_i definiéndolos, como de ordinario, por

$$P_i = \frac{\partial K(\dot{Q}_i)}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{123.1}$$

Estas igualdades definen los impulsos como combinaciones lineales de las velocidades. Despejando mediante ellas las velocidades en función de los impulsos y substituyéndolas en la energía cinética, obtendremos esta última en forma de función cuadrática de los impulsos, cumpliéndose además las igualdades

$$\dot{Q}_i = \frac{\partial K(P_i)}{\partial P_i}. \tag{123.2}$$

Si se prescinde por completo de los procesos de disipación, las ecuaciones del movimiento serán las ecuaciones ordinarias de la mecánica, según las cuales las derivadas de los impulsos respecto del tiempo son iguales a las correspondientes fuerzas generalizadas:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i}. \tag{123.3}$$

Observemos ante todo que las ecuaciones (123.2-3) se encuentran en acuerdo formal con el principio de simetría de los coeficientes cinéticos establecidos en el § 122, si por las magnitudes $x_1, x_2, \ldots, x_{2s}$ introducidas allí entendemos ahora las coordenadas Q_i y los impulsos P_i. En efecto, el trabajo mínimo necesario para llevar los cuerpos del estado de reposo en las posiciones de equilibrio a las posiciones Q_i con impulsos P_i es $R_{\min} = K(P_i) + U(Q_i)$. Por ello, el papel de las magnitudes $X_1, X_2, \ldots, X_{2s}$ lo representarán las derivadas (véase la nota de la página 461):

$$X_{Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial Q_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial Q_i},$$
$$X_{P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial R_{\min}}{\partial P_i} = \frac{1}{T}\frac{\partial K}{\partial P_i},$$

y las ecuaciones (123.2-3) corresponderán a las relaciones (122.7), siendo

$$\gamma_{Q_i P_i} = -T = -\gamma_{P_i Q}$$

www.FreeLibros.me

de acuerdo con la regla (122.14) [se trata aquí de un caso en el que una de las magnitudes (Q_i) permanece invariable al cambiar el signo del tiempo mientras que otra (P_i), cambia de signo].

Según las relaciones generales (122.7), podemos ahora escribir las ecuaciones del movimiento teniendo en cuenta los procesos disipativos añadiendo a los segundos miembros de las igualdades (122.2-3) ciertas combinaciones lineales suplementarias de las magnitudes X_{Qi}, X_{Pi}, pero de tal manera que siga cumpliéndose la condición de simetría impuesta a los coeficientes cinéticos. Es fácil ver, sin embargo, que las igualdades (123.2) deben conservarse tal cual están; en efecto, estas igualdades representan, simplemente, una consecuencia de la definición de los impulsos (123.1), definición que nada tiene que ver con la existencia o no existencia de procesos disipativos. Por esto se llega a la conclusión de que a las igualdades (123.3) se pueden añadir solamente combinaciones lineales de las magnitudes X_{Pi} (es decir, de las derivadas $\partial K/\partial P_i$); en caso contrario, quedaría violada la simetría de los coeficientes cinéticos.

Obtenemos de esta manera un sistema de ecuaciones de la forma

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \frac{\partial K}{\partial P_k},$$

donde los coeficientes constantes γ_{ik} están ligados por las relaciones

$$\gamma_{ik} = \gamma_{ki}. \tag{123.4}$$

Substituyendo $\partial K/\partial P_k = \dot{Q}_k$, escribiremos finalmente:

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \sum_{k=1}^{s} \gamma_{ik} \dot{Q}_k. \tag{123.5}$$

Éste es precisamente el sistema buscado de ecuaciones del movimiento. Vemos así que la existencia de procesos de disipación conduce, en la aproximación considerada, a que aparezcan fuerzas de rozamiento adicionales que dependen linealmente de las velocidades del movimiento. Como consecuencia de las relaciones (123.4), estas fuerzas se pueden escribir en forma de derivada respecto de las coordenadas de una función cuadrática

$$f = \tfrac{1}{2} \sum_{i,k} \gamma_{ik} \dot{Q}_i \dot{Q}_k, \tag{123.6}$$

www.FreeLibros.me

llamada *función disipativa.* Entonces

$$\dot{P}_i = -\frac{\partial U}{\partial Q_i} - \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}. \tag{123.7}$$

Introduciendo la función de Lagrange $L = K - U$, estas ecuaciones del movimiento se pueden escribir en la forma

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i} - \frac{\partial L}{\partial Q_i} = -\frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i}, \tag{123.8}$$

que difiere de la forma ordinaria de las ecuaciones de Lagrange en la derivada de la función disipativa que aparece en el segundo miembro.

La existencia de rozamiento conduce a una disminución de la energía mecánica total $(K+U)$ de los cuerpos que se mueven. De acuerdo con los resultados generales del § 122, la rapidez de esta disminución viene determinada por la función disipativa. Teniendo en cuenta que hay una cierta diferencia entre las notaciones adoptadas aquí y las del § 122, demostraremos esto de nuevo. Tenemos:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(K+U) = \sum_{i=1}^{s}\left(\frac{\partial K}{\partial P_i}\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i}\dot{Q}_i\right) = \sum_i \dot{Q}_i\left(\dot{P}_i + \frac{\partial U}{\partial Q_i}\right)$$

o bien, substituyendo (123.7) y teniendo en cuenta que la función disipativa es una forma cuadrática:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(K+U) = -\sum_i \dot{Q}_i \frac{\partial f}{\partial \dot{Q}_i} = -2f, \tag{123.9}$$

como debía ser.

Finalmente, obsérvese que cuando existe un campo magnético exterior las ecuaciones del movimiento tienen la forma (123.5), como antes, con la única diferencia de que en vez de (123.4) será:

$$\gamma_{ik}(\mathbf{H}) = \gamma_{ki}(-\mathbf{H}).$$

Debido a esto, sin embargo, no existirá una función disipativa cuyas derivadas determinen las fuerzas de rozamiento; por ello, las ecuaciones del movimiento no se podrán escribir en la forma (123.7).

www.FreeLibros.me

§ 124. Correlación temporal de las fluctuaciones de varias magnitudes

Los resultados obtenidos en el § 121 para la función correlación temporal correspondiente a una magnitud que fluctúa, se pueden generalizar al caso de las fluctuaciones en las que varias magnitudes termodinámicas $x_1, x_2, ..., x_n$ se desvían simultáneamente de sus valores de equilibrio.

Por analogía con la definición (121.1), introduciremos las funciones correlación

$$\phi_{ik}(\tau) = \overline{x_i(t+\tau)x_k(t)}. \tag{124.1}$$

Éstas satisfacen idénticamente las relaciones

$$\phi_{ik}(\tau) = \phi_{ki}(-\tau) \tag{124.2}$$

[véase (122.11)].

En vez de (121.7) tenemos ahora

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \phi_{ik} e^{i\omega\tau}\, d\tau \tag{124.3}$$

donde las magnitudes $(x_i x_k)_\omega$ se determinan por

$$\overline{x_{i\omega} x_{k\omega'}} = (x_i x_k)_\omega \delta(\omega+\omega'). \tag{124.4}$$

Consideremos el valor medio $\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)}$. Substituyendo $X_k = \beta_{kl}x_l$, se tendrá:

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \beta_{kl}\phi_{il}(\tau).$$

Por otra parte, introduciendo los valores medios $\Xi_k(\tau)$ de las magnitudes X_k y los valores medios $\xi_k(\tau)$ de las magnitudes x_k en el instante $t+\tau$ para valores dados de todas las $x_1, x_2, ...$ en el instante t, se puede escribir [cf. (121.12)]:

$$\overline{x_i(t)X_k(t+\tau)} = \overline{x_i \Xi_k(\tau)}.$$

www.FreeLibros.me

Derivemos los dos miembros de esta ecuación respecto de τ, y substituyamos luego en vez de las derivadas $d\Xi_k/d\tau$ las expresiones

$$\dot{\Xi}_k = -\zeta_{kl}\xi_l$$

con los mismos coeficientes que en (122.18). Teniendo en cuenta que $\overline{x_i\xi_l(\tau)} = \phi_{li}(\tau)$, obtendremos el sistema de ecuaciones

$$\beta_{kl}\frac{d\phi_{il}}{d\tau} = -\zeta_{kl}\phi_{il} \qquad (\tau > 0), \tag{124.5}$$

que determina la dependencia de las funciones ϕ_{ik} respecto de τ; hay que recordar que, en esta forma, el sistema vale solamente para $\tau > 0$ (cf. § 121).

Para calcular las componentes de Fourier de las funciones ϕ_{ik} multipliquemos los dos miembros de la igualdad (124.3) por $e^{i\omega\tau}$ e integremos respecto de τ entre los límites 0 e ∞. Integrando por partes y teniendo en cuenta que $\phi_{ik}(\infty) = 0$, se encuentra:

$$-\beta_{kl}\phi_{il}(0) - i\omega\beta_{kl}\int_0^\infty \phi_{il}(\tau)e^{i\omega\tau}\,d\tau = -\zeta_{kl}\int_0^\infty \phi_{il}(\tau)e^{i\omega\tau}\,d\tau.$$

Pero de acuerdo con (113.8)

$$\phi_{il}(0) = \overline{x_i x_l} = \beta_{il}^{-1}$$

de modo que

$$(\zeta_{kl} - i\omega\beta_{kl})\int_0^\infty \phi_{il}(\tau)e^{i\omega\tau}\,d\tau = \delta_{il}.$$

De aquí se sigue:

$$\int_0^\infty \phi_{il}e^{i\omega\tau}\,d\tau = (\zeta - i\omega\beta)_{il}^{-1}$$

www.FreeLibros.me

donde $(\zeta - i\omega\beta)_{li}^{-1}$ son las componentes de la matriz inversa de la matriz $(\zeta - i\omega\beta)_{li}$. Substituyendo τ por $-\tau$, ω por $-\omega$ y utilizando la relación (124.2), se obtiene:

$$\int_{-\infty}^{0} \phi_{ll}(\tau) e^{i\omega\tau}\, d\tau = (\zeta + i\omega\beta)_{ll}^{-1}.$$

Finalmente, sumando ambas igualdades, se llega a la fórmula

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_{ll}(\tau) e^{i\omega\tau}\, d\tau = (\zeta - i\omega\beta)_{ll}^{-1} + (\zeta + i\omega\beta)_{ll}^{-1}, \tag{124.6}$$

que determina las componentes de Fourier buscadas y que generaliza, por consiguiente, la fórmula (121.15) *

La matriz de las magnitudes β_{li} es siempre simétrica. Cuando no existe campo magnético también son simétricas las ζ_{li} y, por ello, lo mismo valdrá para la matriz $\zeta_{li} \pm i\omega\beta_{li}$ y, en consecuencia, será también simétrica su matriz inversa**.

De manera semejante a como se hizo al final del § 121, los resultados obtenidos se pueden presentar en otra forma introduciendo nuevas magnitudes Y_i de acuerdo con

$$\dot{X}_i = -\zeta_{ik} x_k + Y_i; \tag{124.7}$$

* Si se tiene solamente una magnitud x, resulta:

$$2\pi(x^2)_\omega = \frac{1}{\zeta - i\omega\beta} + \frac{1}{\zeta + i\omega\beta} = \frac{2\zeta}{\zeta^2 + \omega^2\beta^2}.$$

Por definición de las magnitudes λ, β, ζ en este caso es, simplemente,

$$X = \beta x, \qquad \dot{X} = -\zeta x, \qquad \dot{x} = -\lambda x;$$

por ello $\zeta = \lambda\beta$, con lo que volvemos a (121.15).

** Si una de las magnitudes x_i (por ejemplo, la x_l) cambia de signo al invertir el sentido del tiempo, los correspondientes elementos de matriz (124.6) deben ser antisimétricos. Así es, en efecto, ya que en este caso $\zeta_{il} = -\zeta_{li}$ (cf. (122.14)) y los coeficientes $\beta_{il} = 0$. Esto último se sigue de que β_{il} son los coeficientes del producto $x_i x_l$ en la forma cuadrática que determina la variación de la entropía al desviarse el sistema del equilibrio. Dado que la entropía es invariante respecto de la inversión del tiempo, y el producto $x_i x_l$ cambia de signo, la entropía no puede contener este término, es decir, $\beta_{il} = 0$.

www.FreeLibros.me

se puede prescindir de estas cantidades cuando las x_k llegan a ser mayores que sus fluctuaciones medias. Exactamente de manera análoga a como se procedió en el § 121, obtendremos después de un simple cálculo la fórmula siguiente:

$$(Y_i Y_k)_\omega = \frac{1}{2\pi}(\zeta_{ik}+\zeta_{ki}). \tag{124.8}$$

De nuevo, estas magnitudes resultan ser independientes de ω.

Para las magnitudes y_i, definidas de acuerdo con

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}X_k+y_i, \tag{124.9}$$

vale una fórmula análoga

$$(y_i y_k)_\omega = \frac{1}{2\pi}(\gamma_{ik}+\gamma_{ki}). \tag{124.10}$$

Esta fórmula es evidente sin más cálculos si se tiene en cuenta que entre las magnitudes x_i y las magnitudes X_i existe una relación recíproca: así como X_i son las derivadas de la entropía respecto de las x_i, también, recíprocamente, las magnitudes x_i son iguales a las derivadas de la entropía respecto de las X_i.

Obsérvese también la fórmula

$$y_i(t)y_k(t+\tau) = (\gamma_{ik}+\gamma_{ki})\delta(\tau) \tag{124.11}$$

que corresponde a la fórmula (124.10); de la misma manera, (121.18) corresponde a (121.17).

Para el empleo en la práctica, las fórmulas (124.8) y (124.10) tienen la ventaja de que en ellas intervienen las componentes de las propias matrices ζ_{ik} y γ_{ik}, y no de sus inversas.

Como ejemplo de aplicación de las fórmulas obtenidas consideremos las fluctuaciones de un oscilador unidimensional. Con otras palabras, consideremos un cuerpo en reposo en una posición de equilibrio ($Q = 0$), pero capaz de efectuar pequeñas oscilaciones respecto de una coordenada macroscópica Q. Debido a las fluctuaciones, la coordenada Q experimentará de hecho ciertas desviaciones respecto del valor $Q = 0$. El cuadrado medio de esta desviación viene determinado directamente por el coeficiente de la fuerza cuasielástica que actúa sobre el cuerpo cuando éste se aparta del equilibrio.

www.FreeLibros.me

Escribamos la energía potencial del oscilador en la forma

$$U = \frac{m\omega_0^2}{2} Q^2,$$

donde m es su « masa » (es decir, el coeficiente de proporcionalidad entre el impulso generalizado P y la velocidad $\dot{Q}$: $P = m\dot{Q}$) y ω_0 es la frecuencia de las vibraciones libres (cuando no existe rozamiento). Entonces la fluctuación cuadrática media (cf. el problema 7 del § 114) será igual a

$$\overline{Q^2} = \frac{T}{m\omega_0^2}$$

Mayor interés, sin embargo, presenta el cálculo de las « componentes de Fourier » de las fluctuaciones de la coordenada. Lo efectuaremos para el caso general en que las vibraciones del oscilador van acompañadas de rozamiento.

Las ecuaciones del movimiento del oscilador con rozamiento se escriben:

$$\dot{Q} = \frac{P}{m} \tag{124.12}$$

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m}, \tag{124.13}$$

donde $\gamma P/m = -\gamma Q$ es la « fuerza de rozamiento ». Conforme se explicó en el párrafo anterior, si se consideran Q y P como magnitudes x_1 y x_2, las correspondientes X_1 y X_2 serán: $m\omega_0^2 Q/T$ y P/mT. Las ecuaciones (124.12-13) representan en este caso el papel de las relaciones $\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k$ de modo que

$$\gamma_{11} = 0, \qquad \gamma_{12} = -\gamma_{21} = -T, \qquad \gamma_{22} = \gamma T.$$

Para aplicar estas ecuaciones a las fluctuaciones escribiremos (124.13) en la forma

$$\dot{P} = -m\omega_0^2 Q - \gamma \frac{P}{m} + y. \tag{124.14}$$

www.FreeLibros.me

en cambio, la ecuación (124.12), que es la que define el impulso, hay que conservarla tal cual. De acuerdo con la fórmula (124.10), obtenemos sin más:

$$(y^2)_\omega = \frac{1}{\pi}\gamma_{22} = \frac{\gamma T}{\pi}.$$

Finalmente, para obtener a partir de aquí las magnitudes buscadas $(Q^2)_\omega$, escribiremos, haciendo $P = m\dot{Q}$ en (124.14) *:

$$m\ddot{Q}+\gamma\dot{Q}+m\omega_0^2 Q = y. \tag{124.15}$$

Multiplicando esta igualdad por $e^{i\omega t}$ e integrando respecto del tiempo, se encuentra:

$$(-m\omega^2-i\omega\gamma+m\omega_0^2)Q_\omega = y_\omega$$

de donde, finalmente:

$$(Q^2)_\omega = \frac{\gamma T}{\pi[m^2(\omega^2-\omega_0^2)+\omega^2\gamma^2]}. \tag{124.16}$$

§ 125. **Susceptibilidad generalizada**

Es imposible obtener una fórmula general para la distribución espectral de las fluctuaciones no termodinámicas, análoga a la del tipo (121.15) para las fluctuaciones termodinámicas. Sin embargo, en un cierto número de casos es posible vincular las propiedades de las fluctuaciones no termodinámicas a magnitudes que caracterizan el comportamiento del cuerpo bajo la acción de determinados agentes externos. Puede tratarse en tales casos tanto de fluctuaciones de magnitudes clásicas, como de magnitudes de naturaleza cuántica.

Las magnitudes físicas de esta categoría tienen la propiedad de que para cada una de ellas existe una acción exterior tal que ésta se traduce en que aparezca en el hamiltoniano del cuerpo un operador de perturbación de la forma

$$\hat{V} = -\hat{x}f(t) \tag{125.1}$$

* Al considerar (124.15) como « ecuación del movimiento » de un oscilador que fluctúa, la magnitud y se llama a veces *fuerza aleatoria* que actúa sobre el oscilador.

www.FreeLibros.me

donde $\hat{x}$ es el operador cuántico de la magnitud física dada y la « fuerza perturbadora » f es una función dada del tiempo *.

El valor medio cuántico $\bar{x}$ cuando existe una tal perturbación es diferente de cero (mientras que en el estado de equilibrio y cuando no existe perturbación es $x=0$) y se puede representar en la forma $\hat{\alpha}f$, donde $\hat{\alpha}$ es un operador integral lineal cuyo efecto sobre la función $f(t)$ viene determinado por una fórmula del tipo

$$\bar{x}(t) = \hat{\alpha}f = \int_0^\infty K(\tau) f(t-\tau)\, d\tau \tag{125.2}$$

donde $K(\tau)$ es una función del tiempo que depende de las propiedades del cuerpo. El valor $\bar{x}$ en el instante t puede depender, claro está, sólo de los valores de la «fuerza» f en los instantes precedentes (y no en los siguientes); la expresión (125.2) satisface esta condición.

Toda perturbación dependiente del tiempo se puede reducir, mediante un desarrollo de Fourier, a un conjunto de componentes monocromáticas que dependen del tiempo como $e^{-i\omega t}$. Para una tal perturbación, la relación entre $\bar{x}$ y f toma la forma

$$\bar{x} = \alpha(\omega) f, \tag{125.3}$$

donde la función $\alpha(\omega)$ se define por

$$\alpha(\omega) = \int_0^\infty K(\tau) e^{i\omega\tau}\, d\tau. \tag{125.4}$$

Dar esta función determina completamente el comportamiento del cuerpo bajo la acción de la perturbación. Llamaremos a α *susceptibilidad generalizada*. Esta magnitud representa un papel fundamental en la teoría que se expone a continuación, ya que en función de ella se expresan, conforme veremos, las fluctuaciones de la magnitud x **.

* Así, f puede ser un campo eléctrico exterior y x el momento eléctrico dipolar que el campo determina en este cuerpo.

** En el ejemplo presentado más arriba α representa la polarizabilidad eléctrica del cuerpo. La magnitud α así definida resulta más conveniente que la magnitud $Z(\omega) = -1/i\omega\alpha$ utilizada de ordinario y llamada *impedancia generalizada;* ésta es el coeficiente que aparece en la relación $\bar{f} = Z\dot{\bar{x}}$.

www.FreeLibros.me

La función $\alpha(\omega)$, en general, es compleja. Designemos por α' y α'' su parte real y su parte imaginaria:

$$\alpha = \alpha' + i\alpha''. \tag{125.5}$$

De la definición (125.4) se sigue, sin más, que

$$\alpha(-\omega) = \alpha^*(\omega). \tag{125.6}$$

Separando aquí las partes real e imaginaria, se encuentra:

$$\alpha'(-\omega) = \alpha'(\omega), \qquad \alpha''(-\omega) = -\alpha''(\omega), \tag{125.7}$$

es decir, $\alpha'(\omega)$ es función par de la frecuencia, y $\alpha''(\omega)$, función impar. Para $\omega = 0$ la función $\alpha''(\omega)$ cambia de signo pasando por cero (o, en algunos casos, pasando por infinito).

Hay que subrayar que la propiedad (125.6) traduce simplemente el hecho de que la relación entre operadores $\bar{x} = \hat{\alpha} f$ debe conducir a valores $\bar{x}$ reales para cualquier f real. Si la función $f(t)$ viene dada por la expresión real

$$f = \tfrac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t} + f_0^* e^{i\omega t}), \tag{125.8}$$

aplicando el operador $\hat{\alpha}$ a cada uno de los dos términos se obtiene

$$\bar{x} = \tfrac{1}{2}[\alpha(\omega) f_0 e^{-i\omega t} + \alpha(-\omega) f_0^* e^{i\omega t}]; \tag{125.9}$$

la condición de que esta expresión sea real coincide con la expresión (125.6).

Cuando $\omega \to \infty$ la función $\alpha(\omega)$ tiende a un valor límite real α_∞. Para concretar, supondremos en lo que sigue que este límite es igual a cero: que α_∞ sea diferente de cero exige tan sólo cambios insignificantes y evidentes en algunas de las fórmulas que se obtienen.

El cambio de estado del cuerpo bajo la acción de la « fuerza » f va acompañado de la absorción (disipación) de energía; la fuente de esta energía es la acción exterior, y después de ser absorbida por el cuerpo se transforma en éste en calor. Esta disipación se puede expresar también en función de la magnitud α. Nos valdremos para ello de la igualdad

www.FreeLibros.me

$$\frac{dE}{dt} = \overline{\frac{\partial \hat{H}}{\partial t}}.$$

según la cual la derivada respecto del tiempo de la energía media de un cuerpo es igual al valor medio de la derivada parcial respecto del tiempo del hamiltoniano del mismo (véase § 11). Dado que, en el hamiltoniano, tan sólo la perturbación $\hat{V}$ depende explícitamente del tiempo, tenemos:

$$\frac{dE}{dt} = -\bar{x}\frac{df}{dt}. \tag{125.10}$$

Esta relación representa un importante papel en las aplicaciones de la teoría expuesta. Si conocemos la expresión que da la variación de la energía en un proceso concreto cualquiera, se puede entonces establecer, comparándola con (125.10), qué magnitud representa el papel de « fuerza » f respecto de la variable que nos interesa x.

La disipación media de energía (por segundo) Q se puede obtener a partir de (125.10) substituyendo $\bar{x}$ por el valor (125.9) y promediando en un período de la perturbación exterior. Los términos que contienen $e^{\pm 2i\omega t}$ se anulan y encontramos así:

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^* - \alpha)|f_0|^2 = \frac{\omega}{2}\alpha''|f_0|^2. \tag{125.11}$$

Vemos, por consiguiente, que la parte imaginaria de la susceptibilidad determina la disipación de energía. Dado que todo proceso real va acompañado siempre de una cierta disipación ($Q > 0$), llegamos al importante resultado de que para todos los valores positivos de la variable ω la función α'' es diferente de cero y positiva.

Mediante la utilización del formalismo matemático de la teoría de funciones de variable compleja, resulta posible obtener algunas relaciones muy importantes válidas para la función $\alpha(\omega)$. Consideremos ω como una variable compleja ($\omega = \omega' + i\omega''$) y veamos cuáles son las propiedades de la función $\alpha(\omega)$ en el semiplano superior de esta variable. De la definición (125.4) y del hecho de que $K(\tau)$ es finita para todos los valores positivos de τ se sigue que $\alpha(\omega)$ es una función uniforme en todo el semiplano superior y finita en él, es decir, no tiene puntos singulares en dicho semiplano. En efecto, para $\omega'' > 0$, en el integrando de la expresión (125.4) se tiene el factor $e^{-\tau\omega''}$ que decrece exponencialmente, y dado que también la función $K(\tau)$ es finita en todo el dominio de integración, la integral es convergente. La función $\alpha(\omega)$ carece de singularidades incluso sobre el propio eje real ($\omega'' = 0$),

www.FreeLibros.me

con tan sólo la posible excepción del origen de coordenadas †. Conviene hacer notar que la conclusión de que en el semiplano superior la función $\alpha(\omega)$ carece de puntos singulares es, desde el punto de vista físico, una consecuencia del principio de causalidad. Este último se traduce en que la integración en (125.2) se extiende solamente a instantes que preceden al instante dado t, como resultado de lo cual en la fórmula (125.4) el intervalo de integración se extiende precisamente de 0 a ∞ (y no de $-\infty$ a $+\infty$).

De la definición (125.4) resulta además, evidentemente, que

$$\alpha(-\omega^*) = \alpha^*(\omega). \tag{125.12}$$

Esta igualdad generaliza la relación (125.6) válida para valores reales de ω. En particular, para valores puramente imaginarios de ω tenemos: $\alpha(i\omega'') = \alpha^*(i\omega'')$, es decir, sobre el eje imaginario la función $\alpha(\omega)$ es real.

Demostremos ahora el siguiente teorema: la función $\alpha(\omega)$ no toma valores reales en ningún punto del semiplano superior a distancia finita, con la única excepción de los puntos del eje imaginario; sobre éste, $\alpha(\omega)$ decrece con monotonía desde un cierto valor positivo $\alpha_0 > 0$ para $\omega = i0$ hasta cero para $\omega = i\infty$. En particular, de aquí se seguirá que la función $\alpha(\omega)$ carece de ceros en el semiplano superior.

Para demostrarlo ‡ nos apoyaremos en el conocido teorema de la teoría de funciones de variable compleja según el cual la integral

$$\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{d\alpha(\omega)}{d\omega}\frac{d\omega}{\alpha(\omega)-a} \tag{125.13}$$

a lo largo de un contorno cerrado C es igual a la diferencia entre el número de ceros y el número de polos de la función $\alpha(\omega) - a$ en el dominio limitado por dicho contorno. Sea a un número real y tomemos para C el contorno formado por el eje real y una semicircunferencia que tiende a infinito en el semiplano superior (fig. 54). Supongamos primero que α_0 es finito. Dado que en el semiplano superior la función $\alpha(\omega)$, y por consiguiente $\alpha(\omega) - a$, no tiene polos, la integral en cuestión da simplemente el número de ceros de la diferencia $\alpha - a$, es decir, el número de puntos en los que $\alpha(\omega)$ toma el valor real a.

† En cambio, en el semiplano inferior la definición (125.4) es inaplicable, ya que la integral diverge. Por ello, la función $\alpha(\omega)$ se puede definir en dicho semiplano tan sólo como prolongación analítica de la expresión (125.4) a partir del semiplano superior. En este dominio la función tiene, en general, puntos singulares.

‡ La demostración que aquí se da se debe a N. N. MEIMAN.

www.FreeLibros.me

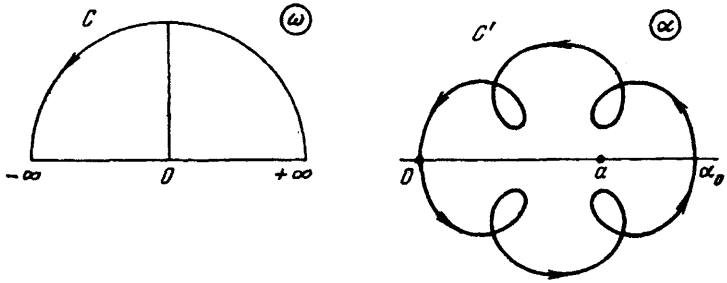


FIG. 54.

Para calcular la integral la escribiremos en la forma

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{C'}\frac{d\alpha}{\alpha-a},$$

donde la integración se efectúa a lo largo del contorno C' en el plano complejo de la variable α, que es la imagen del contorno C del plano ω. Toda la semicircunferencia infinitamente alejada tiene por imagen el punto $\alpha = 0$, mientras que al origen de coordenadas ($\omega = 0$) corresponde otro punto también real α_0. En cambio, los semiejes positivo y negativo reales se transforman en el plano α en ciertas curvas muy complicadas (que, en general, se cortan a sí mismas) situadas por completo en los semiplanos superior e inferior, respectivamente. El hecho de que estas curvas no cortan al eje de abscisas en ningún punto (salvo los puntos $\alpha = 0$ y $\alpha = \alpha_0$) es esencial y resulta de que α no toma valores reales para ningún valor finito real de ω (salvo $\omega = 0$). Debido a esta propiedad del contorno C', la variación total del argumento del número complejo $\alpha - a$ al recorrer aquél es igual a 2π (si el número a se encuentra entre 0 y α_0, como se representa en la figura 54) o a cero (si a se encuentra fuera de dicho intervalo), con independencia del número de intersecciones del contorno consigo mismo. De aquí se deduce que la expresión (125.13) es igual a 1 para $0 < a < \alpha_0$ y a cero para cualquier otro valor de a.

De esta manera llegamos a la conclusión de que la función $\alpha(\omega)$ toma cada valor real a de aquel intervalo una sola vez en el semiplano superior (y ni una sola vez los valores que se encuentran fuera de dicho intervalo). De aquí cabe concluir, ante todo, que sobre el eje imaginario, donde la función $\alpha(\omega)$ es real, ésta no puede tener ni máximo ni mínimo: en el caso contrario, tomaría algún valor por lo menos dos veces. Por consiguiente, sobre el eje imaginario, la función $\alpha(\omega)$ varía de manera monótona, tomando aquí y solamente aquí todos los valores reales desde α_0 hasta cero, y cada uno una sola vez.

www.FreeLibros.me

Si $\alpha_0 = \infty$ [es decir, si $\alpha(\omega)$ presenta un polo en el punto $\omega = 0$] la demostración que precede se modifica tan sólo en el sentido de que en el movimiento (en el plano ω) a lo largo del eje real hay que evitar el origen de coordenadas dejándolo a la derecha mediante una semicircunferencia infinitamente pequeña. El cambio del contorno C' en la figura 54 puede representarse entonces como el resultado de llevar α_0 al infinito. En este caso, la función $\alpha(\omega)$ disminuye con monotonía desde $+\infty$ hasta 0 sobre el eje imaginario.

Deduzcamos ahora una fórmula que liga entre sí la parte imaginaria y la parte real de la función $\alpha(\omega)$. Para ello elijamos cualquier valor real positivo $\omega = \omega_0$ e integremos la expresión $\alpha/(\omega - \omega_0)$ a lo largo del contorno representado en la figura 55. Este contorno se extiende a lo largo de todo el eje real, rodeando por arriba el punto $\omega = \omega_0 > 0$ [y también el punto $\omega = 0$, si este último es un polo de la función $\alpha(\omega)$]. El contorno se cierra por una semicircunferencia de radio infinito. En el infinito $\alpha \to 0$ y, por lo tanto, la función $\alpha/(\omega - \omega_0)$ tiende a cero más rápidamente que $1/\omega$. Por ello, la integral

$$\int_C \frac{\alpha}{\omega - \omega_0}\, d\omega$$

converge; pero dado que $\alpha(\omega)$ carece de puntos singulares en el semiplano superior y el punto $\omega = \omega_0$ se ha excluido del dominio de integración, la función $\alpha/(\omega - \omega_0)$ es analítica en todo el dominio interior al contorno C y la integral en cuestión es igual a cero.

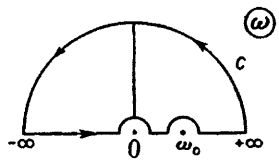


FIG. 55

La integral a lo largo de la semicircunferencia alejada infinitamente tiende a cero. El punto ω_0 se evita mediante una semicircunferencia infinitamente pequeña (de radio $\rho \to 0$). El sentido es el correspondiente a las agujas de un reloj y da en la integral una contribución igual a $-i\pi\alpha(\omega_0)$. Si α_0 es finito, no hay necesidad de evitar el origen de coordenadas y la integración a lo largo de todo el eje real, por consiguiente, conduce a

$$\lim_{\rho \to 0} \left\{ \int_{-\infty}^{\omega_0 - \rho} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0}\, d\omega + \int_{\omega_0 + \rho}^{\infty} \frac{\alpha}{\omega - \omega_0}\, d\omega \right\} - i\pi\alpha(\omega_0) = 0.$$

www.FreeLibros.me

El primer término es la integral de $-\infty$ a $+\infty$ entendida en el sentido de valor principal. Caracterizando esta circunstancia, como se suele hacer, mediante un trazo en el signo de integral, tenemos:

$$i\pi\alpha(\omega_0) = \fint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha}{\omega-\omega_0}\,d\omega. \tag{125.14}$$

La variable de integración ω toma aquí solamente valores reales. Designémosla ahora por la letra ξ y representemos por ω el valor real dado ω_0; escribamos también la función $\alpha(\omega)$ de la variable real ω en la forma $\alpha = \alpha' + i\alpha''$. Separando en (125.14) la parte real y la parte imaginaria, encontramos finalmente las dos fórmulas que siguen:

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi}\fint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi \tag{125.15}$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi}\fint_{-\infty}^{+\infty} \frac{\alpha'(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi. \tag{125.16}$$

Estas fórmulas fueron obtenidas por primera vez por H. KRAMERS y R. KRONIG (1927). Hay que subrayar que la única propiedad esencial de la función $\alpha(\omega)$ utilizada al deducir estas fórmulas es la no existencia de puntos singulares en el semiplano superior *. Por esto cabe decir que las fórmulas de Kramers-Kronig [como la propiedad señalada de la función $\alpha(\omega)$] son consecuencias directas del principio de causalidad.

Utilizando el carácter impar de la función $\alpha''(\xi)$, (125.15) puede escribirse también en la forma

$$\alpha'(\omega) = \frac{1}{\pi}\fint_{0}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi-\omega}\,d\xi + \frac{1}{\pi}\fint_{0}^{\infty} \frac{\alpha''(\xi)}{\xi+\omega}\,d\xi,$$

* En lo que concierne a la propiedad $\alpha \to 0$ para $\omega \to \infty$, ésta no es esencial: si el límite α_∞ fuera diferente de cero, solamente sería necesario considerar la diferencia $\alpha - \alpha_\infty$ en vez de α, con la correspondiente modificación evidente de las fórmulas (125.15-16).

www.FreeLibros.me

o bien

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \alpha''(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi. \tag{125.17}$$

Si la función $\alpha(\omega)$ tiene un polo en el punto $\omega = 0$, cerca del cual es $\alpha = iA/\omega$, evitar este polo siguiendo la semicircunferencia introduce en la integral el término real suplementario $-A/\omega_0$ que debe añadirse al primer miembro de la igualdad (125.14). Este mismo término aparece, por consiguiente, también en la fórmula (125.16):

$$\alpha''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^\infty \frac{\alpha'(\xi)}{\xi - \omega} d\xi + \frac{A}{\omega}, \tag{125.18}$$

Las fórmulas (125.15) o (125.17), en cambio, no varían.

Deduzcamos, además, una fórmula que expresa los valores de $\alpha(\omega)$ sobre el semieje imaginario positivo en función de los valores $\alpha''(\omega)$ sobre el eje real. Consideremos para ello la integral

$$\int \frac{\omega \alpha(\omega)}{\omega^2 + \omega_0^2} d\omega$$

a lo largo del contorno formado por el eje real y una semicircunferencia del semiplano superior infinitamente alejada (ω_0 es un número real). Esta integral se expresa en función del residuo del integrando correspondiente al polo $\omega = i\omega_0$. Por otra parte, la integral a lo largo de la semicircunferencia de radio infinito se anula, de modo que obtenemos:

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{\omega \alpha(\omega)}{\omega^2 + \omega_0^2} d\omega = i\pi \alpha(i\omega_0).$$

En el primer miembro de la igualdad, la parte real de la integral se anula, dado que la función que se integra es impar. Cambiando también las notaciones ω_0 y ω por ω y ξ, obtenemos en definitiva:

www.FreeLibros.me

$$\alpha(i\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\xi\alpha''(\xi)}{\omega^2+\xi^2}\,d\xi. \tag{125.19}$$

Si se integran los dos miembros de esta relación respecto de ω, se obtiene:

$$\int_0^\infty \alpha(i\omega)\,d\omega = \int_0^\infty \alpha''(\omega)\,d\omega. \tag{125.20}$$

§ 126. Fluctuaciones no termodinámicas de una magnitud

Supongamos que el cuerpo al que se refiere la magnitud x se encuentra en determinado estado estacionario (el n-ésimo). El valor medio (121.10) se calcula como elemento diagonal de matriz correspondiente del operador

$$\tfrac{1}{2}(\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'}+\hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega) = \tfrac{1}{2}\sum_m [(x_\omega)_{nm}(x_{\omega'})_{mn}+(x_{\omega'})_{nm}(x_\omega)_{mn}] \tag{126.1}$$

donde la suma se extiende a todo el espectro de niveles de energía (debido a que el operador $\hat{x}_\omega$ es complejo, los dos términos entre paréntesis rectos no son iguales).

Que el operador $\hat{x}$ dependa del tiempo significa que el cálculo de sus elementos de matriz debe efectuarse a partir de las funciones de onda dependientes del tiempo. Por ello, tenemos:

$$(x_\omega)_{nm} = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} x_{nm}e^{i(\omega_{nm}+\omega)t}\,dt = x_{nm}\delta(\omega_{nm}+\omega) \tag{126.2}$$

donde x_{nm} es el elemento de matriz ordinario, independiente del tiempo, del operador $\hat{x}$ expresado en función de las coordenadas de las partículas del cuerpo, y $\omega_{nm} = (E_n - E_m)/\hbar$ es la frecuencia de la transición entre los estados n y m. De esta manera,

$$\tfrac{1}{2}(\hat{x}_\omega\hat{x}_{\omega'}+\hat{x}_{\omega'}\hat{x}_\omega) = \tfrac{1}{2}\sum_m |x_{nm}|^2[\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega_{mn}+\omega')+\delta(\omega_{nm}+\omega')\delta(\omega_{mn}+\omega)]$$

www.FreeLibros.me

(se ha tenido aquí en cuenta que $x_{nm} = x^*_{mn}$, dado que x es real). Los productos de funciones δ dentro de los paréntesis rectos se pueden escribir también, evidentemente, en la forma

$$\delta(\omega_{nm}+\omega)\delta(\omega+\omega')+\delta(\omega_{mn}+\omega)\delta(\omega+\omega').$$

Comparando luego con (121.10), obtendremos la siguiente fórmula:

$$(x^2)_\omega = \tfrac{1}{2}\sum_m |x_{nm}|^2[\delta(\omega+\omega_{nm})+\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{126.3}$$

En relación con la forma de escribir esta expresión, haremos la observación que sigue. Aunque los niveles de energía de un cuerpo macroscópico son, estrictamente hablando, discretos, sin embargo, están distribuidos de manera tan densa, que de hecho forman un espectro continuo. La fórmula (126.3) se puede escribir sin funciones δ promediándola en intervalos de frecuencia pequeños (pero que, con todo, contienen un gran número de niveles). Si $\Gamma(E)$ es el número de niveles de energía menores que E, será

$$(x^2)_\omega = \frac{\hbar}{2}|x_{nm}|^2\left(\frac{d\Gamma}{dE_m}+\frac{d\Gamma}{dE_{m'}}\right) \tag{126.4}$$

donde $E_m = E_n+\hbar\omega$, $E'_m = E_n - \hbar\omega$.

Supongamos ahora que sobre el cuerpo actúa una perturbación periódica (de frecuencia ω) representada por el operador

$$\hat{V} = -f\hat{x} = -\tfrac{1}{2}(f_0 e^{-i\omega t}+f_0^* e^{i\omega t})\hat{x}. \tag{126.5}$$

Bajo la influencia de la perturbación, en el sistema se producen transiciones, siendo la probabilidad de la transición $n \to m$ (por unidad de tiempo) la dada por la fórmula †

$$w_{nm} = \frac{\pi|f_0|^2}{2\hbar^2}|x_{mn}|^2\{\delta(\omega+\omega_{mn})+\delta(\omega+\omega_{nm})\}. \tag{126.6}$$

† Véase *Mecánica cuántica*, § 42.

www.FreeLibros.me

Los dos términos en esta fórmula resultan, respectivamente, de los dos términos de (126.5). En cada transición el sistema absorbe (o emite) un cuanto $\hbar\omega$. La suma

$$Q = \sum_m w_{nm}\hbar\omega_{mn}$$

da la energía media absorbida por el cuerpo (por unidad de tiempo); la fuente de esta energía es la perturbación exterior, y al ser ésa absorbida por el cuerpo se disipa en él. Substituyendo (126.6), obtendremos:

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}|f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2\{\delta(\omega+\omega_{mn})+\delta(\omega+\omega_{nm})\}\omega_{nm}$$

o bien, teniendo en cuenta que las funciones δ son diferentes de cero tan sólo cuando el argumento es igual a cero,

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}\omega|f_0|^2 \sum_m |x_{nm}|^2\{\delta(\omega+\omega_{nm})-\delta(\omega+\omega_{mn})\}. \tag{126.7}$$

Comparando (126.7) con (125.11), se encuentra:

$$\alpha''(\omega) = \frac{\pi}{\hbar}\sum_m |x_{nm}|^2\{\delta(\omega+\omega_{nm})-\delta(\omega+\omega_{mn})\}. \tag{126.8}$$

Las magnitudes $(x^2)_\omega$ y α'' así calculadas están ligadas entre sí por una relación simple. Ésta, sin embargo, queda de manifiesto solamente después de que dichas magnitudes se hayan expresado en función de la temperatura del cuerpo. Promediemos, para ello, mediante la distribución de Gibbs (cf. la nota en la página 452). Para $(x^2)_\omega$ tenemos:

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2}\sum_{n,m} \varrho_n |x_{nm}|^2 \{\delta(\omega+\omega_{nm})+\delta(\omega+\omega_{mn})\},$$

donde para abreviar se ha hecho

$$\varrho_n = e^{\frac{F-E_n}{T}},$$

www.FreeLibros.me

E_n son los niveles de energía del cuerpo y F su energía libre. Dado que la suma se extiende ahora a los dos índices m y n, es posible cambiar la notación que los designa. Desarrollando los corchetes y substituyendo en el segundo término m por n, y recíprocamente, obtendremos:

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2}\sum_{m,n}(\varrho_n + \varrho_m)\,|\,x_{nm}\,|^2\,\delta\,(\omega + \omega_{nm}) = \\ = \frac{1}{2}\sum_{m,n}\varrho_n\,(1 + e^{\hbar\omega_{nm}/T})\,|\,x_{nm}\,|^2\,\delta\,(\omega + \omega_{nm})$$

o bien, teniendo en cuenta la presencia de la función δ en la expresión que se suma,

$$(x^2)_\omega = \frac{1}{2}\left(1 + e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\sum_{m,n}\varrho_n\,|\,x_{nm}\,|^2\,\delta\,(\omega + \omega_{nm}).$$

De manera completamente análoga se obtiene:

$$\alpha'' = \frac{\pi}{\hbar}\left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{T}}\right)\sum_{m,n}\varrho_n\,|\,x_{nm}\,|^2\,\delta\,(\omega + \omega_{nm}).$$

Comparando estas dos expresiones entre sí, encontramos:

$$(x^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha''}{2\pi}\,\mathrm{ctgh}\frac{\hbar\omega}{2T} = \frac{\hbar\alpha''}{\pi}\left\{\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar\omega/T} - 1}\right\}. \tag{126.9}$$

El cuadrado medio total de la magnitud que fluctúa viene dado, en cambio, por la integral

$$\overline{x^2} = \frac{\hbar}{\pi}\int_0^\infty \alpha''(\omega)\,\mathrm{ctgh}\frac{\hbar\omega}{2T}\,\mathrm{d}\omega. \tag{126.10}$$

Estas importantes fórmulas (obtenidas por H. CALLEN y T. WELTON, 1951) ligan las fluctuaciones de las magnitudes físicas con las propiedades disipativas del sistema

www.FreeLibros.me

cuando sobre él actúa un agente exterior. Obsérvese que el factor entre corchetes de (126.9) representa formalmente la energía media (en unidades $\hbar\omega$) a la temperatura T de un oscilador de frecuencia ω; el término $^1/_2$ corresponde a las vibraciones nulas.

Los resultados obtenidos se pueden presentar en otra forma considerando, de manera puramente formal, las fluctuaciones espontáneas de la magnitud x como resultado de la acción de ciertas « fuerzas aleatorias » ficticias f. En este caso, conviene escribir las fórmulas introduciendo las « componentes de Fourier » x_ω y f_ω como si x fuera una magnitud ordinaria (no un operador). La relación entre ellas viene dada por la igualdad

$$x_\omega = \alpha(\omega) f_\omega \tag{126.11}$$

con lo que las fluctuaciones cuadráticas medias se escribirán en la forma

$$\overline{x_\omega x_{\omega'}} = \alpha(\omega)\alpha(\omega')\overline{f_\omega f_{\omega'}} = (x^2)_\omega \delta(\omega+\omega') = |\alpha|^2 (f^2)_\omega \delta(\omega+\omega').$$

Para la densidad espectral del cuadrado medio de la fuerza aleatoria tenemos, por consiguiente, en virtud de (126.9),

$$(f^2)_\omega = \frac{\hbar\alpha''}{2\pi|\alpha|^2} \operatorname{ctg h} \frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{126.12}$$

Esta manera de tratar las fluctuaciones puede presentar determinadas ventajas en las aplicaciones concretas de la teoría.

A temperaturas $T \gg \hbar\omega$ tenemos $\operatorname{ctgh}(\hbar\omega/2T) \approx 2T/\hbar\omega$ y la fórmula (126.9) toma la forma

$$(x^2)_\omega = \frac{T}{\pi\omega}\alpha''(\omega). \tag{126.13}$$

En ella no aparece la constante cuántica debido a que, en estas condiciones, las fluctuaciones son clásicas.

Si la desigualdad $T \gg \hbar\omega$ es válida para todas las frecuencias que importan [las frecuencias para las cuales $\alpha''(\omega)$ es esencialmente diferente de cero], se puede entonces pasar también al límite clásico en la fórmula integral (126.10):

$$\overline{x^2} = \frac{2T}{\pi}\int_0^\infty \frac{\alpha''(\omega)}{\omega}\,d\omega.$$

www.FreeLibros.me

Pero según (125.17) esta integral se expresa en función del valor estático $\alpha'(0) = \alpha(0)$, de modo que

$$\overline{x^2} = T\alpha(0).$$

Pero $\alpha(0) = 1/\beta T$ [véase más adelante la fórmula (127.20)] y volvemos de nuevo al resultado ya conocido (112.4). Esto no es sorprendente, ya que dicho resultado procedía solamente del carácter clásico de la magnitud x, pero no suponía la naturaleza termodinámica de las fluctuaciones.

PROBLEMA

Obtener la fórmula (125.17) mediante el cálculo directo del valor medio de x, en el sistema perturbado, de acuerdo con la mecánica cuántica.

Solución. Sean $\Psi'^{(0)}_n$ las funciones de onda del sistema perturbado. Siguiendo el método general †, escribiremos las funciones de onda de dicho sistema, en primera aproximación, en la forma

$$\Psi'_n = \Psi_n^{(0)} + \sum_m a_{mn}\Psi_m^{(0)}$$

donde los coeficientes a_{mn} satisfacen las ecuaciones

$$i\hbar\frac{da_{mn}}{dt} = V_{mn}e^{i\omega_{mn}t} = -\tfrac{1}{2}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}(f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}).$$

De aquí se sigue

$$a_{mn} = \frac{1}{2\hbar}x_{mn}e^{i\omega_{mn}t}\left(\frac{f_0e^{-i\omega t}}{\omega_{mn}-\omega} + \frac{f_0^*e^{i\omega t}}{\omega_{mn}+\omega}\right).$$

donde hemos supuesto que $|\omega|$ no coincide con ninguna de las frecuencias ω_{mn}. Mediante la función obtenida Ψ'_n calcularemos el valor medio de la magnitud x como elemento de matriz diagonal correspondiente del operador $\hat{x}$; dentro de la misma aproximación, tenemos:

$$\bar{x} = \int \Psi'^*_n\hat{x}\Psi'_n\,dq = \sum_m(a_{mn}x_{nm}e^{i\omega_{nm}t} + a_{mn}^*x_{mn}e^{i\omega_{mn}t})$$

$$= \frac{1}{2\hbar}\sum_m\left[\frac{x_{mn}x_{nm}}{\omega_{mn}-\omega} + \frac{x_{mn}x_{nm}}{\omega_{mn}+\omega}\right](f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t})$$

$$= \frac{1}{\hbar}\sum_m\frac{\omega_{mn}|x_{mn}|^2}{\omega_{mn}^2-\omega^2}(f_0e^{-i\omega t} + f_0^*e^{i\omega t}).$$

† Véase *Mecánica cuántica*, § 40.

www.FreeLibros.me

Comparando esta expresión con la definición (125.3), se encuentra:

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\hbar}\sum_m \frac{\omega_{mn}|x_{nm}|^2}{\omega_{mn}^2-\omega^2} \tag{1}$$

(en este cálculo, la parte imaginaria de α, como es natural, desaparece, puesto que hemos supuesto que $|\omega| \neq \omega_{mn}$). Substituyendo (1) y (126.8) en la fórmula (125.17), es fácil comprobar que esta última queda, en efecto, satisfecha idénticamente (al hacerlo hay que observar que en la integración para valores de ξ positivos sólo una de las funciones δ puede ser diferente de cero en α'').

§ 127. **Fluctuaciones no termodinámicas de varias magnitudes**

Es fácil generalizar los resultados expuestos para incluir el caso en que se consideran a la vez varias magnitudes fluctuantes x_i. Llevaremos a cabo la demostración sin repetir detalladamente los cálculos, que son del todo análogos a los efectuados en el párrafo anterior.

Sean x_i y x_k dos cualesquiera de las magnitudes físicas consideradas. Introduzcamos los valores medios cuánticos de los productos de operadores simetrizados

$$\overline{\tfrac{1}{2}(\hat{x}_{i\omega}\hat{x}_{k\omega'}+\hat{x}_{k\omega'}\hat{x}_{i\omega})} = (x_i x_k)_\omega \delta(\omega+\omega') \tag{127.1}$$

que generalizan la expresión (121.10). Un cálculo análogo al que permitió deducir la fórmula (126.3), conduce al siguiente resultado:

$$(x_i x_k)_\omega = \tfrac{1}{2}\sum_m \{(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\delta(\omega+\omega_{nm})+(x_k)_{nm}(x_i)_{mn}\delta(\omega+\omega_{mn})\}. \tag{127.2}$$

La perturbación que actúa sobre el sistema la escribiremos en la forma

$$\hat{V} = -f_i\hat{x}_i = -\tfrac{1}{2}\{f_{0i}e^{-i\omega t}+f^*_{0i}e^{i\omega t}\}\hat{x}_i. \tag{127.3}$$

Para la cantidad de energía absorbida por el sistema por unidad de tiempo, un cálculo semejante al que condujo a (126.7) da:

$$Q = \frac{\pi}{2\hbar}\omega\sum_n f_{0i}f^*_{0k}[(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\,\delta(\omega+\omega_{nm})-(x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega+\omega_{mn})]. \tag{127.4}$$

www.FreeLibros.me

La definición (125.9) se generaliza de la siguiente manera:

$$\overline{x_i} = \tfrac{1}{2}(\alpha_{ik} f_{0k} e^{-i\omega t} + \alpha^*_{ik} f^*_{0k} e^{i\omega t}), \tag{127.5}$$

o bien

$$\overline{x_i} = \alpha_{ik} f_k \tag{127.6}$$

si todas las magnitudes se expresan en forma compleja ($\sim e^{-i\omega t}$). La variación de la energía, en cambio, se expresa en función de la perturbación exterior de acuerdo con

$$\dot{E} = -\bar{x}_i \dot{f}_i. \tag{127.7}$$

La última fórmula, como también la fórmula (125.10), con frecuencia sirve para establecer la relación que existe entre las magnitudes x_i y f_i en las aplicaciones concretas de la teoría.

Substituyendo (127.5) en (127.7) y promediado también en un período de la perturbación exterior, obtendremos en vez de (125.11) la siguiente expresión para la energía disipada:

$$Q = \frac{i\omega}{4}(\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki}) f_{0i} f^*_{0k}. \tag{127.8}$$

La comparación con (127.4) da:

$$\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = -\frac{2\pi i}{\hbar} \sum_m [(x_i)_{mn}(x_k)_{nm}\,\delta(\omega + \omega_{nm}) - (x_i)_{nm}(x_k)_{mn}\,\delta(\omega + \omega_{mn})]. \tag{127.9}$$

Promediando esta expresión y la (127.2) según la distribución de Gibbs, como se hizo en el párrafo anterior, encontramos como resultado la siguiente fórmula que generaliza la relación (126.9):

$$(x_i x_k)_\omega = \frac{i\hbar}{4\pi}(\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki}) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{127.10}$$

www.FreeLibros.me

De manera análoga al caso de las fórmulas (126.11-12), la fórmula (127.10) se puede expresar también en función de « fuerzas aleatorias » ficticias cuya acción daría un resultado equivalente a las fluctuaciones espontáneas de las cantidades x_i. Para esto escribiremos:

$$x_{i\omega} = \alpha_{ik} f_{k\omega}; \qquad f_{i\omega} = \alpha_{ik}^{-1} x_{k\omega} \tag{127.11}$$

y además

$$(f_i f_k)_\omega = \alpha_{ii}^{-1} \alpha_{km}^{-1} (x_i x_m)_\omega.$$

Substituyendo aquí (127.10), se obtendrá:

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{i\hbar}{4\pi} (\alpha_{ik}^{-1} - \alpha^*_{ki}{}^{-1}) \operatorname{ctgh} \frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{127.12}$$

Las fórmulas obtenidas permiten llegar a conclusiones definidas acerca de las propiedades de simetría de las magnitudes $\alpha_{ik}(\omega)$ †. Supongamos primero que las magnitudes x_i, x_k son tales que se conservan invariables al invertir el tiempo; entonces, los operadores que les corresponden $\hat{x}_i$, $\hat{x}_k$ son reales. Además, supongamos que el cuerpo carece de « estructura magnética » (véase la nota de la página 494) y que no se encuentra en un campo magnético; en estas condiciones, son también reales las funciones de onda de sus estados estacionarios **. Por ello serán asimismo reales los elementos de matriz de las magnitudes x, y teniendo en cuenta que las matrices x_{nm} son hermíticas, tendremos: $x_{nm} = x^*_{mn} = x_{mn}$. Vemos entonces que el segundo miembro de la igualdad (127.9), y, por lo tanto, también el primero, son simétricos respecto de los índices i, k. Así, pues, $\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki} = \alpha^*_{ki} - \alpha_{ik}$ o bien $\alpha_{ik} + \alpha^*_{ik} = \alpha_{ki} + \alpha^*_{ki}$, es decir, llegamos a la conclusión de que la parte real de α_{ik} es simétrica.

Pero la parte real (α'_{ik}) y la parte imaginaria (α''_{ik}) de cada una de las magnitudes α_{ik} están ligadas entre sí por relaciones integrales lineales — las fórmulas de Kramers-Kronig. Por consiguiente, de la simetría de α'_{ik} se sigue la simetría de también α''_{ik} y, por lo tanto, la de α_{ik}. De esta manera, llegamos al resultado final:

$$\alpha_{ik} = \alpha_{ki}. \tag{127.13}$$

† Los resultados expuestos se deben a H. CALLEN, M. BARASH, J. JACKSON y R. GREEN (1952).

** Los niveles exactos de energía de un sistema de partículas en interacción mutua pueden ser degenerados tan sólo respecto de la dirección del momento cinético total del sistema. Esta causa de degeneración se puede excluir suponiendo que el cuerpo se encuentra encerrado en un recinto con paredes inmóviles. En tal caso, los niveles de energía del cuerpo no serán degenerados, y, por ello, las funciones de onda exactas que les corresponden se pueden elegir reales.

www.FreeLibros.me

La forma de estas relaciones cambia un poco si el cuerpo se encuentra en un campo magnético exterior constante **H**. Las funciones de onda de un sistema en un campo magnético no son reales, pero poseen la propiedad

$$\psi^*(\mathbf{H}) = \psi(-\mathbf{H}).$$

De acuerdo con esto, para los elementos de matriz de las magnitudes x tenemos:

$$x_{nm}(\mathbf{H}) = x_{mn}(-\mathbf{H})$$

y la expresión en el segundo miembro de (127. 9) no cambia al permutar los índices i, k con tal que al mismo tiempo se cambie el signo de **H**. Así llegamos a la relación

$$\alpha^*_{ik}(\mathbf{H}) - \alpha_{ki}(\mathbf{H}) = \alpha^*_{ki}(-\mathbf{H}) - \alpha_{ik}(-\mathbf{H}).$$

La fórmula (125.14) de Kramers-Kronig proporciona todavía otra relación, en virtud de la cual vale una igualdad de la forma

$$\alpha_{ki} = i\hat{J}(\alpha_{ki})$$

donde $\hat{J}$ es un operador lineal real. Sumando esta igualdad con la igualdad conjugada hermítica $\alpha^*_{ik} = -i\hat{J}(\alpha^*_{ik})$, obtendremos:

$$\alpha^*_{ik} + \alpha_{ki} = -i\hat{J}(\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki})$$

(todas las α_{ik} se toman aquí, por supuesto, para un mismo valor de **H**). Vemos así que si la diferencia $\alpha^*_{ik} - \alpha_{ki}$ posee una cierta propiedad de simetría, exactamente la misma propiedad tendrá también la suma $\alpha^*_{ik} + \alpha_{ki}$, y, en consecuencia, asimismo la poseerán las cantidades α_{ik}. Por lo tanto,

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H}) = \alpha_{ki}(-\mathbf{H}). \qquad (127.14)$$

Supongamos, finalmente, que entre las magnitudes x hay algunas que cambian de signo al cambiar el signo del tiempo. El operador cuántico correspondiente a una de estas magnitudes es imaginario puro y, por consiguiente, $x_{nm} = x^*_{mn} = -x_{mn}$. Si las dos magnitudes x_i, x_k son de esta especie, todo el razonamiento y las relaciones (127.13) subsisten sin modificación. Pero si sólo una de las dos magnitudes cambia

www.FreeLibros.me

de signo al invertir el tiempo, al permutar los índices i, k cambia de signo el segundo miembro de la igualdad (127.9). De acuerdo con esto, en vez de (127.13) obtendremos:

$$\alpha_{ik} = -\alpha_{ki}. \tag{127.15}$$

De manera análoga, en un campo magnético se tendrá, en vez de (127.14),

$$\alpha_{ik}(\mathbf{H}) = -\alpha_{ki}(-\mathbf{H}). \tag{127.16}$$

Todas estas relaciones pueden obtenerse también, por supuesto, a partir de la fórmula (117.10) como consecuencia de la simetría temporal de las fluctuaciones. En las componentes de Fourier, la inversión del tiempo se traduce en la substitución de ω por $-\omega$ (si la magnitud x es de suyo invariante respecto del cambio de signo del tiempo). En las expresiones (127.1) (de hecho diferentes de cero tan sólo para $\omega' = -\omega$) esto equivale a la permutación de i y k. Por ello, la simetría temporal de las fluctuaciones significa que

$$(x_i x_k)_\omega = (x_k x_i)_\omega,$$

es decir, el primer miembro de la igualdad (127.10) (y, por lo tanto, también el segundo) es simétrico respecto de los índices i, k, y llegamos de nuevo a las relaciones (127.13). Esta deducción de las propiedades de simetría de las magnitudes α_{ik} es análoga a la manera como se deduce de ordinario el principio de simetría de los coeficientes cinéticos de Onsager; veremos más adelante que las fórmulas (127.13-16) se pueden considerar como una generalización de este principio.

Veamos ahora en qué relación se encuentra la teoría general expuesta con la teoría de las fluctuaciones termodinámicas. Las cantidades cuyas fluctuaciones se pueden considerar como termodinámicas se caracterizan por el hecho de que obedecen a ecuaciones de la forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k$$

que describen el comportamiento de un sistema aislado que no se encuentra en equilibrio. Si el sistema no está aislado, sino que se encuentra bajo la acción de fuerzas exteriores, en el segundo miembro de estas ecuaciones deben introducirse fuerzas adicionales que designaremos por y_i:

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik} X_k + y_i. \tag{127.17}$$

www.FreeLibros.me

Es fácil expresar y_i en función de las magnitudes f_i que caracterizan la perturbación dada *.

Para ello supondremos que sobre el cuerpo actúan fuerzas estáticas, es decir, que las f_i son constantes. Esta acción conduce a un « desplazamiento » del estado de equilibrio en el cual los valores medios de las magnitudes X_i no serán ya iguales a cero. Estos nuevos valores medios se pueden expresar en función de las f_i de la siguiente manera. La energía de un cuerpo que se encuentra bajo la acción de una perturbación constante es igual a

$$E=E_0-f_i\bar{x}_i,$$

donde E_0 es la energía del cuerpo cuando no existe la perturbación. Para su diferencial tenemos:

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S+\frac{\partial E}{\partial f_i}\,\mathrm{d}f_i.$$

Pero de acuerdo con la fórmula general (11.4)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial f_i}\right)_S = \frac{\partial \overline{H}}{\partial f_i} = \frac{\partial \overline{V}}{\partial f_i} = -\overline{x_i}$$

de modo que

$$\mathrm{d}E = \mathrm{d}(E_0-f_i\bar{x}_i) = T\,\mathrm{d}S-\overline{x_i}\,\mathrm{d}f_i$$

o bien

$$\mathrm{d}E_0 = T\,\mathrm{d}S+f_i\,\mathrm{d}\overline{x_i}.$$

De aquí deducimos los valores de equilibrio:

$$X_i = -\left(\frac{\partial S}{\partial \bar{x}_i}\right)_{E_0} = \frac{f_i}{T}.$$

* Hay que subrayar que a la ecuación (127.17) se puede atribuir también otro significado: las magnitudes y_i (o f_i) se pueden considerar, no como resultado de una cierta acción exterior sobre un sistema alejado del equilibrio, sino como « fuerzas aleatorias » cuya introducción en las ecuaciones las hace aplicables a las fluctuaciones de las cantidades x_i en un sistema aislado. Una tal interpretación corresponde a la forma (127.12) de la fórmula fundamental.

www.FreeLibros.me

Por otra parte, en el estado de equilibrio debe anularse el segundo miembro de las ecuaciones (127.17). Vemos, por consiguiente, que mediante las magnitudes f_i estas ecuaciones se pueden escribir en la forma

$$\dot{x}_i = -\gamma_{ik}\left(X_k - \frac{f_k}{T}\right). \tag{127.18}$$

Ahora es posible ligar las susceptibilidades generalizadas α_{ik} con los coeficientes cinéticos γ_{ik}. Para ello substituiremos en (127.18) las x_i dadas por (127.5) y representaremos las X_i como combinaciones lineales de la forma

$$X_i = \beta_{ik}x_k. \tag{127.19}$$

Separando en (127.18) los términos que contienen $e^{-i\omega t}$ y $e^{i\omega t}$, obtendremos:

$$i\omega\alpha_{im}f_{0m} = \gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm}f_{0m} - \frac{1}{T}\gamma_{im}f_{0m}$$

de donde se siguen, teniendo en cuenta que las f_{0m} son arbitrarias, las relaciones entre los coeficientes:

$$i\omega\alpha_{im} - \gamma_{ik}\beta_{kl}\alpha_{lm} = -\frac{1}{T}\gamma_{im}$$

o bien

$$\alpha_{ik} = \frac{1}{T}(\beta_{ik} - i\omega\gamma_{ik}^{-1})^{-1} \tag{127.20}$$

donde — 1 en los exponentes significa que se toma la matriz inversa. Éstas son precisamente las relaciones buscadas.

Las magnitudes β_{ik} son, por definición, simétricas respecto de sus índices (ya que $\beta_{ik} = -\partial^2 S/\partial x_i \partial x_k$). Por ello, de la simetría de las α_{ik} se sigue también la simetría de los γ_{ik}, es decir, el principio ordinario de simetría de los coeficientes cinéticos.

Substituyendo (127.20) en (127.12), se obtendrá:

$$(f_i f_k)_\omega = \frac{\hbar\omega T}{4\pi}(\gamma_{ik}^{-1} + \gamma_{ki}^{-1})\operatorname{ctgh}\frac{\hbar\omega}{2T}$$

www.FreeLibros.me

o bien, para las magnitudes $y_i = -\gamma_{ik} f_k/T$,

$$(y_i y_k)_\omega = \frac{\hbar\omega}{4\pi T}(\gamma_{ik}+\gamma_{ki})\,\mathrm{ctgh}\frac{\hbar\omega}{2T}. \tag{127.21}$$

Esta relación difiere de la fórmula (124.10), que se refiere a las fluctuaciones de una magnitud clásica x, en el factor

$$\frac{\hbar\omega}{2T}\,\mathrm{ctgh}\frac{\hbar\omega}{2T} \tag{127.22}$$

En el límite clásico ($\hbar\omega \ll T$) este factor se reduce a 1, de modo que (127.21) coincide con (124.10).

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 13

LA SIMETRÍA DE LOS CRISTALES

§ 128. Simetría de la configuración de las partículas en un cuerpo

Las propiedades más comunes de simetría de los cuerpos macroscópicos se manifiestan en la simetría de la configuración de las partículas que los constituyen.

Los átomos y las moléculas en movimiento no ocupan posiciones exactamente determinadas en un cuerpo, y para una descripción estadística rigurosa de su configuración es necesario introducir la « función densidad » $\varrho(x, y, z)$ que determina las probabilidades de las diferentes posiciones de las partículas: $\varrho\, dV$ es la probabilidad de que una partícula se encuentre en el elemento de volumen dV. Las propiedades de simetría de la distribución espacial de las partículas vienen determinadas por aquellas transformaciones de coordenadas (translaciones, rotaciones, reflexiones) respecto de las cuales la función $\varrho(x, y, z)$ es invariante. El conjunto de todas estas *transformaciones de simetría* del cuerpo considerado constituyen su llamado *grupo de simetría.*

Si el cuerpo está formado por átomos diferentes, la función ϱ debe definirse para cada especie de átomos por separado; sin embargo, este hecho carece para nosotros de importancia, ya que en un cuerpo real todas estas funciones tendrán efectivamente la misma simetría. Para este mismo fin podría servir también la función ϱ definida como igual a la densidad total electrónica creada por todos los átomos en cada punto del cuerpo *.

Los cuerpos que poseen el mayor grado de simetría son los *cuerpos isótropos*, es decir, los cuerpos cuyas propiedades son las mismas en todas direcciones; a esta clase pertenecen los gases y los líquidos (y los sólidos amorfos). Es evidente que en un cuerpo de estas características todas las posiciones en el espacio deben ser, en cualquier caso, igualmente probables para cada partícula, es decir, debe

* Los electrones en movimiento pueden originar, no solamente una densidad media de cargas ($e\varrho$), sino también una densidad media de corrientes $\mathbf{j}(x, y, z)$. Los cuerpos con corrientes diferentes de cero son cuerpos que poseen una « estructura magnética », y la simetría de la función vectorial $\mathbf{j}(x, y, z)$ determina la simetría de dicha estructura. Ésta se estudia en otro tomo de este curso (véase *Electrodinámica de los medios continuos*, § 28).

www.FreeLibros.me

tenerse $\varrho = \text{const}$. En efecto, si algunas posiciones de las partículas fueran más probables que otras, serían distintas las propiedades del cuerpo en direcciones diferentes (por ejemplo, en la dirección que pasa por dos máximos cualesquiera de la probabilidad y en una dirección que no pasa por ellos).

Por el contrario, en los *cristales sólidos anisótropos* la función densidad nunca se reduce a una constante. Dicha función es, en este caso, una función triplemente periódica (con períodos iguales a los períodos de la red cristalina) y presenta máximos pronunciados en los puntos que corresponden a los nudos de la red. Junto con la simetría de translación, la red [es decir, la función $\varrho(x, y, z)$] posee, en general, también una cierta simetría respecto de diferentes giros y reflexiones. Los nudos que se pueden hacer coincidir uno con otro mediante una transformación de simetría se llaman *equivalentes*. Los tipos de simetría de los cristales se estudiarán detenidamente en los §§ 130-134.

Posee un interés fundamental la cuestión de si no podrían existir en la naturaleza cuerpos en los que la función densidad dependería, no de todas las tres coordenadas, sino solamente de una o de dos (R. PEIERLS, 1934, L. LANDAU, 1937).

Así, un cuerpo con $\varrho = \varrho(x)$ podría estar constituido por planos paralelos entre sí y distribuidos de manera regular (perpendiculares todos al eje x), en cada uno de los cuales, sin embargo, los átomos están distribuidos de manera desordenada. Para $\varrho = \varrho(x, y)$, los átomos estarían distribuidos al azar a lo largo de rectas paralelas al eje z, a la vez que estas mismas rectas se distribuirían de manera regular unas con relación a otras.

Para investigar esta cuestión consideremos los desplazamientos experimentados por pequeñas partes del cuerpo como resultado de fluctuaciones que tienen lugar de manera continuada. Es claro que si tales desplazamientos crecieran sin límites al aumentar las dimensiones del cuerpo, ello conduciría automáticamente a una « difuminación » de la función ϱ, es decir, se llegaría a una contradicción con la hipótesis de partida. Con otras palabras, sólo pueden existir aquellas distribuciones ϱ para las que el desplazamiento medio por fluctuación se conserva finito por grandes que sean las dimensiones del cuerpo.

Comprobemos, ante todo, que un cristal ordinario satisface esta condición. Designemos por $\mathbf{u}(x, y, z)$ el vector desplazamiento por fluctuación de un pequeño elemento de coordenadas x, y, z y representemos $\mathbf{u}$ en forma de serie de Fourier

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \mathbf{u}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}; \tag{128.1}$$

en esta serie existirán solamente términos cuyos vectores de onda no sean demasiado grandes ($k \lesssim 1/d$, donde d son las dimensiones lineales de la porción que se desplaza). Consideremos las fluctuaciones de $\mathbf{u}$ a temperatura constante; su probabilidad viene entonces determinada por las fórmulas (119.1-2).

Para calcular ΔF, hemos de desarrollar $F - \bar{F}$ en potencias del desplazamiento.

www.FreeLibros.me

En este desarrollo no aparecerá la propia función $\mathbf{u}(x, y, z)$, sino solamente sus derivadas (cf. § 119), dado que $F - \bar{F}$ debe anularse para $\mathbf{u} = \text{const}$, lo que corresponde a un simple desplazamiento del cuerpo como un todo. En cuanto a las diferentes derivadas de $\mathbf{u}$ respecto de las coordenadas, es evidente, ante todo, que los términos lineales respecto de las mismas no pueden figurar en el desarrollo; en el caso contrario, F no podría tener un mínimo para $\mathbf{u} = 0$. Además, como consecuencia de que los vectores de onda $\mathbf{k}$ son pequeños, en el desarrollo de la energía libre podemos limitarnos a los términos cuadráticos respecto de las derivadas primeras de $\mathbf{u}$, prescindiendo de los términos que contienen derivadas de órdenes superiores. Como resultado encontramos que ΔF_t tiene la forma

$$\Delta F_t = V \sum_{\mathbf{k}} |\mathbf{u}_{\mathbf{k}}|^2 \phi_{\text{II}}(k_x, k_y, k_z),$$

donde $\phi_{\text{II}}(k_x, k_y, k_z)$ es una función cuadrática de las componentes del vector $\mathbf{k}$.

Se sigue de aquí que el cuadrado medio de la fluctuación $\mathbf{u}_{\mathbf{k}}$ será:

$$\overline{|\mathbf{u}_{\mathbf{k}}|^2} \sim \frac{T}{V} \frac{1}{\phi_{\text{II}}(k_x, k_y, k_z)},$$

y para el cuadrado medio del desplazamiento total $\mathbf{u}$ obtendremos:

$$\overline{u^2} = \sum_{\mathbf{k}} \overline{|\mathbf{u}_{\mathbf{k}}|^2} \sim T \int\int\int \frac{dk_x\, dk_y\, dk_z}{\phi_{\text{II}}(k_x, k_y, k_z)} \tag{128.2}$$

(la suma respecto de $\mathbf{k}$ se substituye, como de ordinario, por la multiplicación por $\sim V\, dk_x\, dk_y\, dk_z$ seguida de integración). Esta integral converge en el límite inferior ($\mathbf{k} \to 0$) como la primera potencia de k. De esta manera, el cuadrado medio del desplazamiento por fluctuación resulta ser, como debía, una cantidad finita independiente del volumen del cuerpo.

Consideremos ahora un cuerpo con una función densidad $\varrho = \varrho(x)$. Dado que en las direcciones de los ejes y y z es $\varrho = \text{const}$ para un tal cuerpo, ningún desplazamiento a lo largo de estos ejes puede « difuminar » la función densidad y, por ello, carece de interés para nosotros. Por consiguiente, debemos considerar solamente el desplazamiento u_x. Además, es fácil ver que las derivadas primeras $\partial u_x/\partial y$, $\partial u_x/\partial z$ no pueden nunca aparecer en el desarrollo de la energía libre. En efecto, si se hace girar el cuerpo como un todo en torno del eje y o del z, estas derivadas cambian, mientras que la energía libre, evidentemente, debe conservarse invariable. Así, pues, en el desarrollo de $F - \bar{F}$ hemos de considerar los siguientes términos cuadráticos respecto de los desplazamientos:

www.FreeLibros.me

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial x}\right)^2, \quad \frac{\partial u_x}{\partial x}\left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right), \quad \left(\frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 u_x}{\partial z^2}\right)^2$$

(las derivadas respecto de y y z deben aparecer formando una combinación simétrica como consecuencia de la total simetría en el plano y, z). Al substituir (128.1), dichos términos dan, respectivamente, términos de la forma

$$|u_{x\mathbf{k}}|^2 k_x^2, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 (k_y^2+k_z^2) k_x, \quad |u_{x\mathbf{k}}|^2 (k_y^2+k_z^2)^2.$$

Aunque las dos últimas expresiones contienen potencias de las componentes del vector de onda mayores que la primera expresión, pueden, sin embargo, ser del mismo orden de magnitud que ésta, ya que nada se sabe de antemano acerca del valor relativo de k_x y k_y, k_z.

De esta manera, la variación de la energía libre tendrá la forma

$$\Delta F_t = V \sum_{\mathbf{k}} |u_{x\mathbf{k}}|^2 \phi_{\mathrm{II}} (k_x, k_y^2+k_z^2), \tag{128.3}$$

donde ϕ_{II} es una función cuadrática de las dos variables k_x y $k_y^2+k_z^2$. En vez de (128.2) tendremos ahora:

$$\overline{u_x^2} \sim T \iiint \frac{\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z}{\phi_{\mathrm{II}} (k_x, k_y^2+k_z^2)} \tag{128.4}$$

Pero esta integral, como es fácil ver, diverge logarítmicamente para $k \to 0$.

La divergencia de la fluctuación media del desplazamiento u_x significa que el punto al que corresponde un determinado valor de $\varrho(x)$ puede desplazarse a distancias muy grandes; con otras palabras, la densidad $\varrho(x)$ se « difumina » por todo el cuerpo, de modo que ninguna función $\varrho = \varrho(x)$ (salvo la trivial $\varrho = \mathrm{const}$) resulta posible.

Razonamientos análogos en el caso de un cuerpo con $\varrho = \varrho(x, y)$ conducen a la siguiente expresión para los cuadrados medios de los desplazamientos u_x, u_y:

$$\overline{u_x^2}, \overline{u_y^2} \sim T \iiint \frac{\mathrm{d}k_x\,\mathrm{d}k_y\,\mathrm{d}k_z}{\phi_{\mathrm{II}} (k_x, k_y, k_z^2)}. \tag{128.5}$$

www.FreeLibros.me

Esta integral, como se ve fácilmente, converge, de modo que las fluctuaciones se conservan finitas. Así, pues, un cuerpo con una tal función densidad puede existir en principio; no se sabe, sin embargo, si de hecho existen o no tales cuerpos en la naturaleza.

§ 129. Simetría en la orientación de las moléculas

La condición $\varrho = \text{const}$ es una condición necesaria, pero en modo alguno suficiente, para la isotropía de un cuerpo. Esto se advierte claramente en el siguiente ejemplo. Imaginemos un cuerpo constituido por moléculas de forma alargada, siendo igualmente probables todas las posiciones de la molécula como un todo en el espacio (las de su centro de masas) mientras que los ejes de las moléculas están orientados con preferencia en determinada dirección. Es claro que un cuerpo de estas características será anisótropo a pesar de que para cada uno de los átomos que constituyen las moléculas sea $\varrho = \text{const}$.

La propiedad de cuya simetría se trata aquí puede formularse en términos de la correlación mutua entre las posiciones de los diferentes átomos. Sea $\varrho_{12}\,\mathrm{d}V_2$ la probabilidad de encontrar el átomo 2 en el elemento de volumen $\mathrm{d}V_2$ para una posición dada del átomo 1 (de ordinario, se trata de átomos de especies diferentes); ϱ_{12} es función del vector posición $\mathbf{r}_{12}$ determinado por los dos átomos, y las propiedades de simetría de esta función determinan la simetría del cuerpo (en el cual es $\varrho = \text{const}$).

Que la función densidad ϱ sea constante significa que el desplazamiento relativo de las partes del cuerpo unas respecto de otras (sin modificar su volumen) no conduce a ninguna variación del estado de equilibrio, es decir, a ninguna variación de sus magnitudes termodinámicas. Ésta es precisamente la propiedad que caracteriza a los líquidos (como también a los gases). Ello hace pensar que los cuerpos en los que es $\varrho = \text{const}$ y para los que la función $\varrho_{12}(\mathbf{r}_{12})$ es anisótropa son los llamados *cristales líquidos* — o sea, los fluidos anisótropos.

Al variar la longitud del vector $\mathbf{r}_{12}$ conservando su dirección, las funciones ϱ_{12} no presentan, claro está, ninguna periodicidad (aunque sí pueden experimentar oscilaciones). Con otras palabras, estas funciones carecen de simetría de translación y sus grupos de simetría pueden formarse tan sólo a partir de diferentes giros y reflexiones, es decir, son lo que se llama *grupos puntuales* *

Al considerar los cristales líquidos como cuerpos con una correlación ϱ_{12} anisótropa, podemos decir, por lo tanto, que sus tipos posibles de simetría se clasifican de acuerdo con los grupos puntuales. El orden de los ejes de simetría que intervienen en estos grupos puede ser cualquiera. En particular, son posibles cristales líquidos con un eje de simetría axil completa (grupos $\boldsymbol{C}_{\infty}$, $\boldsymbol{C}_{\infty h}$, $\boldsymbol{C}_{\infty v}$, $\boldsymbol{D}_{\infty}$, $\boldsymbol{D}_{\infty h}$, **); se suele admitir que todos los cristales líquidos conocidos pertenecen precisamente a

* Véase *Mecánica cuántica*, § 93.

** Recordaremos que, de entre estos grupos, sólo son posibles como grupos de simetría de una molécula individual el $\boldsymbol{C}_{\infty v}$ y el $\boldsymbol{D}_{\infty h}$ (véase *Mecánica cuántica*, § 98).

www.FreeLibros.me

estos tipos, si bien no hay que perder de vista que las observaciones ópticas no permiten distinguir un eje de simetría axil completa de un eje de orden $n > 2$.

Finalmente, hay que recordar que en los líquidos isótropos ordinarios existen también dos tipos de simetría distintos. Si el líquido está formado por una substancia que carece de estereoisómeros, dicho líquido es completamente simétrico no sólo respecto de una rotación de ángulo cualquiera alrededor de un eje cualquiera, sino también respecto de la reflexión en un plano cualquiera; con otras palabras, su grupo de simetría es el grupo completo de rotaciones en torno de un punto, completado con un centro de simetría (grupo $\boldsymbol{K}_h$). Pero si la substancia tiene dos formas estereoisómeras y el líquido contiene moléculas de ambos isómeros en cantidades diferentes, dicho líquido carecerá de centro de simetría (y, por ello, tampoco admitirá reflexiones en planos); su grupo de simetría será, simplemente, el grupo completo de rotaciones en torno de un punto (grupo $\boldsymbol{K}$).

§ 130. Elementos de simetría de una red cristalina

Al pasar al estudio de la simetría de una red cristalina hay que poner en claro ante todo a partir de qué elementos se puede construir esta simetría.

La base de la simetría de una red cristalina está constituida por la periodicidad espacial, es decir, por la propiedad de coincidir consigo misma en las translaciones a ciertas distancias y en determinadas direcciones * ; en el párrafo que sigue se tratará detenidamente la simetría de translación.

Junto con la simetría de translación, una red puede poseer también simetrías respecto de diferentes giros y reflexiones; los correspondientes elementos de simetría (*ejes* y *planos de simetría*, *ejes de giro reflejado*) son aquéllos que pueden presentar también los cuerpos simétricos de dimensiones finitas**.

Sin embargo, una red cristalina puede, además, poseer también un tipo especial de elementos de simetría que son combinaciones de translaciones con giros y reflexiones. Consideremos primero las combinaciones de translaciones con ejes de simetría. La combinación de un eje de simetría con una translación a lo largo de una dirección perpendicular al eje no conduce a nuevos tipos de elementos de simetría. Es fácil comprobar que una rotación de un cierto ángulo seguida de una translación en una dirección perpendicular al eje es equivalente a un simple giro de igual ángulo en torno de otro eje paralelo al primero. En cambio, la combinación de un giro en torno de un eje con una translación a lo largo de este mismo eje conduce a elementos de simetría de un nuevo tipo — los *ejes helicoidales*. Una red posee un eje helicoidal de orden n-ésimo si coincide consigo misma al aplicarle una rotación de ángulo $2\pi/n$ en torno del eje y, a la vez, una translación a una determinada distancia d a lo largo de este mismo eje.

* En todo esto hay que imaginar la red cristalina como infinita, prescindiendo de la existencia de fronteras externas en el cristal.

** Véase *Mecánica cuántica*, § 91.

www.FreeLibros.me

Aplicando n veces el giro con translación en torno de un eje helicoidal de orden n se obtiene como resultado el simple desplazamiento de la red a lo largo del eje a una distancia igual a nd. Así, pues, cuando existe un eje helicoidal, la red debe siempre poseer también una periocidad simple a lo largo de este eje con período no mayor que nd. Esto significa que un eje helicoidal de orden n puede estar ligado solamente con translaciones a distancias

$$d = \frac{pa}{n} \qquad (p = 1, 2, \ldots, n-1)$$

donde a es el período mínimo de la red en la dirección del eje. Así, un eje helicoidal de segundo orden puede ser tan sólo de un tipo — con una translación igual a la mitad del período; los ejes helicoidales de tercer orden pueden estar ligados con translaciones $^1/_3$ y $^2/_3$ del período, etc.

Análogamente se pueden combinar las translaciones con la simetría respecto de un plano. La reflexión en un plano junto con la translación a lo largo de una dirección perpendicular al mismo, no conduce a nuevos elementos de simetría, ya que una tal transformación, como se comprueba fácilmente, es quivalente a una simple reflexión en otro plano paralelo al primero. En cambio, la combinación de una reflexión con una translación a lo largo de una dirección que se encuentra en el propio plano de reflexión conduce a un nuevo tipo de elementos de simetría — los llamados *planos de deslizamiento reflejado*. Dicho de otra manera, una red posee un plano de deslizamiento reflejado si coincide consigo misma al reflejarse en este plano a la vez que se desplaza una determinada distancia d en una dirección determinada que pertenece a este mismo plano.

Una doble reflexión en un plano de deslizamiento reflejado conduce a la simple translación a una distancia $2d$. Por ello, es claro que la red puede poseer solamente planos de deslizamiento reflejado tales que, en ellos, la amplitud de la translación es igual a $d = a/2$, donde a es la longitud del período mínimo de la red en la dirección de dicha translación.

En lo que concierne a los ejes de giro reflejado, su combinación con las translaciones no conduce a nuevos tipos de elementos de simetría. En efecto, toda translación se puede descomponer, en este caso, en dos, una de las cuales es perpendicular al eje y la otra paralela al mismo, es decir, perpendicular al plano de reflexión. Por consiguiente, la transformación de giro reflejado seguida de una translación es siempre equivalente a una simple transformación del mismo tipo en torno de otro eje de giro reflejado paralelo al primero.

§ 131. **Red de Bravais**

Los períodos de translación de una red se pueden representar por vectores diri-

www.FreeLibros.me

gidos a lo largo de la correspondiente dirección de translación e iguales en módulo a la amplitud de la misma. Una red cristalina posee una multiplicidad infinita de períodos de translación diferentes. Sin embargo, no todos estos períodos son independientes entre sí. De hecho, en una red cristalina se pueden siempre elegir, en calidad de fundamentales, tres períodos (de acuerdo con el número de dimensiones del espacio) que no se encuentran en un mismo plano. Entonces cualquier otro período se podrá representar como suma geométrica de tres vectores, cada uno de los cuales es múltiplo entero de uno de los períodos fundamentales. Si designamos por $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ a los períodos fundamentales, cualquier período $\mathbf{a}$ tendrá la forma

$$\mathbf{a} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \tag{131.1}$$

donde n_1, n_2, n_3 son números enteros cualesquiera, positivos o negativos, incluido el cero.

La elección de los períodos fundamentales no es en modo alguno única. Por el contrario, estos períodos se pueden elegir de infinitas maneras. Sean $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ los períodos fundamentales; introduzcamos en vez de ellos otros períodos $\mathbf{a}'_1$, $\mathbf{a}'_2$, $\mathbf{a}'_3$ de acuerdo con las fórmulas

$$\mathbf{a}_i' = \sum_k \alpha_{ik}\mathbf{a}_k \qquad (i, k = 1, 2, 3), \tag{131.2}$$

donde α_{ik} son ciertos números enteros. Si los nuevos períodos $\mathbf{a}'_i$ son también fundamentales, entonces, en particular, los períodos anteriores $\mathbf{a}_i$ deben expresarse como funciones lineales de los $\mathbf{a}'_i$ con coeficientes enteros; en tal caso también cualquier otro período de la red se podrá expresar en función de los $\mathbf{a}'_i$. Con otras palabras, si en (131.2) se despejan los $\mathbf{a}_i$ en función de los $\mathbf{a}'_i$, hemos de obtener fórmulas del tipo $\mathbf{a}_i = \sum_k \beta_{ik}\mathbf{a}'_k$, de nuevo con β_{ik} enteros. Pero, como es sabido, el determinante $|\beta_{ik}|$ es igual al recíproco del determinante $|\alpha_{ik}|$. Dado que ambos deben ser enteros, se sigue de aquí que una condición necesaria y suficiente para que los $\mathbf{a}'_i$ sean períodos fundamentales es que se cumpla la igualdad

$$|\alpha_{ik}| = \pm 1. \tag{131.3}$$

Elijamos uno cualquiera de los nudos de la red y tracemos a partir de él tres períodos fundamentales. El paralelepípedo construido mediante estos tres vectores se llama *celda elemental* de la red. Toda la red puede entonces representarse como conjunto de tales paralelepípedos colocados regularmente. Todas las celdas elementales son exactamente iguales en lo que concierne a sus propiedades, evidentemente, tienen la misma forma y volumen, y en cada una de ellas se encuentra el mismo número de átomos de cada especie colocados de la misma manera.

En todos los vértices de las celdas elementales se encuentran, claro está,

www.FreeLibros.me

átomos iguales. Todos estos vértices son, con otras palabras, nudos equivalentes, pudiéndose llevar cada uno de ellos a coincidir con cualquier otro mediante una translación según uno de los períodos de la red. El conjunto de todos estos nudos equivalentes que se pueden superponer mediante una translación forman la llamada *red de Bravais* del cristal. Es evidente que la red de Bravais no incluye todos los posibles nudos de la red cristalina. Es más, ni tan sólo incluye, en general, todos los nudos equivalentes, ya que en la red pueden existir nudos equivalentes tales que únicamente se pueden hacer coincidir uno con otro mediante transformaciones que incluyen rotaciones o reflexiones.

La red de Bravais se puede construir eligiendo uno cualquiera de los nudos de la red cristalina y aplicando luego todas las translaciones posibles. Si se elige como nudo de partida otro nudo (que no se encuentra en la primera red de Bravais), obtendríamos una red de Bravais desplazada respecto de la primera. Es claro, por lo tanto, que la red cristalina representa, hablando en general, varias redes de Bravais encajadas entre sí; cada una de ellas corresponde a una determinada especie y disposición de los átomos, siendo todas estas redes, consideradas como sistemas de puntos, es decir, de manera puramente geométrica, completamente idénticas.

Volvamos de nuevo a las celdas elementales. De acuerdo con el carácter arbitrario de la elección de los períodos fundamentales, tampoco es única la elección de la celda elemental. Una celda elemental se puede construir partiendo de períodos fundamentales cualesquiera. Las celdas que así se obtienen poseen, claro está, formas diferentes; en cambio, el volumen de todas ellas resulta ser el mismo. La manera más fácil de comprobarlo es la siguiente. Es claro por lo que precede que cada celda elemental contiene uno y sólo uno de los nudos que pertenecen a cada una de las redes de Bravais que se pueden construir en el cristal considerado. Por consiguiente, el número de celdas elementales en un volumen dado es siempre igual al número de átomos de una especie y disposición determinadas, es decir, no depende de la elección de la celda. Por ello, tampoco depende de cual sea la celda elegida el volumen de cada una de ellas, igual al volumen total dividido por el número de celdas.

§ 132. **Sistemas cristalinos**

Pasemos ahora a considerar todos los tipos posibles de simetría de las redes de Bravais.

Demostraremos antes un teorema general acerca de la simetría de las redes cristalinas con relación a los giros. Veamos qué ejes de simetría puede poseer una red. Sea A (fig. 56) uno de los nudos de la red de Bravais por el que pasa (perpendicularmente al plano del dibujo) un eje de simetría. Si B es otro nudo separado de A por uno de los períodos de translación, por B debe pasar también un eje de simetría del mismo tipo.

Efectuemos ahora un giro en torno del eje que pasa por A y de ángulo $\phi = 2\pi/n$ (n es el orden del eje). Entonces el punto B junto con el eje que pasa por él ocupará

www.FreeLibros.me

la posición B'. Análogamente, el giro en torno de B lleva el punto A a A'. Por construcción, los puntos A' y B' pertenecen a una misma red de Bravais y, por consiguiente, pueden llevarse a la coincidencia mediante una translación. Por lo tanto, también la distancia $A'B'$ debe ser un período de translación de la red. Si a es el período más corto en dicha dirección, la distancia $A'B'$ debe ser igual, por consiguiente, a ap con p entero. En la figura se ve que esto conduce a la ecuación

$$a+2a\,\mathrm{sen}\left(\phi-\frac{\pi}{2}\right)=a-2a\cos\phi=ap$$

o bien

$$\cos\phi=\frac{1-p}{2}$$

Dado que $|\cos\phi|\leq 1$, p puede ser aquí igual a 3, 2, 1, 0. Estos valores conducen, respectivamente, a $\phi=2\pi/n$ con $n=2, 3, 4, 6$. Así, pues, una red cristalina puede poseer ejes de simetría sólo de 2°, 3°, 4° y 6° órdenes.

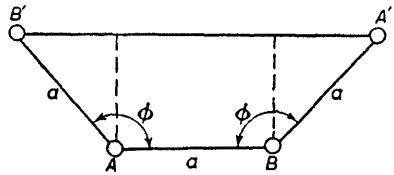


FIG. 56

Pasemos ahora a estudiar los tipos posibles de simetría de una red de Bravais respecto de los giros y reflexiones. Estos tipos de simetría reciben el nombre de *sistemas cristalinos*. Cada uno de ellos representa un determinado conjunto de ejes y de planos de simetría, es decir, es uno de los grupos puntuales.

Es fácil ver que cada uno de los nudos de una red de Bravais es centro de simetría de la misma. En efecto, a cada átomo de una red de Bravais corresponde otro átomo colocado sobre una recta que pasa por el nudo y el primer átomo de tal manera que ambos átomos se encuentran a distancias iguales del nudo. Si el centro de simetría resulta ser el único elemento de simetría de la red de Bravais (aparte las translaciones) se tiene el llamado

1. **Sistema triclínico.** Este sistema, que es el menos simétrico de todos, corresponde al grupo puntual C_i. Los nudos de una red triclínica de Bravais están colocados en los vértices de paralelepípedos idénticos, con longitudes de las aristas y

www.FreeLibros.me

ángulos entre ellas arbitrarios; uno de estos paralelepípedos se representa en la figura 57.

Las redes de Bravais se suelen representar por símbolos especiales; la red del sistema triclínico se designa por Γ_t.

2. El **sistema monoclínico** es el que sigue en grado de simetría. Sus elementos de simetría son un eje de segundo orden y un plano de simetría perpendicular al mismo, es decir, este sistema representa el grupo puntual C_{2h}. Ésta es la simetría que posee un paralelepípedo recto de base arbitraria. La red de Bravais de este sistema puede presentarse de dos maneras. En el primer caso — la llamada *red monoclínica* de Bravais simple (Γ_m) — los nudos están situados en los vértices de paralelepípedos rectos (en la dirección *b*) con un paralelogramo arbitrario como cara *ac* (fig. 57). En el segundo caso — el de una red de bases centradas (Γ_m^b) — los nudos se encuentran no solamente en los vértices, sino también en los centros de las caras rectangulares opuestas del paralelepípedo.

3. El **sistema rómbico** (u **ortogonal**) corresponde al grupo puntual D_{2h}. Ésta es la simetría de un paralelepípedo rectangular con aristas de longitud arbitraria. Al sistema rómbico corresponden cuatro tipos de redes de Bravais. En la red rómbica simple Γ_0 los nudos se encuentran en los vértices de paralelepípedos rectangulares. En la red con bases centradas ($\Gamma_0{}^b$) los nudos se hallan también en los centros de dos caras opuestas de cada paralelepípedo. En la red centrada ($\Gamma_0{}^v$) los nudos se encuentran en los vértices y en los centros de los paralelepípedos y, finalmente, en la red de caras centradas ($\Gamma_0{}^f$) los nudos se hallan, además de en los vértices, también en los centros de todas las caras.

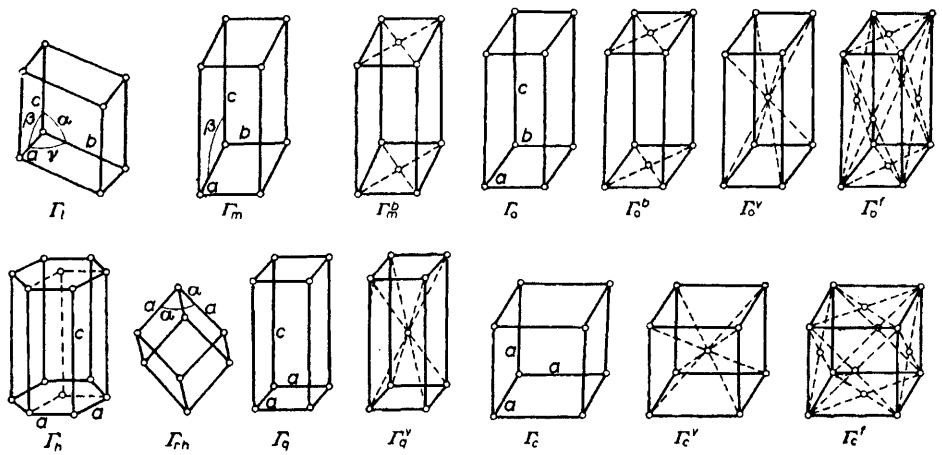


FIG. 57

www.FreeLibros.me

4. El **sistema tetragonal** (o **cuadrático**) representa el grupo puntual $\boldsymbol{D}_{4h}$; esta es la simetría que posee un prisma recto de base cuadrada. Las redes de Bravais de este sistema se pueden construir de dos maneras. Así, existen una red de Bravais simple y otra centrada (designadas por Γ_q y Γ_q^v, respectivamente) con nudos situados en los vértices, y en los vértices y en los centros, de prismas rectos con bases cuadradas, respectivamente.

5. El **sistema romboédrico** (o **trigonal**) corresponde al grupo puntual $\boldsymbol{D}_{3d}$; posee esta simetría el romboedro (figura que se obtiene al alargar o acortar un cubo a lo largo de una diagonal espacial). En la única red de Bravais posible en este sistema (Γ_{rh}), los nudos se encuentran en los vértices del romboedro.

6. El **sistema hexagonal** corresponde al grupo puntual $\boldsymbol{D}_{6h}$; posee esta simetría un prisma hexagonal regular. La red de Bravais de este sistema (Γ_h) se puede construir tan sólo de una manera — sus nudos se encuentran en los vértices de prismas regulares hexagonales y en los centros de sus bases hexagonales. Conviene señalar la siguiente diferencia entre las redes de Bravais romboédrica y hexagonal. Tanto en una como en otra los nudos se encuentran en planos perpendiculares a un eje de 6° orden (o de 3°) de tal manera que se forma una malla de triángulos equiláteros. Pero en una red hexagonal, los nudos en estos planos sucesivos (a lo largo del eje C_6) están situados inmediatamente uno sobre otro (en la figura 58 estos planos se proyectan sobre el plano del dibujo). En cambio, en la red romboédrica, en cada plano los nudos se encuentran sobre los centros de los triángulos formados por las proyecciones de los nudos del plano inmediatamente anterior (círculos y cruces en la figura 58).

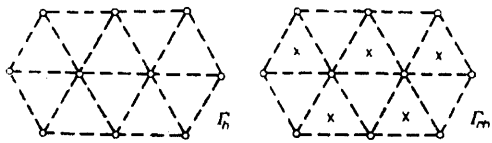


FIG. 58

7. El **sistema cúbico** corresponde al grupo puntual $\boldsymbol{O}_h$; esta es la simetría del cubo. A este sistema corresponden tres tipos de redes de Bravais: la cúbica simple (Γ_c) la centrada (Γ_c^v) y la de caras centradas (Γ_c^f).

En la sucesión de los sistemas triclínico, monoclínico, rómbico, tetragonal y cúbico, cada uno posee un grado de simetría mayor que todos los anteriores. Con otras palabras, cada uno de ellos contiene todos los elementos de simetría contenidos en los que le preceden. El sistema romboédrico posee, en este mismo sentido, una simetría mayor que el monoclínico y a su vez menor que la simetría de los sistemas cúbico y hexagonal: sus elementos de simetría están contenidos en el uno y en el otro. Los sistemas más simétricos son precisamente estos dos últimos.

Hagamos notar aun el siguiente hecho. Podría parecer a primera vista que son todavía posibles otros tipos de redes de Bravais además de los catorce que hemos presentado. Así, si a una red tetragonal simple se añade un nudo en cada uno de los

www.FreeLibros.me

centros de las bases cuadradas opuestas de los prismas, la red tendría entonces, por lo visto antes, la simetría tetragonal. Sin embargo, es fácil ver que no obtendríamos con esto una nueva red de Bravais. En efecto, uniendo los nudos de una tal red de la manera indicada en la figura 59 (por líneas de puntos), vemos que la nueva red resulta como antes tetragonal simple. Es fácil comprobar que lo mismo ocurre en todos los otros casos semejantes.

Los paralelepípedos de una red de Bravais representados en la figura 57 poseen de suyo todos los elementos de simetría del sistema a que corresponden. Sin embargo, no hay que perder de vista que en todos los casos, con la única excepción de las redes de Bravais simples, estos paralelepípedos no son celdas elementales: los períodos a partir de los cuales se construyen no son períodos fundamentales. Como períodos fundamentales en las redes de Bravais de caras centradas se pueden elegir los vectores que parten de un vértice cualquiera del paralelepípedo a los centros de las caras; en una centrada, los que parten del vértice a los centros de los paralelepípedos, etc. En la figura 60 se representan las celdas elementales para las redes cúbicas Γ_c^f y Γ_c^v; estas celdas son romboedros y no poseen de suyo todos los elementos de simetría del sistema cúbico.

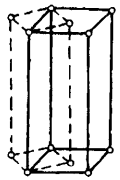
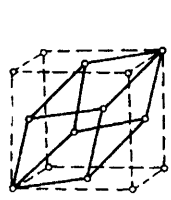


FIG. 59



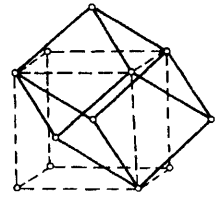


FIG. 60

Para definir completamente una red de Bravais triclínica, hay que dar seis valores: las longitudes de las aristas de sus paralelepípedos y los ángulos entre ellas; en el sistema monoclínico, bastan ya cuatro cantidades, puesto que dos de los ángulos entre aristas son siempre rectos, etc. De manera análoga es fácil hallar que las redes de Bravais de los diferentes sistemas se determinan por los siguientes números de cantidades (longitudes de las aristas de los paralelepípedos o ángulos entre ellas):

Triclínico	6	Romboédrico	2
Monoclínico	4	Hexagonal	2
Rómbico	3	Cúbico	1
Tetragonal	2		

§ 133. Clases cristalográficas

En toda una serie de fenómenos, que cabe calificar de macroscópicos, un cristal se comporta como un cuerpo continuo homogéneo. Las propiedades macroscópicas de un cristal dependen solamente de la dirección considerada en el mismo.

www.FreeLibros.me

Así, las características del paso de la luz por un cristal dependen tan sólo de la dirección del rayo de luz; la dilatación térmica de un cristal tiene lugar, en general, de manera diferente en las diferentes direcciones; finalmente, las deformaciones elásticas de un cristal bajo la acción de fuerzas exteriores dependen también de las direcciones.

Por otra parte, la simetría de los cristales conduce a la equivalencia en él de diferentes direcciones. A lo largo de estas direcciones equivalentes todas las propiedades macroscópicas del cristal serán exactamente las mismas. Podemos decir, por consiguiente, que las propiedades macroscópicas de un cristal vienen determinadas por la simetría de las direcciones en el mismo. Si, por ejemplo, un cristal presenta un centro de simetría, toda dirección que pase por él será equivalente a la dirección opuesta.

La simetría de translación de una red nunca conduce a la equivalencia de dos direcciones —ya que las translaciones en nada modifican a las direcciones. Por esta misma razón, desde el punto de vista de la simetría de las direcciones carece de importancia la diferencia entre ejes de simetría helicoidales y simples o entre planos de simetría y planos de deslizamiento reflejado.

De esta manera, la simetría de las direcciones, y por ello también las propiedades macroscópicas de un cristal, viene determinada por el conjunto de los ejes y planos de simetría, debiéndose considerar los ejes helicoidales y los planos de deslizamiento como ejes y planos de simetría ordinarios. Estos conjuntos de elementos de simetría se llaman *clases cristalográficas.*

Como ya sabemos, un cristal real se puede considerar como conjunto de varias redes de Bravais de un mismo tipo encajadas unas en otras. Gracias a una tal superposición de redes de Bravais, la simetría de un cristal real difiere, generalmente, de la simetría de la correspondiente red de Bravais.

En particular, el conjunto de elementos de simetría de la clase de un cristal dado difiere, en general, del de su sistema. Es evidente que el hecho de añadir a una red de Bravais nuevos nudos puede conducir solamente a la desaparición de algunos de sus ejes o de sus planos de simetría, pero no a que aparezcan otros nuevos. Por ello, una clase cristalográfica contiene un número menor o, como máximo, igual de elementos de simetría que el del sistema que le corresponde, es decir, que el del conjunto de los ejes y planos de simetría de la red de Bravais del cristal en cuestión.

De lo que acabamos de decir se sigue un método que permite hallar todas las clases que corresponden a un sistema dado. Para ello hay que determinar todos los grupos puntuales que contienen todos o tan sólo algunos de los elementos de simetría del sistema. Sin embargo, puede ocurrir que alguno de los grupos puntuales que así se obtenga esté formado por elementos de simetría contenidos no solamente en uno, sino en varios sistemas. Así, vimos en el párrafo anterior que toda red de Bravais posee centro de simetría. Por lo tanto, el grupo puntual C_i está contenido en todos los sistemas. Con todo, la distribución de las clases cristalográficas entre los sistemas resulta ser de ordinario única desde el punto de vista físico. Cada clase, en efecto, debe referirse al menos simétrico de todos los sistemas en los que está

www.FreeLibros.me

contenida. Así, la clase C_i debe asociarse al sistema triclínico, que no posee ningún otro elemento de simetría salvo el centro de inversión. Con esta manera de distribuir las clases, un cristal que posea una cierta red de Bravais nunca se vinculará a una clase para la cual sería suficiente una red de Bravais de un sistema más bajo (con una única excepción, véase más adelante).

La necesidad de que se cumpla esta condición es evidente desde el punto de vista físico. En efecto, físicamente es del todo improbable que los átomos de un cristal que corresponden a su red de Bravais se distribuyan de manera más simétrica de lo que exige la simetría del cristal. Pero es que, además, si incluso por azar se produjera esta configuración, bastaría una perturbación exterior cualquiera, incluso débil (por ejemplo, el calentamiento) para que esta configuración desapareciera en tanto que no ligada de manera necesaria con la simetría del cristal. Por ejemplo, si un cristal, que pertenece a una clase para la que bastaría el sistema tetragonal, poseyera una red de Bravais cúbica, bastaría una acción, incluso insignificante, para alargar u acortar una de las aristas de la celda cúbica convirtiéndola en un prisma recto con bases cuadradas.

Este ejemplo hace ver que el papel fundamental lo representa el hecho de que, mediante una deformación tan pequeña cuanto se quiera, una red de Bravais de un sistema superior puede reducirse a una red de un sistema inferior. Hay, sin embargo, un caso excepcional en el que dicha transformación es imposible. En efecto, ninguna deformación infinitamente pequeña permite reducir una red de Bravais hexagonal a una red del sistema romboédrico, cuya simetría es menor; en la figura 58 se ve que para transformar una red hexagonal en una romboédrica es necesario desplazar los nudos de las sucesivas capas a lo largo de una longitud finita — desde los vértices a los centros de los triángulos. Esto conduce a que todas las clases del sistema romboédrico se presenten tanto en las redes de Bravais hexagonales como en las romboédricas *.

De esta manera, para hallar todas las clases cristalográficas hay que empezar por examinar los grupos puntuales del sistema con simetría más baja, el triclínico, pasando luego sucesivamente a los sistemas con simetría más elevada, prescindiendo cada vez de aquellos grupos puntuales contenidos en ellos (es decir, de las clases) que ya se habían atribuido a los sistemas de menor simetría. El resultado es que existen en total 32 clases; he aquí la lista de estas clases distribuidas por sistemas:

Triclínico	C_1, C_i
Monoclínico	C_s, C_2, C_{2h}
Rómbico	C_{2v}, D_2, D_{2h}
Tetragonal	S_4, D_{2d}, C_4, C_{4h}, C_{4v}, D_4, D_{4h}
Romboédrico	C_3, S_6, C_{3v}, D_3, D_{3d}

* Los cristales de las clases romboédricas con una red hexagonal de Bravais se suelen atribuir al sistema romboédrico.

www.FreeLibros.me

Hexagonal	C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h}, C_{6v}, D_6, D_{6h}
Cúbico	T, T_h, T_d, O, O_h

En cada una de las filas de clases aquí representadas, la última es la más simétrica y contiene todos los elementos de simetría del sistema correspondiente. Las clases cuya simetría coincide con la simetría del sistema se califican de *holoédricas*. Las clases que poseen un número de transformaciones de simetría diferentes (de giros y reflexiones, incluida la transformación idéntica), dos veces y cuatro veces menor que la clase holoédrica se llaman clase *hemiédrica* y *tetartoédrica*, respectivamente. Así, en el sistema cúbico la clase O_h es holoédrica, las clases O, T_h, T_c son hemiédricas y la clase T, tetartoédrica.

§ 134. Grupos espaciales

Una vez estudiada la simetría de las redes de Bravais y la simetría de las direcciones en un cristal, podemos pasar finalmente a considerar la verdadera simetría completa de las redes cristalinas. Esta simetría se puede calificar de microscópica para diferenciarla de la simetría macroscópica de los cristales considerada en el párrafo que precede. La simetria microscópica determina aquellas propiedades del cristal que dependen de la disposición de los átomos en la red (una propiedad de este tipo es, por ejemplo, la dispersión de los rayos X por un cristal).

El conjunto de estos elementos de simetría (real) de una red cristalográfica se llama su *grupo espacial*. Una red siempre posee una determinada simetría de translación y, además, puede tener ejes simples y helicoidales de simetría, eje de giro reflejado y planos de simetría simples y de deslizamiento reflejado. En lo que concierne a la simetría de translación de la red, esta simetría viene completamente determinada por su red de Bravais, ya que, por su propia definición, la red cristalina no puede tener ningún período de translación salvo los períodos de su red de Bravais. Por lo tanto, para definir el grupo espacial de un cristal basta, además de indicar su red de Bravais, dar los elementos de simetría ligados con los giros y reflexiones. Hay que dar también, claro está, la posición relativa mutua de estos planos y ejes de simetría. Además, no hay que perder de vista que la simetría de translación de una red cristalina conduce a que si una red posee un cierto eje o plano de simetría, se tiene una infinidad de tales ejes o tales planos paralelos entre sí, ejes y planos que se superponen en los desplazamientos paralelos asociados con los períodos de translación de la red. Finalmente, además de estos ejes (o de estos planos) de simetría, separados unos de otros por los períodos de la red, la existencia simultánea de la simetría de translación y la de ejes (planos) de simetría conduce a que aparezcan otros ejes (planos) que no se pueden hacer coincidir con los primeros mediante desplazamientos paralelos correspondientes a un período, cualquiera que éste sea. Por ejemplo, la existencia de un plano de simetría conduce a que aparezcan, no sólo planos paralelos al mismo situados a distancias de un período uno de otro,

www.FreeLibros.me

sino también planos de simetría que dividen estos períodos por la mitad. En efecto, es fácil comprobar que la reflexión en un cierto plano seguida de una translación a una distancia d en una dirección perpendicular al plano es equivalente a una simple reflexión en un plano paralelo al primero y que se encuentra a una distancia $d/2$ del mismo.

Todos los posibles grupos espaciales se distribuyen entre las clases cristalográficas. Así, cada grupo espacial pertenece a aquella clase en la que el conjunto de ejes y planos de simetría es el mismo que en el grupo espacial, si en este último no se hace diferencia entre los ejes simples y helicoidales y entre los planos simples y de deslizamiento. En total resultan posibles 230 grupos espaciales distintos. El primero en descubrirlos fue E. S. FEDOROV (1895). Los grupos espaciales se distribuyen en clases de la siguiente manera (tabla 1):

Tabla 1

clase	número de grupos	clase	número de grupos	clase	número de grupos	clase	número de grupos
C_1	1	S_4	2	S_6	2	C_{6v}	4
C_i	1	C_4	6	C_{3v}	6	D_6	6
C_s	4	C_{4h}	6	D_3	7	D_{6h}	4
C_2	3	D_{2d}	12	D_{3d}	6	T	5
C_{2h}	6	C_{4v}	12	C_{3h}	1	T_h	7
C_{2v}	22	D_4	10	C_6	6	T_d	6
D_2	9	D_{4h}	20	C_{6h}	2	O	8
D_{2h}	28	C_3	4	D_{3h}	4	O_h	10

No nos detendremos a presentar aquí una lista de los elementos de simetría de todos los grupos espaciales, lo que sería muy pesado. Su relación puede hallarse en los manuales especiales de cristalografía *.

§ 135. **Red recíproca**

Todas las magnitudes físicas que caracterizan las propiedades de una red cristalina poseen la misma periodicidad que la propia red. Tales magnitudes son, por ejemplo, el campo electromagnético creado en la red por los átomos que la constituyen, la densidad de carga determinada por los electrones de estos átomos, la probabilidad de hallar los átomos en uno u otro punto de la red, etc.

* Una descripción completa de los grupos espaciales se puede hallar, por ejemplo, en el libro de G. IA. LIUBARSKII *Teoriia grupp i ee primeneniia v fizike (Teoría de grupos y sus aplicaciones a la física)*, apéndice IV, Fizmatgiz, 1958, o bien en las *International tables for the determination of crystal structure*, 1935. En éstas se dan también, para cada grupo espacial, todos los puntos equivalentes.

www.FreeLibros.me

Sea U una cualquiera de estas magnitudes. U es función de las coordenadas x, y, z de un punto del cristal o, como convendremos en escribir, de su vector posición $\mathbf{r}$. La función $U(\mathbf{r})$ debe ser periódica, con los mismos períodos que posee la misma red. Esto significa que debe tenerse

$$U(\mathbf{r}+n_1\mathbf{a}_1+n_2\mathbf{a}_2+n_3\mathbf{a}_3) = U(\mathbf{r}) \tag{135.1}$$

para valores enteros cualesquiera n_1, n_2, n_3 ($\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ son períodos fundamentales de la red).

Desarrollemos la función periódica $U(\mathbf{r})$ en serie triple de Fourier. Este desarrollo se puede escribir en la forma

$$U = \sum_{\mathbf{b}} U_{\mathbf{b}} e^{2\pi i \mathbf{b}\cdot\mathbf{r}} \tag{135.2}$$

donde la suma se extiende a todos los valores posibles del vector $\mathbf{b}$. Estos valores posibles $\mathbf{b}$ vienen determinados por la condición de que la función U, representada en forma de serie (135.2), satisfaga la condición de periodicidad (135.1). Esto significa que todos los factores exponenciales no deben variar al substituir $\mathbf{r}$ por $\mathbf{r}+\mathbf{a}$, donde $\mathbf{a}$ es uno cualquiera de los períodos de la red. Para esto es necesario que el producto escalar $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$ sea siempre un número entero. Eligiendo para $\mathbf{a}$ sucesivamente los períodos fundamentales $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, debemos tener, por consiguiente,

$$\mathbf{a}_1.\mathbf{b} = p_1, \qquad \mathbf{a}_2.\mathbf{b} = p_2, \qquad \mathbf{a}_3.\mathbf{b} = p_3$$

donde p_1, p_2, p_3 son números enteros positivos o negativos (incluyendo el cero). La solución de estas tres ecuaciones tiene la forma

$$\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1+p_2\mathbf{b}_2+p_3\mathbf{b}_3 \tag{135.3}$$

donde los vectores $\mathbf{b}_i$ se determinan en función de los $\mathbf{a}_i$ mediante las relaciones

$$\mathbf{b}_1 = \frac{1}{v}(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3), \qquad \mathbf{b}_2 = \frac{1}{v}(\mathbf{a}_3\times\mathbf{a}_1), \qquad \mathbf{b}_3 = \frac{1}{v}(\mathbf{a}_1\times\mathbf{a}_2), \tag{135.4}$$
$$v = \mathbf{a}_1\cdot(\mathbf{a}_2\times\mathbf{a}_3).$$

De esta manera, hemos determinado los posibles valores del vector $\mathbf{b}$. La suma en (135.2) se extiende a todos los valores enteros p_1, p_2, p_3.

Geométricamente, el producto $v = \mathbf{a}_1\cdot(\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)$ representa, como es sabido, el

www.FreeLibros.me

volumen del paralelepípedo construído con los vectores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$, es decir, el volumen de una celda elemental; en cambio, los productos $\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2$, etc., representan las áreas de las tres caras de esta celda. Los vectores $\mathbf{b}_i$ tienen, por lo tanto, la dimensión inversa de una longitud y sus valores absolutos son iguales a los recíprocos de las alturas del paralelepípedo construido con los vectores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$.

De (135.4) resulta que entre $\mathbf{b}_i$ y $\mathbf{a}_i$ se tienen las relaciones

$$\mathbf{a}_i . \mathbf{b}_k = \begin{cases} 0 & si \quad i \neq k, \\ 1 & si \quad i = k \end{cases} \tag{135.5}$$

Esto significa que el vector $\mathbf{b}_1$ es perpendicular a los vectores $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ y análogamente para $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$.

Una vez determinados los vectores $\mathbf{b}_i$, podemos construir formalmente una red con los períodos fundamentales $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$. La red así construida se llama *red recíproca*, y los vectores $\mathbf{b}_1$, $\mathbf{b}_2$, $\mathbf{b}_3$ se llaman períodos (fundamentales) de la red recíproca.

Es evidente que una celda de la red recíproca de una red triclínica de Bravais es también un paralelepípedo arbitrario. Análogamente, las redes recíprocas de las redes de Bravais simples de los otros sistemas son también redes simples del mismo sistema; por ejemplo, la red recíproca de una red de Bravais cúbica simple tiene también una celda cúbica simple. Además, es fácil comprobar mediante una sencilla construcción que la red recíproca de una red de Bravais de caras centradas (rómbica, tetragonal y cúbica) es una red centrada del mismo sistema. Recíprocamente, las redes de Bravais centradas poseen una red recíproca con celdas de caras centradas. Finalmente, en las redes con bases centradas las redes recíprocas tienen también celdas con bases centradas.

Calculemos el « volumen » de una celda elemental de la red recíproca. Este volumen es igual a

$$v' = \mathbf{b}_1 . (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3)$$

Substituyendo aquí las expresiones (135.4), encontraremos:

$$v' = \frac{1}{v^3} [\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] . [[\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] \times [\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2]] = \frac{1}{v^3} ([\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3] . \mathbf{a}_1) . ([\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1] . \mathbf{a}_2),$$

o finalmente:

$$v' = \frac{1}{v} \tag{135.6}$$

www.FreeLibros.me

Así, pues, el volumen de una celda elemental de la red recíproca es igual al valor recíproco del volumen de una celda elemental de la red directa.

Como es sabido, una ecuación de la forma

$$\mathbf{b}.\mathbf{r} = \text{const}$$

en la que $\mathbf{b}$ es un vector constante, representa un plano perpendicular al vector $\mathbf{b}$ y que se encuentra a la distancia const/b del origen de coordenadas. Elijamos para éste uno cualquiera de los nudos de la red de Bravais y sea $\mathbf{b} = p_1\mathbf{b}_1 + p_2\mathbf{b}_2 + p_3\mathbf{b}_3$ un vector cualquiera de la red recíproca (p_1, p_2, p_3 son números enteros). Escribiendo también $\mathbf{r}$ en la forma $\mathbf{r} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, obtenemos la ecuación del plano en la forma

$$\mathbf{b}.\mathbf{r} = n_1p_1 + n_2p_2 + n_3p_3 \equiv m. \qquad (135.7)$$

donde m es una constante dada. Para que esta ecuación represente un plano al que pertenezcan una infinidad de nudos de la red de Bravais (tales planos se llaman *planos cristalinos*) es necesario que quede satisfecha por un conjunto de números enteros n_1, n_2, n_3. Para ello, evidentemente, la constante m debe también ser un número entero. Para valores p_1, p_2, p_3 dados y para una constante m que tome diferentes valores enteros, la ecuación (135.7) determina, por lo tanto, una infinidad de planos cristalinos que son todos paralelos entre sí. A cada vector de la red recíproca corresponde una familia de planos cristalinos paralelos determinada de esta manera.

Los números p_1, p_2,, p_3 en (135.7) pueden considerarse siempre como primos entre sí, es decir, sin ningún divisor común, salvo la unidad. Si existiera un tal divisor, se podría dividir por él ambos miembros de la igualdad, con lo que se obtendría una igualdad del mismo tipo. Los números p_1, p_2, p_3 se llaman *índices de Miller* de la familia dada de planos cristalinos y se designan por (p_1, p_2, p_3).

El plano (135.7) corta a los ejes de coordenadas (elegidos a lo largo de los períodos fundamentales $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$) en los puntos ma_1/p_1, ma_2/p_2, ma_3/p_3. La razón de las longitudes de los segmentos (medidos, respectivamente, en unidades a_1, a_2, a_3) determinados por el plano sobre los ejes de coordenadas es $1/p_1 : 1/p_2 : 1/p_3$, es decir, estas longitudes son inversamente proporcionales a los índices de Miller. Así, los índices de Miller de los planos paralelos a los planos de coordenadas (es decir, de los planos que determinan sobre los ejes segmentos que están en la relación $\infty : \infty : 1$), son iguales a (100), (010), (001) — en correspondencia con los tres planos de coordenadas. Los planos paralelos a un plano diagonal del paralelepípedo fundamental de la red tienen los índices (111), etc.

Es fácil determinar la distancia entre dos planos consecutivos de una misma familia. La distancia del plano (135.7) al origen de coordenadas es m/b, donde b es la « longitud » del vector dado de la red recíproca. Para el plano siguiente, esta

www.FreeLibros.me

distancia es $(m+1)/b$. La distancia d entre estos dos planos es, en cambio, $m+1/b$ — $-m/b$, es decir,

$$d = \frac{1}{b}. \tag{135.8}$$

Ésta es igual al valor recíproco de la longitud del vector **b**.

§ 136. Representaciones irreducibles de los grupos espaciales

Las aplicaciones físicas de la teoría de la simetría están ligadas de ordinario con el empleo del formalismo matemático de las llamadas *representaciones de los grupos* *. En particular, encontraremos tales aplicaciones en el capítulo que sigue. Dado que en este caso se tratará de la simetría de los cristales, es necesario considerar previamente la cuestión de la clasificación y del método de construir las representaciones irreducibles de los grupos espaciales.

Cada grupo espacial contiene el subgrupo de las translaciones formado por la infinidad de todos los desplazamientos paralelos posibles que permiten superponer la red cristalográfica sobre sí misma (este subgrupo representa también, desde el punto de vista matemático, lo que se llama red de Bravais del cristal). El grupo espacial total se obtiene a partir de este subgrupo añadiéndole n elementos, que contienen giros y reflexiones, donde n es el número de transformaciones de simetría de la correspondiente clase cristalográfica; estos elementos los llamaremos *rotacionales*. Todo elemento del grupo espacial se puede representar como producto de un elemento de la simetría de translación por un elemento « rotacional ».

Si el grupo espacial no contiene ni ejes helicoidales ni planos de deslizamiento esenciales, se pueden elegir en calidad de los n elementos rotacionales simplemente las n transformaciones de simetría — giros y reflexiones de la clase cristalográfica; en este caso, estos elementos constituyen también de suyo un subgrupo del grupo espacial. En cambio, en el caso contrario, los elementos rotacionales son giros y reflexiones con un desplazamiento simultáneo de amplitud igual a una determinada fracción de uno de los períodos fundamentales de la red. En tales grupos espaciales los elementos de simetría rotacionales « se encadenan » con los de translación y su conjunto no forma de por sí un subgrupo; por ejemplo, una doble reflexión en un plano de deslizamiento no es la transformación idéntica, sino la translación correspondiente a uno de los períodos fundamentales de la red.

Toda representación irreducible de un grupo espacial se puede realizar por un conjunto de funciones de la forma **

* Suponemos que de la teoría de grupos el lector conoce lo que contiene, por ejemplo, el capítulo 12 de la *Mecánica cuántica*.

** Los razonamientos que se exponen a continuación se deben a F. Seitz, 1936.

www.FreeLibros.me

$$\phi_{k\alpha} = u_{k\alpha}\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \tag{136.1}$$

donde los $\mathbf{k}$ son vectores constantes, $u_{k\alpha}$ son funciones periódicas (con los períodos de la red); el índice $\alpha = 1, 2, \ldots$ numera las funciones con iguales vectores $\mathbf{k}$.

Como resultado de un desplazamiento paralelo, es decir, de una transformación de la forma $\mathbf{r} \to \mathbf{r}+\mathbf{a}$ (donde $\mathbf{a}$ es un período cualquiera de la red), las funciones (136.1) quedan multiplicadas por las constantes $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$. Con otras palabras, en la representación que proporcionan las funciones (136.1) las matrices de translación son diagonales. Es evidente que dos vectores $\mathbf{k}$ que difieren en $2\pi\mathbf{b}$ (donde $\mathbf{b}$ es un período cualquiera de la red recíproca) conducen a una misma ley de transformación de las funciones $\phi_{k\alpha}$ en las translaciones: dado que $\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}$ es un número entero, se tiene $e^{2\pi i\mathbf{a}\cdot\mathbf{b}} = 1$. Calificaremos a tales vectores $\mathbf{k}$ de *equivalentes*. Si consideramos los vectores $\mathbf{k}/2\pi$ que tienen por origen un vértice de una celda de la red recíproca y por extremo sus diferentes puntos, todos los vectores no equivalentes se agotan en una celda elemental.

En cambio, al aplicar un elemento rotacional de simetría, la función $\phi_{k\alpha}$ se transforma en una combinación lineal de funciones $\phi_{k'\alpha}$ con diferentes valores α y con un vector $\mathbf{k}'$ que se obtiene a partir de $\mathbf{k}$ mediante el giro o la reflexión correspondiente aplicado a la red recíproca *. El conjunto de todos los vectores $\mathbf{k}$ (no equivalentes) que se obtienen unos de otros por aplicación de todos los n elementos rotacionales del grupo se llama *estrella* del vector $\mathbf{k}$. En el caso general de un vector $\mathbf{k}$ arbitrario, su estrella contiene n vectores. Entre las funciones $\phi_{k\alpha}$ de la base de una representación irreducible deben figurar en todo caso funciones con todos los vectores de la estrella de $\mathbf{k}$; es claro que, dado que las funciones con vectores $\mathbf{k}$ no equivalentes quedan multiplicadas en las translaciones por factores diferentes, es imposible disminuir el número de las funciones que se transforman entre sí mediante una elección adecuada de combinaciones lineales, cualquiera que sea esta elección.

Para determinados valores de $\mathbf{k}$ el número de vectores de su estrella puede resultar ser menor que n, ya que puede ocurrir que algunos de los elementos de simetría rotacionales no cambien $\mathbf{k}$ o lo transformen en un vector equivalente. Así, si el vector $\mathbf{k}$ está dirigido a lo largo de un eje de simetría, dicho vector no cambia en las rotaciones en torno de este eje; un vector de la forma $\mathbf{k} = \pi\mathbf{b}_i$, donde $\mathbf{b}_i$ es uno de los períodos fundamentales de la red recíproca, se transforma en la inversión en un vector equivalente $-\pi\mathbf{b}_i = \pi\mathbf{b}_i - 2\pi\mathbf{b}_i$.

El conjunto de los elementos rotacionales de simetría (considerados todos como simples) que pertenecen al grupo espacial considerado y que no alteran el vector $\mathbf{k}$ (o que lo transforman en otro equivalente), lo llamaremos grupo de *simetría propia* del vector $\mathbf{k}$ o simplemente grupo $\mathbf{k}$; constituye uno de los grupos puntuales ordinarios de simetría.

Consideremos primero el caso más sencillo, aquél en que el grupo espacial carece

* Para la transformación del vector $\mathbf{k}$ en la red recíproca, todos los ejes y planos de simetría deben considerarse, claro está, como simples.

www.FreeLibros.me

de ejes helicoidales o de planos de deslizamiento. Las funciones de base de una representación irreducible de dicho grupo pueden representarse en forma de productos

$$\phi_{k\alpha} = u_\alpha \psi_{\mathbf{k}}, \tag{136.2}$$

donde las u_α son funciones periódicas y $\psi_{\mathbf{k}}$ son combinaciones lineales de expresiones $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ (con vectores $\mathbf{k}$ equivalentes) invariantes respecto de las transformaciones del grupo de simetría propia del vector $\mathbf{k}$; el vector $\mathbf{k}$ en (136.2) toma todos los valores de su estrella. Las funciones periódicas u_α no cambian en las translaciones; en cambio las funciones $\psi_{\mathbf{k}}$ (y con ellas también las $\phi_{k\alpha}$) quedan multiplicadas por $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$. En los giros y reflexiones que pertenecen al grupo de $\mathbf{k}$, no cambian las funciones $\psi_{\mathbf{k}}$, y las funciones u_α se transforman entre sí. Con otras palabras, las funciones u_α proporcionan una de las representaciones irreducibles del grupo puntual de $\mathbf{k}$ (llamadas, en relación con esto, *representaciones pequeñas*). Finalmente, los elementos rotacionales que no figuran en el grupo de $\mathbf{k}$ transforman entre sí conjuntos de funciones (136.2) con vectores $\mathbf{k}$ no equivalentes. La dimensión de la representación así construida del grupo espacial es igual al producto del número de vectores en la estrella de $\mathbf{k}$ por la dimensión de la representación pequeña.

De esta manera, el problema de hallar todas las representaciones irreducibles de los grupos espaciales (sin ejes helicoidales ni planos de deslizamiento) queda por completo reducido a la clasificación de los vectores $\mathbf{k}$ de acuerdo con su simetría propia y al problema conocido de hallar las representaciones irreducibles de los grupos puntuales finitos.

Pasemos ahora a los grupos espaciales con ejes helicoidales o con planos de deslizamiento. La existencia de tales elementos de simetría sigue careciendo de importancia si el vector $\mathbf{k}$ es tal que en todas las transformaciones de su grupo no cambia (es decir, no se transforma en otro equivalente) *. En tal caso, las correspondientes transformaciones irreducibles se realizan como antes por funciones de la forma (136.2), en las que u_α forman la base de una representación del grupo puntual del vector $\mathbf{k}$. La única diferencia con relación al caso anterior consistirá en que en las transformaciones rotacionales las funciones $\psi_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ en (136.2) no permanecerán invariables, sino que vendrán multiplicadas por $e^{i\mathbf{k}\cdot\boldsymbol{\tau}}$, donde $\boldsymbol{\tau}$ es aquella fracción de período de la red que corresponde al desplazamiento en el eje helicoidal o en el plano de deslizamiento.

Para todos los demás valores de $\mathbf{k}$ las funciones de la forma (136.2) dejan de ser aplicables. En una transformación rotacional, ligada con una translación simultánea $\boldsymbol{\tau}$, las funciones $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ con valores de $\mathbf{k}$ equivalentes, pero, con todo, distintos, quedan multiplicadas por factores diferentes (dado que $\mathbf{b}\cdot\boldsymbol{\tau}$ no es un número entero); por ello, sus combinaciones lineales $\psi_{\mathbf{k}}$ no se transformarán entre sí.

En tales casos, resulta ya imposible considerar por separado los elementos rota-

* Esto vale siempre, en particular, para el vector $\mathbf{k} = 0$ y para un vector genérico, para el que el único elemento de su grupo es la transformación idéntica.

www.FreeLibros.me

cionales y los de translación. Sin embargo, de entre las infinitas translaciones basta considerar tan sólo un número finito. Llamemos « grupo ampliado del vector **k** » el grupo constituido por las correspondientes transformaciones rotacionales (junto con las translaciones ligadas con ellas correspondientes a las fracciones de períodos $\boldsymbol{\tau}$) y todas aquellas translaciones para las que $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}/2\pi$ no es un número entero; en cambio, las translaciones para las que $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}/2\pi$ es un número entero se consideran aquí como transformaciones idénticas. Las funciones $\phi_{\mathbf{k}\alpha}$ que son base de las representaciones irreducibles del grupo finito así formado, junto con las correspondientes funciones $\phi_{\mathbf{k}'\alpha}$ de los otros vectores de la estrella dada de **k**, proporcionan representaciones irreducibles del grupo espacial. La dimensión de estas representaciones es igual al producto de la dimensión de la representación del grupo ampliado del vector **k** por el número de vectores de la estrella.

Veamos en un ejemplo concreto cómo se aplica este método.

Para caracterizar de una manera clara los elementos del grupo espacial conviene designarlos por símbolos $(P/\mathbf{t})$, donde P es un giro o una reflexión cualquiera y **t** el vector de la translación simultánea; al aplicarlo al vector posición de un punto cualquiera, se tiene $(P/\mathbf{t})\mathbf{r} = P\mathbf{r}+\mathbf{t}$. La multiplicación de elementos se efectúa de acuerdo con la regla evidente:

$$(P' \mid \mathbf{t}')\,(P \mid \mathbf{t}) = (P'P \mid P'\mathbf{t}+\mathbf{t}').$$

En particular, el elemento inverso del elemento $(P/\mathbf{t})$ es

$$(P \mid \mathbf{t})^{-1} = (P^{-1} \mid -P^{-1}\,\mathbf{t}).$$

Consideremos el grupo espacial (el grupo $\boldsymbol{D}_{2h}^{2}$) correspondiente a la red de Bravais rómbica simple y que contiene los siguientes elementos rotacionales:

$$(1 \mid 0),\ (C_2^x \mid 0),\ (C_2^y \mid 0),\ (C_2^z \mid 0),\ (I \mid \boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_x \mid \boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_y \mid \boldsymbol{\tau}),\ (\sigma_z \mid \boldsymbol{\tau}),$$

donde los ejes x, y, z están dirigidos a lo largo de tres períodos fundamentales de la red y $\boldsymbol{\tau} = {}^1/_2(\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2+\mathbf{a}_3)$ (los ejes de simetría C_2 son simples y los planos σ perpendiculares a ellos son planos de deslizamiento).

Tomemos, por ejemplo, el vector

$$\frac{\mathbf{k}}{2\pi} = \left(\frac{1}{2},\ 0,\ 0\right);$$

los tres número entre paréntesis dan los valores de las componentes del vector res-

www.FreeLibros.me

pecto de los ejes x, y, z medidas tomando como unidades las longitudes de las aristas ($b_i = 1/a_i$) de la celda de la red recíproca. Su simetría propia contiene todos los ejes y planos del grupo puntual $\boldsymbol{D}_{2h}$, de modo que este vector por sí mismo constituye la estrella. La única translación (prescindiendo de sus múltiplos) para las que $\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}/2\pi$ no es un número entero es la translación $(1/\mathbf{a}_1)$. Como resultado obtenemos un grupo de 16 elementos distribuidos en 10 clases, conforme se indica en la fila superior de la tabla 2 (los elementos rotacionales se han designando, para abreviar, simplemente por C_2, σ, I, y la translación $(1/\mathbf{a}_1)$ por a_1). Es fácil comprobar que los elementos C_2^y y $a_1C_2^y$ son conjugados (es decir, que pertenecen a una misma clase) de la siguiente manera *. Tenemos:

$$(I\,|\,\boldsymbol{\tau})^{-1}\,(C_2^y\,|\,0)\,(I\,|\,\boldsymbol{\tau}) = (I\,|-\boldsymbol{\tau})\,(C_2^y\,|\,0)\,(I\,|\,\boldsymbol{\tau}) = \\ = (I\,|-\boldsymbol{\tau})\,(C_2^y I\,|\,C_2^y\boldsymbol{\tau}) = (C_2^y\,|-\boldsymbol{\tau}+C_2^y\boldsymbol{\tau}).$$

Pero

$$C_2^y\boldsymbol{\tau} = \frac{1}{2}(-\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_2-\mathbf{a}_3), \qquad -\boldsymbol{\tau}+C_2^y\boldsymbol{\tau} = -\mathbf{a}_1-\mathbf{a}_3 = \mathbf{a}_1-(2\mathbf{a}_1+\mathbf{a}_3),$$

y dado que las translaciones definidas por $\mathbf{a}_3$ y por $2\mathbf{a}_1$ deben considerarse como la transformación idéntica, será

$$(I\,|\,\boldsymbol{\tau})^{-1}\,(C_2^y\,|\,0)\,(I\,|\,\boldsymbol{\tau}) = (C_2^y\,|\,\mathbf{a}_1).$$

De acuerdo con el número de elementos y el número de clases en el grupo, encontramos que éste tiene ocho representaciones irreducibles de una dimensión y dos de dos dimensiones ($8\cdot 1^2+2.2^2 = 16$). Todas las representaciones unidimensionales se obtienen a partir de las representaciones del grupo puntual $\boldsymbol{D}_{2h}$, atribuyendo a

Tabla 2

	1	a_1	C_2^x	$a_1C_2^x$	C_2^y $a_1C_2^y$	C_2^z $a_1C_2^z$	I a_1I	σ_x $a_1\sigma_x$	σ_y $a_1\sigma_y$	σ_z $a_1\sigma_z$
Γ_1	2	−2	2	−2	0	0	0	0	0	0
Γ_2	2	−2	−2	2	0	0	0	0	0	0

* Recordemos que dos elementos A y B se califican de conjugados si $A = C^{-1}BC$, donde C es también elemento del grupo.

www.FreeLibros.me

la translación a_1 el carácter $\chi(a_1) = 1$. Sin embargo, estas representaciones aparecen aquí como « parásitas » y deben rechazarse. No corresponden al problema planteado: sus funciones de base son invariantes respecto de todas las translaciones, mientras que las funciones $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ con el vector $\mathbf{k}$ dado no son, evidentemente, invariantes respecto de la translación a_1. De esta manera quedan en total dos representaciones irreducibles, cuyos caracteres se indican en la tabla 2 * . Las funciones de base de estas representaciones se pueden elegir de la forma

$$\Gamma_1\colon \cos \pi x,\ \operatorname{sen} \pi x; \quad \Gamma_2\colon \cos \pi x \cos 2\pi y,\ \operatorname{sen} \pi x \cos 2\pi y.$$

Consideremos finalmente las representaciones que corresponden a la estrella de los dos vectores

$$(1/2,\ 0,\ \varkappa),\ (1/2,\ 0, -\varkappa)$$

con la simetría propia C_{2v} (el eje C_2 a lo largo del eje z); $\varkappa$ es aquí un número arbitrario entre 0 y 1 (salvo $^1/_2$). El grupo ampliado de $\mathbf{k}$ contiene 8 elementos distribuidos en 5 clases (tabla 3). (La dependencia de las funciones de base de las representaciones de este grupo con relación a la coordenada z se reduce al factor común $e^{i\varkappa z}$ o $e^{-i\varkappa z}$, que es invariante respecto de todas las transformaciones del grupo; por ello no hay necesidad de ampliar el grupo con las translaciones a lo largo del eje z). Se tienen cuatro representaciones unidimensionales y una de dos dimensiones irreducibles de este grupo ** . Las representaciones unidimensionales deben rechazarse por las mismas razones que en el caso anterior, de modo que queda solamente una representación cuyos caracteres se dan en la tabla 3. Sus funciones de base se pueden elegir de la forma

$$e^{\pm i\varkappa z} \cos \pi x, \quad e^{\pm i\varkappa z} \sin \pi x$$

con el símbolo + en el exponente para el vector $(^1/_2, 0, \varkappa)$ y el signo — para el vector

Tabla 3

1	a_1	C_2^z $a_1C_2^z$	σ_x $a_1\sigma_x$	σ_y $a_1\sigma_y$
2	-2	0	0	0

$(^1/_2, 0, -\varkappa)$; la representación irreducible total de todo el grupo espacial es de cuatro dimensiones y se realiza mediante el conjunto de estas cuatro funciones.

* El grupo considerado es isomorfo con el grupo puntual « doble » $\boldsymbol{D}'_{2h}$; véase *Mecánica cuántica*, § 99.
** Este grupo es isomorfo al grupo puntual « doble » $\boldsymbol{D}'_2$.

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 14

CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDA ESPECIE

§ 137. Cambios de fase de segunda especie

En el § 83 se señaló ya que una transición entre fases de diferente simetría (un cristal y un líquido, distintas modificaciones cristalinas) no puede ocurrir de manera continua, como sí es posible para un líquido y para un gas. En cada estado el cuerpo posee o una u otra simetría, y por ello siempre se puede indicar a cuál de las dos fases pertenece.

La transición entre diferentes modificaciones cristalinas ocurre de ordinario mediante un cambio de fase en el que tiene lugar una reestructuración discontinua de la red cristalina y el estado del cuerpo experimenta un salto. Sin embargo, junto con estas transiciones discontinuas es también posible otro tipo de transiciones que suponen un cambio de simetría.

Para poner de manifiesto la naturaleza de estas transiciones consideremos un ejemplo concreto. A altas temperaturas, el $BaTiO_3$ tiene una red cúbica cuya celda es la representada en la figura 61 (los átomos Ba en los vértices, los átomos O en los centros de las caras y los átomos Ti en los centros de las celdas). Al disminuir la temperatura, para un cierto valor determinado de ésta los átomos Ti y O comienzan a desplazarse respecto de los átomos Ba en la dirección de una de las aristas del cubo. Es claro que no bien se inicia este desplazamiento la simetría de la red cambia inmediatamente pasando de la simetría cúbica a la tetragonal.

Este ejemplo se caracteriza por el hecho de que no se produce ningún salto en la variación del estado del cuerpo. La disposición de los átomos en el cristal * cambia de manera continua. Sin embargo, es suficiente un desplazamiento de los átomos, por pequeño que sea, a partir de su distribución simétrica inicial, para que la simetría de la red cambie bruscamente. El paso de una modificación cristalina a otra realizada de esta manera se llama *cambio de fase de segunda especie* para

* Para simplificar los razonamientos, convendremos en hablar de la distribución de los átomos y de la simetría de esta distribución como si los átomos estuvieran inmóviles. En realidad, deberíamos hablar de la distribución de probabilidades de las diferentes posiciones de los átomos en el espacio y de la simetría de esta distribución.

www.FreeLibros.me

diferenciarlo de los cambios de fase ordinarios, que en tal caso se llaman *cambios de primera especie* *.

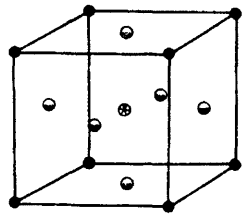


FIG. 61

Así, pues, un cambio de fase de segunda especie es continuo en el sentido de que el estado del cuerpo cambia de manera continua. Hay que subrayar, sin embargo, que la simetría en el punto de transición cambia, claro está, de modo discontinuo y en cada momento se puede indicar a cual de las dos fases pertenece el cuerpo. Pero mientras que en un punto de cambio de fase de primera especie los cuerpos se encuentran en equilibrio en dos estados distintos, en un punto de transición de segunda especie coinciden los estados de ambas fases.

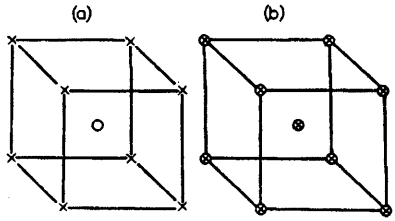
Junto con los casos en los que la variación de la simetría del cuerpo se produce por desplazamiento de los átomos (como en el ejemplo presentado más arriba), la variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie puede estar vinculada con el cambio de ordenación del cristal. Conforme se indicó ya en el § 61, el concepto de ordenación aparece si el número de nudos de la red en los que se pueden encontrar los átomos de una cierta especie es mayor que el número de estos átomos. Los nudos en los que se encuentran los átomos de la especie dada en un cristal completamente ordenado los calificaremos de « propios » en contraposición a los « extraños », a los que algunos de los átomos pasan en la « desordenación » del cristal. En muchos casos que nos interesarán en relación con el problema de las transiciones de segunda especie, los nudos « propios » y « extraños » son completamente semejantes desde el punto de vista geométrico y difieren tan sólo en que son diferentes las probabilidades de encontrar en ellos los átomos de la especie dada **. Si ahora estas probabilidades, las correspondientes a los puestos « propios » y « extraños », llegan a ser comparables (con lo que, claro está, ni una ni otra serán iguales a la unidad) todos estos nudos pasarán a ser equivalentes y, por lo tanto, aparecerán nuevos elementos de simetría, es decir, crecerá la simetría de la red. Tales cristales se calificarán de *desordenados*.

* Los cambios de fase de segunda especie se llaman también *puntos de Curie* o *puntos λ*.

** Obsérvese que, en este caso, podemos siempre considerar que la probabilidad de encontrar un átomo en su « propio » nudo es mayor que la de encontrarlo en otro « extraño » simplemente por el hecho de que, en el caso contrario, podríamos llamar extraños a los nudos propios y recíprocamente.

www.FreeLibros.me

Aclaremos lo dicho con un ejemplo. La aleación CuZn completamente ordenada tiene una red cúbica con los átomos Zn situados, digamos, en los vértices y los átomos Cu en los centros de las celdas cúbicas (figura 62, *a*; la red de Bravais es cúbica simple). En la « desordenación » (debida al aumento de la temperatura) los átomos Cu y Zn cambian de sitio, es decir, para todos los nudos pasan a ser diferentes de cero las probabilidades de encontrar en ellos átomos de una y otra especie. En tanto las probabilidades de hallar el átomo Cu (o el Zn) en los vértices y en los centros de una celda no sean iguales entre sí (cristal incompletamente ordenado), estos nudos siguen siendo no equivalentes y la simetría de la red es la de antes. Pero no bien estas probabilidades pasan a ser comparables, todos los nudos se transforman en equivalentes y la simetría del cristal crece — aparece un nuevo período de translación (de un vértice al centro de la celda) y el cristal posee una red de Bravais cúbica centrada (fig. 62, *b*).



o Cu × Zn

FIG. 62

En cada caso de ordenación es posible introducir una cierta característica cuantitativa — el *grado de ordenación* η — definiéndola de tal manera que sea igual a cero en una fase desordenada y que en los cristales con un diferente grado de ordenación tenga valores distintos de cero, positivos o negativos. Así, en el ejemplo presentado de la aleación CuZn esta magnitud se puede definir por la igualdad

$$\eta = \frac{w_{Cu} - w_{Zn}}{w_{Cu} + w_{Zn}},$$

donde w_{Cu} y w_{Zn} son las probabilidades de hallar, en un nudo dado, el átomo Cu y el átomo Zn.

Subrayaremos una vez más el hecho esencial de que la simetría de un cristal cambia (crece) tan sólo en el momento en que η se anule exactamente; cualquier otro grado de ordenación, por pequeño que sea, pero diferente de cero, conduce ya a la misma simetría que poseía el cristal completamente ordenado.

www.FreeLibros.me

Si, al aumentar la temperatura, el grado de ordenación se anula bruscamente a partir de un cierto valor finito no nulo, la transición del cristal ordenado al desordenado será un cambio de fase de primera especie. Pero si el grado de ordenación se anula de manera continua, sin ningún salto, tendremos un cambio de fase de segunda especie *.

Hasta aquí hemos hablado tan sólo de transiciones entre diferentes modificaciones cristalinas. Pero los cambios de fase de segunda especie no tienen por qué estar ligados de manera necesaria con un cambio de simetría de, precisamente, la disposición de los átomos en la red. Mediante una transición de segunda especie puede producirse también la transformación, una en otra, de dos fases que se distinguen entre sí por cualquier propiedad de simetría distinta de aquélla. Tales son los puntos de Curie de las substancias ferromagnéticas (puntos de transición de una ferromagnética en una paramagnética); en este caso nos encontramos ante un cambio de simetría de la distribución de los momentos magnéticos elementales en el cuerpo (más exactamente, con la desaparición de las corrientes **j** en él, véase la nota de la página 494). Cambios de fase de segunda especie lo son también el paso de un metal a un estado superconductor (en ausencia de un campo magnético) y el paso del helio líquido a un estado superfluido. En estos dos casos el estado del cuerpo cambia de manera continua, pero en el punto de transición el cuerpo adquiere de pronto una propiedad cualitativamente nueva.

Dado que los estados de las dos fases en un punto de transición de segunda especie coinciden, es claro que la simetría del cuerpo en el punto mismo de transición debe contener, en cualquier caso, todos los elementos de simetría de una y otra fase. Más adelante se demostrará que, en el propio punto de transición, la simetría coincide con la simetría a un lado de este punto, es decir, con la simetría de una de las fases. De esta manera, el cambio en la simetría de un cuerpo debido a un cambio de fases de segunda especie posee la siguiente propiedad muy importante: comparadas una con otra, la simetría de una de las fases es más alta y la simetría de la otra fase es más baja**. Hay que subrayar que en un cambio de fase de

* En principio, ciertos casos son posibles en los que el que se produzca la ordenación no conduce a que varíe la simetría del cristal. Un cambio de fase de segunda especie es entonces imposible; incluso si la transición del cristal ordenado al desordenado tuviera lugar de manera continua, no se produciría salto ninguno de la capacidad calorífica (véase más abajo; claro está, sí es posible un cambio de fase de primera especie en este mismo caso).

En la literatura se afirma a veces que existe una relación entre los cambios de fase de segunda especie y la aparición en el cristal de moléculas (o de radicales) en rotación. Este punto de vista es erróneo, ya que en un punto de transición de segunda especie el estado del cuerpo debe cambiar de manera continua y, por ello, no puede aparecer ninguna variación brusca en el carácter del movimiento. Si se trata de un cambio de fase ligado con las rotaciones de las moléculas en el cristal, la diferencia entre ambas fases debe consistir en que en la fase más simétrica las probabilidades de las diferentes orientaciones de las moléculas son iguales, mientras que son diferentes en la menos simétrica.

** Recordaremos que calificamos de más alta, o superior, a la simetría que incluye todos los elementos (giros, reflexiones y períodos de translación) de la otra simetría, más baja o inferior, y, además, otros elementos adicionales.

La condición indicada es necesaria, pero en modo alguno suficiente, para que sea posible un cambio de fase de segunda especie; veremos más adelante que los cambios de simetría posibles en una tal transición están sometidos a limitaciones que van todavía más lejos.

www.FreeLibros.me

primera especie la variación de la simetría del cuerpo no está sometida a ninguna limitación y que las simetrías de ambas fases pueden no tener nada en común.

En la inmensa mayoría de todos los casos conocidos de cambios de fase de segunda especie, la fase más simétrica corresponde a las temperaturas más elevadas, y la menos simétrica, a las más bajas. En particular, una transición de segunda especie que lleve del estado ordenado al desordenado tiene lugar siempre con aumento de la temperatura. Esta regla, sin embargo, no es una ley termodinámica y, por lo tanto admite excepciones *.

El hecho de que el estado no experimente un salto en un punto de cambio de fase de segunda especie, conduce a que las funciones termodinámicas del estado del cuerpo (su entropía, energía, volumen, etc.) se conservan continuas al pasar por el punto de transición. Por consiguiente, en particular, un cambio de fase de segunda especie, a diferencia de las transiciones de primera especie, no va acompañado de emisión u absorción de calor. Sin embargo, veremos más adelante que las derivadas de dichas magnitudes termodinámicas (es decir, la capacidad calorífica del cuerpo, el coeficiente de dilatación térmica, la compresibilidad, etc.) experimentan un salto en un punto de transición de segunda especie.

Hay que pensar que, desde el punto de vista matemático, un punto de cambio de fase de segunda especie constituye una cierta singularidad de sus magnitudes termodinámicas, en particular del potencial termodinámico Φ (se desconoce actualmente el carácter de esta singularidad). Para explicar esta circunstancia, recordaremos primero (véase § 83) que un punto de cambio de fase de primera especie no constituye una singularidad: es éste un punto en el que los potenciales termodinámicos de las dos fases $\Phi_1(P, T)$ y $\Phi_2(P, T)$ son iguales entre sí, correspondiendo cada una de las funciones Φ_1 y Φ_2, a uno y otro lado del punto de transición, a un cierto estado de equilibrio del cuerpo (aunque, posiblemente, metaestable). Por el contrario, en un cambio de fase de segunda especie el potencial termodinámico de cada una de las fases, considerado formalmente más allá del punto de transición, no corresponde, en general, a ningún estado de equilibrio, cualquiera que sea, es decir, a ningún mínimo de Φ (veremos en el siguiente párrafo que el potencial termodinámico de la fase más simétrica incluso correspondería a un máximo de Φ al otro lado del punto de transición).

Con este último hecho está ligada la imposibilidad de fenómenos de sobrecalentamiento o subenfriamiento en los cambios de fase de segunda especie (que son posibles en los cambios de fase ordinarios). Ninguna de las fases puede en este caso existir, en modo alguno, más allá del punto de transición (prescindimos, claro, del tiempo de establecimiento de la distribución de equilibrio de los átomos, tiempo que en los cristales sólidos puede resultar ser considerable).

* Tal es, por ejemplo, el llamado *punto inferior de Curie* de la sal de Seignette, por debajo del cual el cristal pertenece al sistema rómbico, mientras que por encima del mismo corresponde al monoclínico.

www.FreeLibros.me

PROBLEMA

Sea c la concentración de los átomos de una de las componentes de una disolución sólida binaria y c_0 la concentración de las posiciones « propias » para estos átomos. Si $c \neq c_0$, el cristal no puede estar completamente ordenado. Suponiendo pequeña la diferencia $c - c_0$ y el cristal ordenado casi por completo, determinar la concentración λ de los átomos en las posiciones « extrañas » expresándola en función del valor λ_0 que tendría (para los valores de P y T dados) cuando $c = c_0$ (WIGNER y SHOTKY, 1930).

Solución. Considerando siempre los átomos de sólo una de las componentes, introduciremos la concentración λ de los átomos en las posiciones extrañas y la concentración λ' en las posiciones propias en las que no se encuentra el propio átomo (las concentraciones se refieren al número total de átomos en el cristal). Es evidente que

$$c - c_0 = \lambda - \lambda'. \tag{1}$$

Consideraremos todo el cristal como una « disolución » de átomos que se encuentran en posiciones extrañas y de nudos en los que no se encuentra el correspondiente átomo, representando el papel de « disolvente » las partículas que se encuentran en sus propias posiciones. El paso de los átomos de posiciones extrañas a las que les son propias se puede entonces considerar como una « reacción química » entre las « substancias disueltas » (con pequeñas concentraciones λ y λ') con formación de « disolvente » (con una concentración $\cong 1$). Aplicando a esta « reacción » la ley de acción de las masas, obtendremos $\lambda\lambda' = K$, donde K depende solamente de P y T. Para $c = c_0$ debe ser $\lambda = \lambda' = \lambda_0$; por lo tanto, $K = \lambda_0^2$, de modo que

$$\lambda\lambda' = \lambda_0^2. \tag{2}$$

De (1) y (2) se deducen las concentraciones buscadas:

$$\lambda = \frac{1}{2}\left[(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}\right],$$

$$\lambda' = \frac{1}{2}\left[-(c - c_0) + \sqrt{(c - c_0)^2 + 4\lambda_0^2}\right].$$

§ 138. **Discontinuidad de la capacidad calorífica** *

Para describir matemáticamente un cambio de fase de segunda especie introduciremos una magnitud η, que determine en qué grado difiere la disposición de los átomos en la fase menos simétrica comparada con su disposición en la fase más simétrica; a esta última corresponde el valor $\eta = 0$, y en la fase menos simétrica η tiene valores diferentes de cero, positivos o negativos. Así, para las transiciones ligadas con un cambio de ordenación del cristal, se puede entender por η el grado de ordenación; en las transiciones ligadas con un desplazamiento de los átomos

* La teoría expuesta en este párrafo y en los que siguen se debe a L. D. LANDAU (1937).

www.FreeLibros.me

(como en el $BaTiO_3$) *, se puede entender por η la magnitud del desplazamiento, etcétera.

Para abreviar, convendremos en llamar en lo que sigue *fase simétrica*, simplemente, a la fase más simétrica, y a la menos simétrica, fase no simétrica.

Cuando se consideran las magnitudes termodinámicas de un cristal para desviaciones dadas respecto del estado simétrico (es decir, para valores dados de η), podemos representar el potencial termodinámico Φ como función de P, T, η. Al hacerlo, claro está, hay que tener presente que en la función $\Phi(P, T, \eta)$ la variable η, en cierto sentido, no es equivalente a las variables P y T; mientras que la presión y la temperatura se pueden dar arbitrariamente, el valor η que realmente se tiene debe determinarse a partir de la condición de equilibrio térmico, es decir, de la condición de que Φ sea mínimo (para los valores dados de P y T).

La continuidad de la variación del estado en un cambio de fase de segunda especie encuentra su expresión matemática en el hecho de que cerca del punto de transición la magnitud η toma valores tan pequeños cuanto se quiera. Al considerar un entorno del punto de transición, desarrollaremos $\Phi(P, T, \eta)$ en serie de potencias de η:

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \ldots, \qquad (138.1)$$

donde los coeficientes α, A, B, C, ..., son funciones de P y T.

Hay que subrayar, sin embargo, que la posibilidad de este desarrollo no es en modo alguno evidente a priori. Además, dado que, conforme ya se indicó, un punto de transición de segunda especie debe ser un punto singular del potencial termodinámico, todo hace esperar que dicho desarrollo no se pueda efectuar hasta términos de orden cualquiera y que los coeficientes del desarrollo tengan singularidades como funciones de P y T. Fijar por completo el carácter de la singularidad del potencial termodinámico en el punto de transición presenta grandes dificultades y es algo que no se ha llevado a cabo todavía. La teoría que se expone a continuación se apoya en la hipótesis de que la existencia de una singularidad no se manifiesta en los términos del desarrollo que se utilizan en ella. Antes de que se haya establecido una teoría completa, es difícil decir cuáles de los resultados así obtenidos pueden exigir una modificación y en qué medida.

Se puede demostrar (véase el párrafo siguiente) que si los estados con $\eta = 0$ y $\eta \neq 0$ difieren en su simetría (como suponemos), el término de primer orden del desarrollo (138.1) se anula idénticamente: $\alpha \equiv 0$. En cuanto al coeficiente $A(P, T)$ del término de segundo orden, es fácil ver que debe anularse en el propio punto de transición. En efecto, al mínimo de Φ debe corresponder el valor $\eta = 0$ en la fase simétrica; para ello, evidentemente, es necesario que sea $A > 0$. Por el contrario, al otro lado del punto de transición, en la fase no simétrica, al estado estable (es

* Para evitar interpretaciones erróneas, haremos observar que en el caso concreto del $BaTiO_3$ el desplazamiento de los átomos experimenta un salto en el punto de transición, salto que, si bien es pequeño, no es nulo, de modo que la transición es, en realidad, de primera especie.

www.FreeLibros.me

decir, al mínimo de Φ) deben corresponder valores de η diferentes de cero; esto es solamente posible para $A < 0$ (en la figura 63 se representa la forma de la función $\Phi(\eta)$ para $A < 0$ y para $A > 0$). Por consiguiente, siendo positivo a un lado del punto de transición y negativo al otro lado, A debe anularse en dicho punto:

$$A_c(P, T) = 0 \tag{138.2}$$

donde el subíndice c caracteriza el punto de transición.

Pero para que incluso el propio punto de transición sea un estado estable, es decir, para que en él Φ como función de η tenga un mínimo (para $\eta = 0$), es necesario que en este punto se anule también el término de tercer orden y que el término de cuarto orden sea positivo:

$$B_c(P, T) = 0, \qquad C_c(P, T) > 0. \tag{138.3}$$

Dado que el coeficiente C es positivo en el punto de transición, positivo será también, claro está, en un entorno del mismo.

Dos casos son posibles. El término de tercer orden puede resultar idénticamente nulo en virtud de las propiedades de simetría del cristal: $B(P, T) \equiv 0$. Entonces, para el punto de transición queda una condición, la $A(P, T) = 0$; esta condición determina P en función de T y recíprocamente. Así, pues, existe (en el plano P, T) toda una línea de puntos de cambio de fase de segunda especie *.

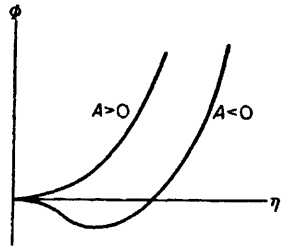


FIG. 63

Pero si B no se anula idénticamente, los puntos de transición vienen determinados por dos ecuaciones: $A(P, T) = 0$, $B(P, T) = 0$. En este caso, por consiguiente, los puntos de cambio continuo de fase son puntos aislados.

El caso más interesante es, claro está, aquél en que se tiene toda una línea de puntos de transición continua. En lo que sigue entenderemos por cambios de fase

* La condición de que en el desarrollo (138.1) falte el término en η^3 es, en realidad, una condición necesaria, pero no, en modo alguno, suficiente, para que sea posible la existencia de cambios de fase de segunda especie — véase la nota de la pág. 537.

www.FreeLibros.me

de segunda especie tan sólo los correspondientes a este caso; pasemos ahora a estudiarlos *.. De esta manera, supondremos que $B(P, T)\equiv 0$, de modo que el desarrollo del potencial termodinámico tiene la forma

$$\Phi(P, T, \eta) = \Phi_0(P, T)+A(P, T)\eta^2+C(P, T)\eta^4+ \dots , \tag{138.4}$$

Aquí es $C > 0$, y en cuanto a A, se tiene $A > 0$ en la fase simétrica y $A < 0$ en la fase no simétrica; los puntos de transición se determinan por la ecuación $A(P, T) = 0$.

Si se considera la transición para un valor dado de la presión, cerca del punto de transición (cuya temperatura designamos por T_c) se puede escribir:

$$A(T) = a(T-T_c), \tag{138.5}$$

donde $a = \left.\dfrac{\partial A}{\partial T}\right|_{T = T_c}$ es una constante. En cuanto al coeficiente $C(T)$, podemos tomarlo igual, simplemente, a la constante $C(T_c)$.

La dependencia de η respecto de la temperatura cerca del punto de transición en la fase no simétrica se determina a partir de la condición de que Φ sea mínimo considerado como función de η. Igualando a cero la derivada $\partial\Phi/\partial\eta$ obtendremos: $\eta(A+2C\eta^2) = 0$, de donde

$$\eta^2 = -\frac{A}{2C} = \frac{a}{2C}(T_c-T) \tag{138.6}$$

(la solución $\eta = 0$ corresponde a la fase simétrica) **.

Determinemos ahora la entropía del cuerpo cerca del punto de transición. Prescindiendo de las potencias superiores de η, de (138.4) se deduce:

$$S = -\frac{\partial\Phi}{\partial T} = S_0-\frac{\partial A}{\partial T}\eta^2$$

donde $S_o = -\partial\Phi_o/\partial T$ (el término con la derivada de η respecto de la temperatura desaparece en virtud de que $\partial\Phi/\partial\eta = 0$). En la fase simétrica es $\eta = 0$ y $S = S_0$; en la no simétrica, en cambio, se tiene $\eta^2 = -A/2C$, de modo que

* Se puede demostrar [véase L. LANDAU, ZhETF, 7, 627 (1937)] que entre un líquido y un sólido (un cristal) es imposible en cualquier caso un cambio de fase de segunda especie debido precisamente a que existe el término de tercer orden en el desarrollo del potencial termodinámico.

** Hay que hacer observar que para $A < 0$ el valor $\eta = 0$ correspondería a un máximo de Φ.

www.FreeLibros.me

$$S = S_0 + \frac{A}{2C}\frac{\partial A}{\partial T} = S_0 + \frac{a^2}{2C}(T - T_c). \tag{138.7}$$

En el propio punto de transición esta expresión se reduce a S_0, de forma que la entropía se conserva continua en dicho punto, como debía ser.

Finalmente, determinemos la capacidad calorífica $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ de las dos fases en el punto de transición. Para la fase no simétrica, tenemos, derivando (138.7):

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_c}{2C} \tag{138.8}$$

Para la fase simétrica, en cambio, es $S = S_0$ y, por consiguiente, $C_p = C_{p0}$. Así, pues, llegamos a la conclusión de que en un punto de cambio de fase de segunda especie la capacidad calorífica experimenta un salto. Dado que $C > 0$, en el punto de transición será $C_p > C_{p0}$, es decir, la capacidad calorífica crece al pasar de la fase simétrica a la no simétrica.

Junto con C_p, experimentan un salto también otras magnitudes: C_v, el coeficiente de dilatación térmica, la compresibilidad, etc. No resulta difícil expresar los saltos de todas estas cantidades unos en función de otros. Partiremos del hecho de que el volumen y la entropía en un punto de transición son continuos, es decir, que sus saltos ΔV y ΔS son iguales a cero:

$$\Delta V = 0, \qquad \Delta S = 0$$

Derivemos estas igualdades respecto de la temperatura a lo largo de la curva de puntos de transición, es decir, considerando la presión como función de la temperatura determinada por esta curva. Esto da:

$$\begin{aligned} \Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T &= 0, \\ \frac{\Delta C_p}{T} - \frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= 0 \end{aligned} \tag{138.9}$$

[ya que $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$]. Estas dos igualdades ligan los saltos en un punto de cambio de fase de segunda especie correspondientes a la capacidad calorífica C_p, al coeficiente de dilatación térmica y a la compresibilidad (W. KEESOM, P. EHRENFEST, 1933).

www.FreeLibros.me

Derivando las igualdades $\Delta S = 0$ y $\Delta P = 0$ (la presión, claro está, no cambia durante la transición) a lo largo de la curva de puntos de transición, pero eligiendo como variables independientes la temperatura y el volumen, se encuentra:

$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0,$$
$$\frac{\Delta C_v}{T} + \frac{dV}{dT}\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0. \tag{138.10}$$

De las igualdades (138.9) y (138.10) se deducen los saltos de las magnitudes C_p, C_v, $(\partial P/\partial T)_V$, $(\partial V/\partial T)_P$, etc., expresados en función del salto de la magnitud $(\partial V/\partial P)_T$:

$$\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{dP}{dT}\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \qquad \Delta C_p = -T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2\Delta\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,$$
$$\Delta\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{dV}{dT}\Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}, \qquad \Delta C_v = T\left(\frac{dV}{dT}\right)^2\Delta\frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}. \tag{138.11}$$

Observemos que los saltos de la capacidad calorífica C_p y de la compresibilidad $(\partial V/\partial P)_T$ tienen el mismo signo, como se ve en las fórmulas obtenidas. En virtud de lo dicho antes acerca del salto de la capacidad calorífica, se sigue de aquí que la compresibilidad disminuye bruscamente al pasar de la fase no simétrica a la simétrica.

La teoría termodinámica que acabamos de exponer resuelve (con las reservas hechas al principio de este párrafo) la cuestión de cuál es el carácter de la variación de las magnitudes termodinámicas en una transición continua entre fases de simetría diferente. Vemos que en este proceso deben experimentar un salto las derivadas primeras de magnitudes como la entropía, el volumen, etc. *.

PROBLEMA

Hallar la relación que existe entre los saltos de la capacidad calorífica y del calor de disolución en una transición de segunda especie en la disolución (I. M. LIFSHITZ, 1950).

* Por esto mismo no tiene objeto considerar transiciones en las que experimentarían un salto tan sólo las derivadas de orden más elevado.

www.FreeLibros.me

Solución. El calor de disolución referido a una molécula de disolvente se determina por

$$q = \frac{\partial W}{\partial n} - w'_0,$$

donde W es la entalpía de la disolución y w'_0 la entalpía por partícula del soluto puro. Dado que w'_0 nada tiene que ver con el cambio de fase en la disolución, para el salto q tenemos:

$$\Delta q = \Delta \frac{\partial W}{\partial n} = \Delta \frac{\partial}{\partial n}\left(\Phi - T \frac{\partial \Phi}{\partial T}\right) = -T\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n\, \partial T}$$

(se tuvo en cuenta aquí que el potencial químico $\mu' = \partial\Phi/\partial n$ es continuo en la transición). Por otra parte, derivando la ecuación $\Delta(\partial\Phi/\partial T) = 0$ (continuidad de la entropía) a lo largo de la curva que da la dependencia de la temperatura de la transición respecto de la concentración c (a presión constante), encontramos:

$$\frac{dT_0}{dc}\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} + N\Delta \frac{\partial^2 \Phi}{\partial n\, \partial T} = 0.$$

De aquí resulta la relación buscada:

$$N\Delta q = \frac{dT_0}{dc}\Delta C_p.$$

Obsérvese que al deducirla no hemos hecho ninguna hipótesis acerca del grado de concentración de la disolución.

§ 139. Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie

En la teoría expuesta en el párrafo que precede hemos considerado un cambio de fase de segunda especie acompañado de una cierta variación de la simetría del cuerpo, en el supuesto de que sea posible tal transición. Sin embargo, esta teoría no permite responder a la cuestión de si es o no posible, en realidad, el que ocurra la variación dada de simetría como consecuencia de una transición de segunda especie. Sirve para este fin la teoría que se desarrolla en el presente párrafo, teoría que parte de otro planteo del problema: se da una determinada simetría del cuerpo en el propio punto de transición y se pide hallar cuál puede ser la simetría a uno y otro lado de dicho punto.

Para concretar, hablaremos de cambios de fase ligados con una variación de la

www.FreeLibros.me

estructura de la red cristalina, es decir, con una variación de la simetría de la disposición de los átomos en la misma. Sea $\varrho(x, y, z)$ la « función densidad » (introducida en el § 128) que determina la distribución de probabilidades de las diferentes posiciones de los átomos en el cristal. La simetría de la red cristalina es el conjunto (el grupo) de aquellas transformaciones de coordenadas respecto de las cuales la función $\varrho(x, y, z)$ es invariante. Nos referimos aquí, claro está, a la completa simetría de la red, que incluye tanto los giros y las reflexiones como el conjunto infinito (discreto) de todos los posibles desplazamientos paralelos (translaciones); con otras palabras, se trata de uno de los 230 grupos espaciales.

Sea $\mathfrak{G}_0$ el grupo de simetría que posee el cristal en el propio punto de transición. Como es sabido por teoría de grupos, una función $\varrho(x, y, z)$ arbitraria se puede representar como combinación lineal de ciertas funciones ϕ_1, ϕ_2, ..., que tienen la propiedad de transformarse entre sí en todas las transformaciones del grupo dado. En el caso general, el número de estas funciones es igual al número de elementos del grupo, pero para una determinada simetría de la propia función que se desarrolla, ϱ, el número de funciones ϕ_i puede ser también menor.

Sin perder de vista esta circunstancia, representaremos la función densidad $\varrho(x, y, z)$ del cristal en forma de suma

$$\varrho = \sum_i c_i \phi_i,$$

donde las funciones ϕ_i se transforman entre sí en todas las transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_0$. Las matrices de estas transformaciones forman una cierta representación del grupo $\mathfrak{G}_0$. La elección de las funciones ϕ_i no es única; en vez de ellas es posible tomar, evidentemente, combinaciones lineales cualesquiera de las mismas. Como es sabido, es siempre posible elegir las funciones ϕ_i de tal manera que se distribuyan en una sucesión de conjuntos que contienen el menor número posible de funciones tales que las que forman parte de cada uno de ellos se transforman únicamente entre sí en todas las transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_0$. Las matrices de las transformaciones de las funciones que integran cada uno de estos conjuntos dan lugar a representaciones irreducibles del grupo $\mathfrak{G}_0$ y las propias funciones son bases de estas representaciones. De esta manera, podemos escribir

$$\varrho = \sum_n \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \tag{139.1}$$

donde n es el número que caracteriza una representación irreducible e i es el número que caracteriza las funciones de su base. En lo que sigue supondremos que las funciones $\phi_i^{(n)}$ están normalizadas de alguna determinada manera.

Entre las funciones $\phi_i^{(n)}$ existe siempre una que es invariante respecto de todas las transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_0$ (esta función es base de la llamada *representación*

www.FreeLibros.me

idéntica del grupo). Con otras palabras, esta función (que designaremos por ϱ_0) posee la simetría $\mathfrak{G}_0$. Representando la parte que queda de ϱ por $\delta\varrho$, podemos escribir:

$$\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho; \qquad \delta\varrho = \sum_n{}' \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)}, \tag{139.2}$$

donde ahora se excluye de la suma la representación idéntica (lo que se indica por el apóstrofo en el signo de suma). La función $\delta\varrho$ posee una simetría más baja que la simetría $\mathfrak{G}_0$, ya que aun si $\delta\varrho$ es también invariante respecto de algunas transformaciones de este grupo, en ningún caso lo será para todas. Haremos observar que la simetría $\mathfrak{G}$ de la función ϱ (que coincide, evidentemente, con la simetría de $\delta\varrho$) ya desde un principio se supuso, hablando estrictamente, inferior a la simetría de $\mathfrak{G}_0$; en caso contrario, en la suma (139.1) aparecería solamente un término — la propia función ϱ, que es entonces base de la representación idéntica.

Algunas representaciones irreducibles del grupo espacial pueden resultar ser complejas (es decir, en las transformaciones del grupo, las funciones de base se transforman en combinaciones lineales de sí mismas con coeficientes complejos). Junto con cada una de esas representaciones existe su conjugada compleja (realizada por las funciones conjugadas complejas de las primeras). Dado que la densidad física $\delta\varrho$ debe ser real y debe seguir siéndolo en todas las transformaciones, es claro que dos representaciones conjugadas complejas deben considerarse físicamente como una sola, pero con un número de dimensiones doble (doble número de funciones de base). La densidad $\delta\varrho$ debe ser entonces una combinación lineal real de todas estas funciones conjugadas complejas. En todo lo que sigue se supone efectuada esta reducción y que las funciones $\phi_i^{(n)}$ se han elegido reales *.

El potencial termodinámico Φ del cristal con una función densidad ϱ dada por (139.2) es función de la temperatura, de la presión y de los coeficientes $c_i^{(n)}$ (y depende, naturalmente, de la forma concreta de las propias funciones $\phi_i^{(n)}$). Los valores $c_i^{(n)}$ que realmente se presentan se determinan termodinámicamente como funciones de P y T a partir de las condiciones de equilibrio, es decir, de las condiciones de mínimo de Φ. Con ello queda también determinada la simetría $\mathfrak{G}$ del cristal, ya que es claro que la simetría de la función (139.2), construida con funciones $\phi_i^{(n)}$ cuyas leyes de transformación se conocen, viene determinada por los valores de los coeficientes que aparecen en la combinación lineal de dichas funciones.

Para que en el propio punto de transición el cristal tenga la simetría $\mathfrak{G}_0$ es necesario que en este punto se anulen todas las cantidades $c_i^{(n)}$, es decir, que sea $\delta\varrho = 0$,

* La manera de construir las representaciones irreducibles de los grupos espaciales se expuso en el § 136. La observación que acabamos de hacer significa que para obtener las representaciones «físicamente irreducibles» (reales) en la estrella $\mathbf{k}$ hay que incluir, junto con cada vector $\mathbf{k}$, también el vector $-\mathbf{k}$. Con otras palabras, para obtener toda la estrella necesaria $\mathbf{k}$ hay que aplicar a un cierto $\mathbf{k}$ de partida todos los elementos de la clase cristalográfica, completada con el centro de simetría, si éste no está ya contenido en la clase dada.

www.FreeLibros.me

$\varrho = \varrho_0$. Dado que la variación del estado del cristal en un cambio de fase de segunda especie es continua, la anulación de $\delta\varrho$ en el punto de transición debe producirse de manera continua, y no mediante un salto, es decir, los coeficientes $c_i^{(n)}$ deben anularse tomando valores tan pequeños cuanto se quiera cerca del punto de transición. De acuerdo con esto, en un entorno del punto de transición desarrollaremos el potencial $\Phi(P, T, c_i^{(n)})$ en serie de potencias de $c_i^{(n)}$.

Observemos antes que, dado que en las transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_0$ las funciones $\phi_i^{(n)}$ se transforman entre sí (dentro de los límites de la base de cada representación irreducible), es posible imaginar estas transformaciones como si lo que se transformara (según la misma ley) fueran no las funciones $\phi_i^{(n)}$, sino los coeficientes $c_i^{(n)}$. Además, dado que el potencial termodinámico del cuerpo, evidentemente, no puede depender de la elección del sistema de coordenadas, dicho potencial ha de ser invariante con relación a cualquier transformación de aquel sistema, en particular, respecto de las transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_0$. Por lo tanto, el desarrollo de Φ en potencias de $c_i^{(n)}$ debe contener en cada término combinaciones invariantes de las cantidades $c_i^{(n)}$ del grado correspondiente.

A partir de magnitudes que se transforman según una representación irreducible del grupo (distinta de la idéntica) es imposible construir un invariante lineal *. En cambio, existe un invariante de segundo orden, y sólo uno, para cada representación — una forma cuadrática definida positiva de las $c_i^{(n)}$ que se puede siempre reducir a una suma de cuadrados.

De esta manera, la primera parte del desarrollo de Φ tiene la forma

$$\Phi = \Phi_0 + \sum_n{}' A^{(n)} \sum_i c_i^{(n)2}, \tag{139.3}$$

donde las $A^{(n)}$ son funciones de P y de T.

En el punto mismo de transición, el cristal debe poseer la simetría $\mathfrak{G}_0$, es decir, al equilibrio deben corresponder los valores $c_i^{(n)} = 0$. Es evidente que Φ puede tener un mínimo para todas las $c_i^{(n)} = 0$ únicamente en el caso en que todas las $A^{(n)}$ son no negativas.

Si en el punto de transición todas las $A^{(n)} > 0$, también serían positivas en un entorno de dicho punto, es decir, constantemente sería $c_i^{(n)} = 0$ y no tendría lugar absolutamente ningún cambio de simetría. Para que aparezcan valores $c_i^{(n)}$ distintos de cero, es decir, para que la simetría del cuerpo cambie, es necesario que uno de los coeficientes $A^{(n)}$ cambie de signo; en el propio punto de transición, por con-

* Lo contrario significaría que la representación dada contiene la representación idéntica, es decir, que la representación es reducible.

www.FreeLibros.me

siguiente, este coeficiente debe anularse *. (La anulación simultánea de dos coeficientes $A^{(n)}$ es posible solamente en un punto aislado del plano P, T. Un tal punto es intersección de varias líneas de transición de segunda especie).

Así, pues, a un lado del punto de transición todos los $A^{(n)} > 0$, y al otro lado uno de los $A^{(n)}$ es negativo. De acuerdo con esto, a un lado del punto de transición siempre son todos los $c_i^{(n)} = 0$, y al otro lado aparecen $c_i^{(n)}$ que son diferentes de cero.

Con otras palabras, llegamos al resultado de que a un lado del punto de transición el cristal posee la simetría más alta $\mathfrak{G}_0$, que se conserva en el mismo punto de transición, pero al otro lado del mismo la simetría disminuye, de modo que el grupo $\mathfrak{G}$ es subgrupo del grupo $\mathfrak{G}_0$.

Como resultado del cambio de signo de uno de los $A^{(n)}$, aparecen valores $c_i^{(n)}$ distintos de cero que pertenecen a la correspondiente representación n-ésima. De esta manera, el cristal con la simetría $\mathfrak{G}_0$ se transforma en un cristal con la densidad $\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho$, donde

$$\delta\varrho = \sum_i c_i^{(n)} \phi_i^{(n)} \tag{139.4}$$

es una combinación lineal de funciones que son base de una sola de las representaciones irreducibles del grupo $\mathfrak{G}_0$ (cualquiera diferente de la representación idéntica) Por ello, prescindiremos en lo que sigue del índice n que indica de qué representación se trata, sobreentendiendo siempre que, de entre ellas, es precisamente la que resulta de la transición considerada.

Introduzcamos las notaciones

$$\eta^2 = \sum_i c_i^2, \qquad c_i = \eta\gamma_i \tag{139.5}$$

---

* Rigurosamente hablando, esta condición debería formularse más exactamente como sigue. Los coeficientes $A^{(n)}$ dependen, claro está, de la forma concreta de las funciones $\phi_i^{(n)}$—son funcionales cuadráticas de las mismas que dependen de P y T como parámetros. A un lado del punto de transición, todas estas funcionales $A^{(n)}\{\phi_i^{(n)}; P, T\}$ son esencialmente positivas. Un punto de transición se determina como punto en el que (en una variación gradual de P o de T) uno de los $A^{(n)}$ puede anularse:

$$A^{(n)}\{\phi_i^{(n)}; P, T\} \geqslant 0$$

A esta anulación corresponde un conjunto completamente determinado de funciones $\phi_i^{(n)}$ que, en principio, pueden determinarse mediante la resolución del correspondiente problema variacional. Estas serán precisamente las funciones $\phi_i^{(n)}$ que determinan la variación $\delta\varrho$ que se produce en el punto de transición. Substituyéndolas en $A^{(n)}\{\phi_i^{(n)}; P, T\}$, se obtiene ya sin más la función $A^{(n)}(P, T)$ para la cual se satisface la condición $A^{(n)}(P, T) = 0$ en el punto de transición. Una vez hecho esto, las funciones $\phi_i^{(n)}$ se pueden considerar como dadas, lo que se supondrá en todo lo que sigue (tener en cuenta la variación de $\phi_i^{(n)}$ con P y T conduciría a términos correctivos de un orden superior al que nos interesa aquí).

www.FreeLibros.me

(de manera que $\sum_i \gamma_i^2 = 1$) y escribamos el desarrollo de Φ en la forma

$$\Phi = \Phi_0(P, T)+\eta^2 A(P, T)+\eta^3 \sum_\alpha B_\alpha(P, T) f_\alpha^{(3)}(\gamma_i)+\eta^4 \sum_\alpha C_\alpha(P, T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i)+\ldots, \quad (139.6)$$

donde $f_\alpha^{(3)}$, $f_\alpha^{(4)}$, ... son invariantes de orden tercero, cuarto, etc., formados a partir de las magnitudes γ_i; en las sumas respecto de α hay tantos términos cuantos sean los invariantes independientes formados mediante los γ_i y del grado correspondiente. En este desarrollo del potencial termodinámico, el coeficiente A debe anularse en el propio punto de transición. Para que dicho punto sea un estado estable (es decir, para que Φ posea en este punto un mínimo cuando $c_i = 0$), deben anularse los términos de tercer orden y los término de cuarto han de ser definidos positivos. Conforme se indicó ya en el párrafo anterior, una línea (en el plano P, T) de cambios de fase de segunda especie puede existir solamente a condición de que se anulen idénticamente los términos de tercer orden en el desarrollo de Φ. Esta condición se puede formular ahora como condición de que sea imposible construir invariantes de tercer orden con las magnitudes c_i que se transforman de acuerdo con la representación irreducible dada del $\mathfrak{G}_0$ *.

Suponiendo que se cumple esta condición, escribiremos el desarrollo hasta los términos de cuarto orden inclusive en la forma:

$$\Phi = \Phi_0+A(P, T)\eta^2+\eta^4 \sum_\alpha C_\alpha(P, T) f_\alpha^{(4)}(\gamma_i). \quad (139.7)$$

Dado que el término de segundo orden no contiene γ_i, estas cantidades vienen determinadas simplemente a partir de la condición de mínimo de los términos de cuarto orden, es decir, del coeficiente de η^4 en (139.7) **. Designando el correspondiente valor mínimo de este coeficiente por $C(P, T)$ (por lo dicho antes, debe ser positivo), volvemos a un desarrollo de Φ de la forma (138.4) y la cantidad η se determina a partir de la condición de mínimo de Φ como función solamente de η de la misma manera que en el párrafo precedente. Los valores así hallados de las cantidades γ_i determinan la simetría de la función

$$\delta\varrho = \eta \sum_i \gamma_i \phi_i, \quad (139.8)$$

* En términos de teoría de las representaciones, esto significa que el llamado cubo simétrico $[\Gamma^3]$ de la representación dada Γ no debe contener la representación idéntica.

** Puede ocurrir que se tenga un solo invariante de cuarto orden $(\sum c_i^2)^2 = \eta^4$. En este caso el término de cuarto orden no depende de las γ_i y para determinarlas hay que recurrir a términos de orden superior.

www.FreeLibros.me

es decir, la simetría $\mathfrak{G}$ del cristal que resulta de la transición de segunda especie a partir de un cristal con la simetría $\mathfrak{G}_0$ *.

Las condiciones obtenidas, sin embargo, no son todavía de suyo suficientes para que sea posible la existencia de un cambio de fase de segunda especie. Otra condición esencial más queda de manifiesto si se considera un hecho (del que a propósito hemos prescindido hasta ahora) ligado con las propiedades de la clasificación de las representaciones de los grupos espaciales **. Vimos en el § 136 que estas representaciones se clasifican no solamente atendiendo a una característica discreta (por ejemplo, el número de la representación pequeña, sino también por los valores del parámetro $\mathbf{k}$ que recorre una sucesión continua. Por ello, también los coeficientes $A^{(n)}$ del desarrollo (139.3) deben depender no sólo del índice discreto n, sino también de la variable continua $\mathbf{k}$.

Supongamos que el cambio de fase está ligado con la anulación del coeficiente $A^{(n)}(\mathbf{k})$ (como función de P y T) con un determinado índice n y determinado valor $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$. Para que la transición pueda efectivamente producirse es necesario, sin embargo, que $A^{(n)}$, como función de $\mathbf{k}$, tenga para $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ (y con ello para todos los vectores de la estrella $\mathbf{k}_0$) un mínimo, es decir, el desarrollo de $A^{(n)}(\mathbf{k})$ en potencias de $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0$ en un entorno de $\mathbf{k}_0$ no debe contener términos lineales. En el caso contrario, algunos coeficientes $A^{(n)}(\mathbf{k})$ deben anularse, sin duda alguna, antes que $A^{(n)}(\mathbf{k}_0)$ y la transición del tipo considerado no puede tener lugar. Se puede llegar a una formulación cómoda de esta condición partiendo de las siguientes consideraciones.

El valor $\mathbf{k}_0$ determina la simetría de translación de las funciones ϕ_i, y con ello también de la función $\delta\varrho$ (139.8), es decir, determina la periodicidad de la red de la nueva fase. Esta estructura debe ser estable comparada con las estructuras que corresponden a valores de $\mathbf{k}_0$ próximos a $\mathbf{k}$. Pero la estructura con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0 + \boldsymbol{\varkappa}$ (donde $\boldsymbol{\varkappa}$ es una cantidad pequeña) difiere de la estructura con $\mathbf{k} = \mathbf{k}_0$ en una « modulación » espacial de la periodicidad de esta última, es decir, en la aparición de heterogeneidades a distancias ($\sim 1/\varkappa$) que son grandes comparadas con los períodos de la red (con las dimensiones de las celdas). Una tal heterogeneidad se puede describir macroscópicamente considerando los coeficientes c_i como funciones lentamente variables de las coordenadas (en contraste con las funciones ϕ_i que oscilan a distancias interatómicas). Llegamos así a la condición de que el estado del cristal debe ser estable respecto de una perturbación de su homogeneidad macroscópica.

---

* En el párrafo anterior consideramos una transición con un cambio dado de simetría. En términos de los conceptos aquí introducidos, cabe decir que, desde un principio, hemos supuesto que las cantidades γ_i poseían valores dados (de forma que la función $\delta\varrho$ tenga la simetría en cuestión). Planteado así el problema, la ausencia del término de tercer orden [en el desarrollo (138.4)] no puede ser condición suficiente que garantice la existencia de una línea de puntos de transición de segunda especie, ya que no excluye la posibilidad de que existan términos de tercer orden en el desarrollo general para ciertos c_i (si la representación irreducible dada no es unidimensional). Así, por ejemplo, si se tienen tres cantidades c_i y el producto $\gamma_1\gamma_2\gamma_3$ es invariante, el desarrollo de Φ contiene un término de tercer orden, mientras que para una determinada simetría de la función $\delta\varrho$ que exija la anulación de uno o dos de los γ_i, este término se reduciría a cero.

** Los resultados y ejemplos que se exponen a continuación en este párrafo se deben a E. M. Lifshits, 1941. Para más ejemplos, véase ZhETF, **11**, 255, 269 (1941).

www.FreeLibros.me

Cuando las cantidades c_i no son espacialmente constantes, la densidad del potencial termodinámico del cristal dependerá no sólo de las propias c_i, sino también de sus derivadas respecto de las coordenadas (en primera aproximación, de las derivadas de primer orden). De acuerdo con esto, cerca de un punto de transición hay que desarrollar el potencial Φ (de la unidad de volumen) en serie de potencias tanto de los c_i como de sus gradientes ∇c_i. Para que el potencial termodinámico (de todo el cristal) pueda ser mínimo cuando los c_i se reducen a constantes, es necesario que en este desarrollo los término de primer orden respecto de los gradientes se anulen idénticamente (en cambio, los términos cuadráticos respecto de las derivadas deben ser esencialmente positivos; esta circunstancia, sin embargo, no impone limitación alguna a los c_i, ya que una tal forma cuadrática existe para los c_i que se transforman según una cualquiera de las representaciones irreducibles).

De los términos lineales respecto de las derivadas, nos pueden interesar tan sólo los términos que son proporcionales simplemente a $\partial c_i/\partial x$, ..., y los términos que contienen los productos $c_i \partial c_k/\partial x$, ... Los términos de orden superior no son esenciales, evidentemente. Lo que debe ser mínimo es el potencial termodinámico de todo el cristal, es decir, la integral $\int \Phi \, dV$ extendida a todo el volumen. Pero, en la integración, cualquier derivada total contenida en Φ dará una constante, que carece de importancia para determinar el mínimo de la integral. Por ello, se puede prescindir de todos los términos de Φ que son simplemente proporcionales a las derivadas de los c_i. En cambio, de entre los términos que contienen los productos $c_i \partial c_k/\partial x$, ..., se pueden prescindir de todas las combinaciones simétricas.

$$c_k \frac{\partial c_i}{\partial x} + c_i \frac{\partial c_k}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} c_i c_k, \ldots,$$

conservando únicamente las partes antisimétricas

$$c_k \frac{\partial c_i}{\partial x} - c_i \frac{\partial c_k}{\partial x}, \ldots. \tag{139.9}$$

En el desarrollo de Φ pueden figurar tan sólo combinaciones lineales invariantes de las cantidades (139.9). Por consiguiente, la condición de que sea posible un cambio de fase se reduce a la no existencia de tales invariantes.

Las componentes de los gradientes ∇c_i se transforman como los productos de las componentes de un vector por las cantidades c_i. Por lo tanto, las diferencias (139.9) se transformarán como los productos de las componentes de un vector por los productos antisimetrizados de las cantidades c_i. En consecuencia, la condición de que sea imposible formar un escalar lineal a partir de las cantidades (139.9) es equivalente a la condición de que sea imposible formar, a partir de los productos antisimétricos

www.FreeLibros.me

$$\chi_{ik} = \phi_i \phi'_k - \phi_k \phi'_i \tag{139.10}$$

combinaciones que se transformen como las componentes de un vector (ϕ_i, ϕ'_i son aquí las mismas funciones de base de la representación irreducible dada, pero tomadas en dos puntos diferentes x, y, z y x', y', z' para evitar que se anule idénticamente la diferencia) *. Caracterizando las funciones de base de la representación por los dos índices $\mathbf{k}\alpha$ (como en el § 136), escribiremos las diferencias (139.10) en la forma

$$\chi_{\mathbf{k}\alpha,\,\mathbf{k}'\beta} = \phi_{\mathbf{k}\alpha}\phi'_{\mathbf{k}'\beta} - \phi'_{\mathbf{k}\alpha}\phi_{\mathbf{k}'\beta}, \tag{139.11}$$

donde $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$, ... son vectores de una misma estrella.

Supongamos que el vector $\mathbf{k}$ ocupa la posición más general y no posee ninguna simetría propia. La estrella de $\mathbf{k}$ contiene, según el número de elementos rotacionales del grupo, n vectores (o $2n$ si el grupo espacial no contiene de suyo la inversión), teniéndose junto con cada $\mathbf{k}$ el vector diferente de él $-\mathbf{k}$. La correspondiente representación irreducible se realiza por un número igual de funciones $\phi_{\mathbf{k}}$ (una para cada $\mathbf{k}$, por lo cual prescindimos del subíndice α). Las cantidades

$$\chi_{\mathbf{k},\,-\mathbf{k}} = \phi_{\mathbf{k}}\phi'_{-\mathbf{k}} - \phi'_{\mathbf{k}}\phi_{-\mathbf{k}} \tag{139.12}$$

son invariantes respecto de las translaciones. En cambio, al aplicar los elementos rotacionales estas n (o $2n$) cantidades se transforman entre sí, proporcionando una representación del correspondiente grupo puntual (de la clase cristalográfica) con un número de dimensiones igual al orden del grupo. Pero una tal representación (la llamada *representación regular*) contiene todas las representaciones irreducibles del grupo, entre ellas también aquéllas según las cuales se transforman las componentes de un vector.

Razonamientos análogos prueban la posibilidad de construir un vector a partir de las cantidades $\chi_{\mathbf{k}\alpha,-\mathbf{k}\beta}$ también en aquellos casos en los que el grupo del vector $\mathbf{k}$ contiene un eje de simetría y planos de simetría que pasen por él.

Estas consideraciones dejan de ser aplicables, sin embargo, si el grupo del vector $\mathbf{k}$ contiene ejes que se cortan entre sí o que cortan a planos de simetría, o si contiene la inversión (de tales grupos diremos que poseen un punto central). En estos casos, la cuestión de si es o no posible construir un vector a partir de las cantidades (139.11) requiere un estudio especial en cada caso concreto. En particular, un tal vector no se puede construir si el grupo de $\mathbf{k}$ contiene la inversión (de modo que $\mathbf{k}$ y $-\mathbf{k}$ son equivalentes) y a cada $\mathbf{k}$ en la estrella corresponde solamente una función $\phi_{\mathbf{k}}$:

* En términos de teoría de las representaciones, cabe decir que el cuadrado antisimétrico $\{\Gamma^2\}$ de la representación dada Γ no debe contener las representaciones irreducibles según las cuales se transforman las componentes de un vector.

www.FreeLibros.me

no existen entonces $\chi_{kk'}$ tales que sean invariantes respecto de las translaciones, como debe necesariamente ser en cualquier caso para las componentes de un vector.

Así, pues, la condición hallada limita muy fuertemente las variaciones posibles de simetría en un cambio de fase de segunda especie. De toda la infinidad de representaciones irreducibles del grupo $\mathfrak{G}_0$ diferentes hay que considerar tan sólo el número, relativamente pequeño, de aquéllas para las que el grupo del vector **k** posee un punto central.

Esta simetría propia la pueden tener, claro está, únicamente los vectores $\mathbf{k}/2\pi$ que ocupan determinadas posiciones excepcionales en la red recíproca; sus componentes son iguales a determinadas fracciones pequeñas ($^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$) de los períodos fundamentales de dicha red. Esto significa que el cambio de simetría de translación del cristal (es decir, de su red de Bravais) en un cambio de fase de segunda especie puede consistir sólo en que aumenten un pequeño número de veces algunos períodos fundamentales. Un análisis de esta cuestión prueba que, en la mayor parte de los casos, el posible cambio de la red de Bravais consiste en una duplicación de los períodos. Además, en las redes centradas (rómbica, tetragonal y cúbica) y en la cúbica de caras centradas son posibles cambios consistentes en cuadriplicar algunos períodos, y en la red hexagonal, en la multiplicación de un período por tres. El volumen de una celda elemental puede con esto quedar multiplicado por 2, 4, 8; en una red cúbica de caras centradas existe también el caso de multiplicación por 16 y 32, y en el hexagonal, por 3 y 6 *.

También son posibles, por supuesto, transiciones sin cambio de la red de Bravais (a ellas corresponden las representaciones irreducibles con $\mathbf{k} = 0$). En tales casos, el cambio de simetría consiste en una disminución del número de elementos rotacionales, es decir, cambia la clase cristalográfica **.

Enunciemos el siguiente teorema general: un cambio de fase de segunda especie puede existir para toda variación de la estructura ligada con la disminución en un factor dos del número de transformaciones de simetría (dicha variación puede ocurrir o por duplicación de la celda elemental sin que cambie la clase cristalográfica, o por disminución en un factor dos del número de giros y reflexiones, conservándose invariable la celda elemental). La demostración se basa en que si el grupo $\mathfrak{G}_0$ posee un subgrupo $\mathfrak{G}$ de orden mitad, entre las representaciones irreducibles de $\mathfrak{G}_0$ existe siempre una representación unidimensional determinada por una función invariante

* Una situación muy particular puede presentarse (conforme indicó I. E. DZIALOSHINSKII) para las transiciones ligadas con un cambio de la estructura magnética. Pueden existir aquí causas físicas por las que el coeficiente en el desarrollo de Φ del invariante formado con las cantidades (139.9) (supuesto que exista) resulta anómalamente pequeño. Esto conduce a que el cambio de fase es posible, pero lleva, no a un estado representado por un vector $\mathbf{k}_0$ (que satisface las condiciones antes impuestas), sino a un estado con un vector $\mathbf{k}_0+\varkappa$, donde la pequeña cantidad $\varkappa$ viene determinada por el balance entre los términos del desarrollo de Φ de primer y segundo orden respecto de las derivadas. La estructura resultante no difiere a pequeña escala (a distancias del orden de las atómicas) de la que corresponde al vector $\mathbf{k}_0$ (es decir, corresponde a una variación de los períodos de la red que los multiplica por un pequeño factor entero). A esta estructura se superpone una «superestructura» constituida por unas «pulsaciones» particulares en la estructura fundamental con período ($\sim 1/\varkappa$) mucho mayor que las distancias interatómicas.

** Para casos posibles de este tipo, véase V. L. INDENBOM, *Kristallografiia*, **5**, 115 (1960).

www.FreeLibros.me

respecto de todas las transformaciones del subgrupo $\mathfrak{G}$ y que cambia de signo en todas las demás transformaciones del grupo $\mathfrak{G}_0$. Es claro que, en tal caso, no existen invariantes de orden impar y es absolutamente imposible formar cantidades del tipo (139.11) a partir de una sola función.

Al parecer, es también válido el siguiente teorema: los cambios de fase de segunda especie no pueden producirse para las variaciones de estructura ligadas con la disminución en un factor tres del número de transformaciones de simetría (debido a la existencia de términos de tercer orden en el desarrollo de Φ).

Finalmente, como ilustración de las aplicaciones concretas de la teoría general expuesta, consideremos la aparición de una ordenación en las aleaciones que, en un estado no ordenado, se presentan formando una red cúbica centrada, con los átomos en los vértices y en los centros de las celdas cúbicas (como en la figura 62, *b*)*. El problema consiste en determinar los tipos posibles de ordenación (esto es, como se dice en cristalografía, de *superestructura* o *super-red*) que pueden resultar en dicha red como consecuencia de un cambio de fase de segunda especie.

Para una red cúbica centrada, la red recíproca es cúbica de caras centradas. Elijamos una arista de la celda cúbica de la red directa como unidad de longitud. Entonces una arista de la celda cúbica de la red recíproca es igual a $^1/_2$. En esta red recíproca, los siguientes vectores $\mathbf{k}/2\pi$ poseen grupos de simetría propia con punto central:

$$
\begin{array}{lllll}
\text{(a)} & (0,0,0) & & & O_h \\
\text{(b)} & (\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}) & & & O_h \\
\text{(c)} & (\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}), & (\bar{\tfrac{1}{4}},\bar{\tfrac{1}{4}},\bar{\tfrac{1}{4}}) & & T_d \\
\text{(d)} & (0,\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}), & (\tfrac{1}{4},0,\tfrac{1}{4}), & (\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},0), & D_{2h} \\
 & (0,\tfrac{1}{4},\bar{\tfrac{1}{4}}), & (\bar{\tfrac{1}{4}},0,\tfrac{1}{4}), & (\tfrac{1}{4},\bar{\tfrac{1}{4}},0), &
\end{array}
\qquad (139.13)
$$

Las componentes aquí indicadas de los vectores $\mathbf{k}/2\pi$ a lo largo de las aristas de la celda cúbica (ejes x, y, z) están medidas en fracciones de estas aristas (un trazo sobre un número indica un valor negativo); para obtener los vectores $\mathbf{k}$ en las unidades arriba elegidas, hay que multiplicar estos números por $2\cdot 2\pi = 4\pi$. En (139.13) se dan solamente los vectores no equivalentes, es decir, los vectores de cada estrella $\mathbf{k}$.

A partir de aquí el análisis se simplifica mucho gracias al hecho de que para resolver la cuestión planteada no es necesario considerar todas las representaciones pequeñas. Ello se debe a que sólo nos interesan aquellas posibles variaciones de simetría que pueden presentarse como consecuencia de la aparición de una superestructura, es decir, de una disposición ordenada de los átomos en los nudos existentes de la red no acompañada de su desplazamiento relativo. En el presente caso, la celda

* Esta red pertenece al grupo espacial O_h^9; carece de ejes helicoidales y de planos de deslizamiento.

www.FreeLibros.me

elemental de la red no ordenada contiene solamente un átomo. Por ello, la aparición de una superestructura puede significar únicamente la aparición de una no equivalencia entre nudos de las distintas celdas. Esto significa que la variación resultante de la función distribución de la densidad $\delta\varrho$ debe ser invariante respecto de todas las transformaciones rotacionales del grupo de **k** (sin translación simultánea). Con otras palabras, es únicamente admisible la representación pequeña idéntica. De acuerdo con esto, en las funciones de base (136.2) se puede substituir u_a por la unidad.

Consideremos ahora sucesivamente las estrellas **k** dadas en (139.13).

(a) La función con $\mathbf{k} = 0$ posee una invariancia de translación total. Con otras palabras, en este caso la celda elemental no cambia, y dado que cada celda contiene tan sólo un átomo, no puede haber, en absoluto, ningún cambio de simetría.

(b) A este **k** corresponde la función $e^{2\pi i(x+y+z)}$. La combinación lineal (de esta función y de las funciones que se obtienen a partir de ella aplicando todos los giros y reflexiones) que posee la simetría O_h del grupo **k**, es

$$\phi = \cos 2\pi x \cos 2\pi y \cos 2\pi z. \tag{139.14}$$

La simetría de la fase resultante es la simetría de la función densidad $\varrho = \varrho_0 + \delta\varrho$, $\delta\varrho = \eta\phi$ *. La función ϕ es invariante respecto de todas las transformaciones de la clase O_h y de las translaciones a lo largo de una arista cualquiera de la celda cúbica, pero no lo es con relación a la translación definida por la mitad de la diagonal espacial ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$). Por consiguiente, la fase ordenada tiene una red de Bravais cúbica simple con dos nudos no equivalentes en la celda elemental, (0, 0, 0) y ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$),que estarán ocupados por átomos distintos. Las aleaciones que pueden estar completamente ordenadas según este tipo, corresponden a la composición *AB* (como, por ejemplo, la aleación CuZn citada en el § 137).

(c) Las funciones correspondientes a estos vectores **k** que poseen la simetría T_d, son las siguientes:

$$\phi_1 = \cos\pi x \cos\pi y \cos\pi z, \qquad \varphi_2 = \operatorname{sen}\pi x \operatorname{sen}\pi y \operatorname{sen}\pi z. \tag{139.15}$$

A partir de ellas se pueden formar dos invariantes de cuarto orden: $(\phi_1^2+\phi_2^2)^2$ y $(\phi_1^4+\phi_2^4)$. Por lo tanto, el desarrollo de Φ (139.7) tiene la forma

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + C_1\eta^4 + C_2\eta^4(\gamma_1^4+\gamma_2^4). \tag{139.16}$$

* Esto no significa, claro está, que la variación $\delta\varrho$ en un cristal real venga dada precisamente por la función (139.14). En la expresión (139.14), sólo su simetría es esencial.

www.FreeLibros.me

Aquí hay que distinguir dos casos. Supongamos $C_2 < 0$; entonces Φ, como función de γ_1, γ_2 con la condición suplementaria $\gamma_1^2+\gamma_2^2 = 1$, tiene un mínimo para $\gamma_1 = 1$, $\gamma_2 = 0$ *. La función $\delta\varrho = \eta\phi_1$ posee la simetría de la clase $\boldsymbol{O}_h$ con una red de Bravais centrada en las caras cuya celda cúbica tiene un volumen ocho veces mayor que la celda cúbica de la red original. La celda elemental contiene 4 átomos (y la celda cúbica, 16 átomos). Colocando en los nudos equivalentes átomos iguales, se encuentra que esta superestructura corresponde a una aleación ternaria de composición ABC_2 con los átomos en las siguientes posiciones:

$$4A\,(0,0,0),\quad (0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\circlearrowright)\qquad 4B\,(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}),\quad (0,0,\tfrac{1}{2}\circlearrowright)$$
$$8C\,(\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}),\quad (\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}),\quad (\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}\circlearrowright),\quad (\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4}\circlearrowright).$$

(las coordenadas de los átomos se dan aquí en unidades de longitud de las aristas de la nueva celda cúbica, que son de longitud doble de las aristas de la celda original, véase figura 64, *a*; el símbolo $\circlearrowright$ representa la permutación cíclica). Si los átomos B y C son idénticos, se obtiene una red ordenada con la composición AB_3.

Supongamos ahora $C_2 > 0$. Entonces Φ tiene un mínimo para $\gamma_1^2 = \gamma_2^2 = 1/2$, de modo que $\delta\varrho = \eta(\phi_1+\phi_2)/\sqrt{2}$ [o $\delta\varrho = \eta(\phi_1 - \phi_2)/\sqrt{2}$, lo que conduce al mismo resultado]. Esta función posee la simetría de la clase $\boldsymbol{O}_h$, con la misma red de Bravais de caras centradas que en el caso anterior, pero con sólo dos sistemas de nudos equivalentes, que pueden ser ocupados por dos especies de átomos A y B:

$$8A\,(0,0,0),\quad (\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4}),\quad (\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}\circlearrowright),\quad (0,\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}\circlearrowright)$$
$$8B\,(\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2},\tfrac{1}{2}),\quad (\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4},\tfrac{3}{4}),\quad (\tfrac{1}{4},\tfrac{1}{4},\tfrac{3}{4}\circlearrowright),\quad (0,0,\tfrac{1}{2}\circlearrowright)$$

(véase fig. 64, *b*) **.

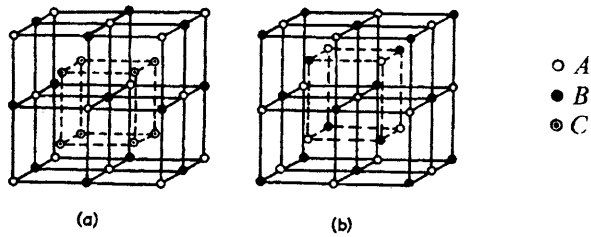


FIG. 64

* O para $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = 1$. Pero la función $\delta\varrho = \eta\phi_2$ tiene la misma simetría que la $\eta\phi_1$, difiriendo de ella solamente en un desplazamiento del origen de coordenadas correspondiente a un período de la red.

** Las estructuras de la figura 64, *a* y *b* corresponden a los grupos espaciales O^5h y O^7h, respectivamente. La primera de ellas es la estructura de las llamadas *aleaciones de Heussler*.

www.FreeLibros.me

(d) A estos vectores **k** corresponden las siguientes funciones con la simetría exigida $\boldsymbol{D}_{2h}$:

$$\phi_1 = \cos\pi(y-z), \quad \phi_3 = \cos\pi(x-y), \quad \phi_5 = \cos\pi(x-z),$$
$$\phi_2 = \cos\pi(y+z), \quad \phi_4 = \cos\pi(x+y) \quad \phi_6 = \cos\pi(x+z).$$

A partir de ellas se pueden formar un invariante de tercer orden y cuatro invariantes de cuarto orden, de modo que el desarrollo (139.6) toma la forma

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2 + B\eta^3(\gamma_1\gamma_3\gamma_5 + \gamma_2\gamma_3\gamma_6 + \gamma_1\gamma_4\gamma_6 + \gamma_2\gamma_4\gamma_5) + C_1\eta^4 + C_2\eta^4(\gamma_1^4 + \gamma_2^4 + \gamma_3^4 + \gamma_4^4 + \gamma_5^4 + \gamma_6^4) + C_3\eta^4(\gamma_1^2\gamma_2^2 + \gamma_3^2\gamma_4^2 + \gamma_5^2\gamma_6^2) + C_4\eta^4(\gamma_1\gamma_2\gamma_3\gamma_4 + \gamma_3\gamma_4\gamma_5\gamma_6 + \gamma_1\gamma_2\gamma_5\gamma_6).$$

Debido a la existencia de términos cúbicos, es imposible en este caso un cambio de fase de segunda especie. Para estudiar la posibilidad de la existencia de puntos aislados de transición continua y sus propiedades (véase el párrafo siguiente), habría que analizar el comportamiento de la función Φ cerca de su mínimo; no nos detendremos a efectuar aquí este estudio.

Hemos visto en este ejemplo cuan severas son las limitaciones que la teoría termodinámica impone a la posibilidad de los cambios de fase de segunda especie; así, en el presente caso sólo pueden producirse acompañados de la formación de superestructuras de tres tipos.

Llamaremos la atención también acerca de la siguiente circunstancia. En el caso (c) (para $C_2 < 0$) el cambio real de la función densidad $\delta\varrho = \eta\phi_1$ corresponde tan sólo a uno de los dos parámetros, γ_1, γ_2, que figuran en el potencial termodinámico (139.16). Ello pone de manifiesto un rasgo importante de la teoría expuesta: al considerar una variación concreta, cualquiera, de la red en un cambio de fase de segunda especie puede resultar necesario tener también en cuenta otras variaciones « virtualmente posibles ».

§ 140. Puntos aislados y críticos de transición continua

Por el hecho de separar fases de simetría distinta, una curva (en el diagrama P, T) de cambios de fase de segunda especie no puede, claro está, terminar simplemente en un cierto punto. Sí puede, en cambio, convertirse en una curva de cambios de fase de primera especie. El punto en que una curva se convierte en la otra puede llamarse *punto crítico de transiciones de segunda especie;* en cierto sentido, este punto es análogo a un punto crítico ordinario.

El carácter de la dependencia de las magnitudes termodinámicas respecto de la

www.FreeLibros.me

temperatura cerca de un punto crítico se puede estudiar, en principio, siguiendo el mismo método desarrollado en el § 138. Sin embargo, en medida todavía mayor vale para este problema la observación hecha al principio de dicho párrafo acerca del carácter formal de los resultados así obtenidos. Por ello, no nos detendremos a exponer aquí el análisis correspondiente, limitándonos a una breve presentación de los resultados que se obtienen de esta manera.

En el desarrollo (138.4) el punto crítico se determina por la anulación de los dos coeficientes $A(P, T)$ y $C(P, T)$ (en tanto $A = 0$, y $C > 0$, la transición es de segunda especie, de modo que la curva de estas transiciones termina únicamente allí donde C cambia de signo); por lo tanto, para estudiar qué ocurre en su entorno hay que considerar el desarrollo del potencial termodinámico incluidos los términos de sexto orden. Se puede demostrar que la curva de cambios de fase de segunda especie se une de manera suave con la curva de transiciones de primera especie, es decir, la derivada dT/dP a lo largo de la curva no presenta ningún salto; en cambio, la derivada segunda experimenta una discontinuidad finita. En el punto crítico, la capacidad calorífica C_p de la fase menos simétrica tiende a infinito de manera inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la distancia a este punto.

Finalmente, nos queda por examinar el caso en que los términos de tercer orden en el desarrollo del potencial termodinámico no se anulan idénticamente. La condición para que exista un punto de cambio de fase continuo exige en este caso que se anule, junto con el coeficiente $A(P, T)$, también los coeficientes $B_a(P, T)$ en los invariantes de tercer orden del desarrollo (139.6). Es evidente que esto es sólo posible si se tiene un solo invariante de tercer orden; en caso contrario, obtendríamos más de dos ecuaciones para las dos incógnitas P y T *. Cuando existe un solo invariante de tercer orden, las dos ecuaciones $A(P, T) = 0$ y $B(P, T) = 0$ determinan pares correspondientes de valores P, T, es decir, los puntos de cambios de fase continuos son puntos aislados.

En virtud de su carácter de aislados, estos puntos deben encontrarse situados de cierta manera sobre intersecciones de curvas (en el plano P, T) de cambios de fase de primera especie. Teniendo en cuenta que tales puntos aislados de transición continua no han sido todavía observados experimentalmente, no nos detendremos en realizar aquí un estudio detallado, limitándonos solamente a indicar los resultados **.

El tipo más simple se representa en la figura 65, *a*. La fase I es la que posee la simetría más elevada, y las fases II y III, la más baja; además, las simetrías de las fases II y III son iguales y estas fases difieren solamente en el signo de η. En el punto de transición continua (punto 0 en la figura 65) las tres fases pasan a ser idénticas.

* Parece que ha de ser posible demostrar (aunque no hemos conseguido hacerlo de manera general) un teorema según el cual no puede existir más de un invariante de tercer orden (para las representaciones de los grupos espaciales).

** Véase L. Landau, ZhETF, 7, 19 (1937).

www.FreeLibros.me

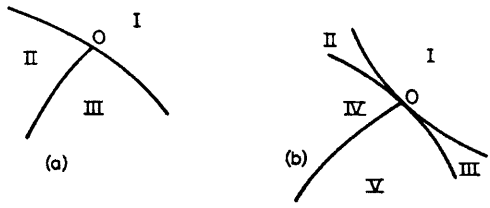


FIG. 65

En casos más complicados, dos (como en la figura 65, *b*) o más curvas de cambios de fase de primera especie son tangentes en el punto de transición continua. La fase I es la más simétrica, las demás son las menos simétricas, siendo iguales las simetrías de las fases II y III (y de las fases IV y V), difiriendo estas fases tan sólo en el signo de η *.

§ 141. Cambio de fase de segunda especie en una red bidimensional

El estudio de un cambio de fases de segunda especie es de gran interés teórico también en el caso de los sistemas bidimensionales **. Aunque esta cuestión no ha sido todavía investigada del todo, cabe pensar que el carácter general de la singularidad de las magnitudes termodinámicas en un punto de transición se manifiesta ya en el resultado del problema de la transición en un simple modelo especial de red de dos dimensiones; este problema fue resuelto por primera vez por L. ONSAGER en 1944***El interés por esta cuestión es tanto mayor cuanto que para el caso tridimensional no se ha conseguido todavía resolver ni un solo caso análogo.

El modelo en cuestión representa una red cuadrada plana constituida por N nudos, en cada uno de los cuales se encuentra un « dipolo » cuyo eje es perpendicular al plano de la red. El dipolo puede tener dos orientaciones opuestas, de modo que el número total de configuraciones posibles de dipolos en la red es igual a 2^N. Para fijar las diferentes configuraciones procederemos de la siguiente manera. A cada nudo de la red (con coordenadas enteras k, l) asociemos una variable σ_{kl} que toma dos valores, ± 1, de acuerdo con las dos posibles orientaciones del dipolo. Si nos limitamos únicamente a tener en cuenta la interacción entre dipolos vecinos, la energía de la configuración se puede escribir en la forma

* Hay razones para suponer que, en el caso de transiciones entre un líquido y un sólido cristalino, incluso los puntos aislados de cambio de fase continuo son imposibles.

** Además de su interés puramente teórico, este problema está íntimamente ligado con la cuestión de cómo se comportan los cristales con una estructura estratificada muy manifiesta y también con la del comportamiento de las películas adsorbentes (cf. § 147).

*** El método primero aplicado por ONSAGER era extraordinariamente complicado. Posteriormente, varios autores simplificaron la resolución del problema. El método que se expone a continuación (que en parte utiliza algunas ideas del método de KAC y WARD, 1952) se debe a N. V. VDOVICHENKO.

www.FreeLibros.me

$$E(\sigma) = -J \sum_{k,\, l=1}^{L} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \tag{141.1}$$

(L es el número de nudos en una arista de la red, que imaginamos forma un gran cuadrado; $N = L^2$ *). El parámetro J determina la energía de interacción de un par de dipolos vecinos, igual a $-J$ o a $+J$ según sean iguales u opuestas las orientaciones de los dipolos, respectivamente. Supondremos que $J > 0$. Entonces la energía mínima la posee la configuración «completamente polarizada» (ordenada), en la cual todos los dipolos están orientados hacia un mismo lado. Esta configuración se presenta en el cero absoluto, y a medida que aumenta la temperatura el grado de ordenación disminuye anulándose en el punto de transición, en el que las dos orientaciones de cada dipolo pasan a ser equiprobables.

La determinación de las magnitudes termodinámicas exige el cálculo de la suma estadística

$$Z = \sum_{(\sigma)} e^{-E(\sigma)/T} = \sum_{(\sigma)} \exp\left\{\theta \sum_{k,\, l} (\sigma_{kl}\sigma_{kl+1} + \sigma_{kl}\sigma_{k+1l})\right\}, \tag{141.2}$$

extendida a todas las 2^N configuraciones posibles (hemos hecho $\theta = J/T$). Observemos que

$$\exp(\theta\sigma_{kl}\sigma_{k'l'}) = \cosh\theta + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'}\operatorname{senh}\theta = \cosh\theta\,(1 + \sigma_{kl}\sigma_{k'l'}\operatorname{tgh}\theta),$$

como es fácil comprobar desarrollando ambos miembros de la igualdad en potencias de θ y teniendo en cuenta que todos los $\sigma^2_{kl} = 1$. Por ello, la expresión (141.2) puede escribirse también en la forma

$$Z = (1 - x^2)^{-N} S, \tag{141.3}$$

donde

$$S = \sum_{(\sigma)} \prod_{k,\, l=1}^{L} (1 + x\sigma_{kl}\sigma_{kl+1})\,(1 + x\sigma_{kl}\sigma_{k+1l}) \tag{141,4}$$

y se ha introducido la notación $x = \operatorname{tgh}\theta$.

Bajo el signo de suma en (141.4) aparece un polinomio en las variables x y σ_{kl}.

* El número L se supone, claro está, macroscópicamente grande, y en todo lo que sigue se prescinde de los efectos de contorno (debidos a las propiedades específicas de los nudos cerca de los límites de la red).

www.FreeLibros.me

Dado que cada nudo (k, l) está ligado a cuatro nudos vecinos, cada σ_{kl} puede encontrarse en dicho polinomio elevado a potencias entre cero y cuatro. Después de sumar respecto de todas las $\sigma_{kl} = \pm 1$, los términos que contienen potencias impares de σ_{kl} se anulan, de modo que sólo dan una contribución no nula los términos que contienen los σ_{kl} elevados a las potencias 0, 2 y 4. Dado que $\sigma^0{}_{kl} = \sigma^2{}_{kl} = \sigma^4{}_{kl} = 1$, cada término del polinomio, que contiene todas las variables σ_{kl} elevadas a potencias pares, contribuirá a la suma con un término proporcional al número total de configuraciones 2^N.

A cada término del polinomio se puede hacer corresponder unívocamente un conjunto de segmentos (« vínculos ») que unen pares de nudos vecinos de la red. Así, a los gráficos representados en la figura 66 corresponden los términos del polinomio:

$$a)\ x^2\sigma_{kl}\sigma^2_{k+1,l}\sigma_{k+1,\,l-1},$$

$$b)\ x^8\sigma^2_{kl}\sigma^2_{k+1,l}\sigma^2_{k+1,\,l-1}\sigma^4_{k,\,l-1}\sigma^2_{k,\,l-2}\sigma^2_{k-1,\,l-1}\sigma^2_{k-1,\,l-2},$$

$$c)\ x^{10}\sigma^2_{kl}\sigma^2_{k+1,l}\sigma^2_{k+1,\,l-1}\sigma^2_{k,\,l-1}\sigma^2_{k,\,l-2}\sigma^2_{k-1,\,l-1}\sigma^2_{k-1,\,l-2}\sigma^2_{k-1,\,l-3}\times$$
$$\times\sigma^2_{k-2,\,l-2}\sigma^2_{k-2,\,l-3}\sigma^2_{k-1,\,l-2}.$$

A cada segmento del gráfico se asocia un factor x, y a cada uno de sus extremos, un factor σ_{kl}.

El hecho de que la contribución a la suma estadística es diferente de cero solamente para los términos del polinomio que contienen todas las σ_{kl} elevadas a potencias pares, significa geométricamente que en cada nudo del gráfico deben terminar ó 2 ó 4 vínculos. Con otras palabras, la suma se extiende tan sólo a gráficos cerrados, admitiéndose las intersecciones de éstos consigo mismos en ciertos nudos [como en el nudo $(k, l-1)$ de la figura 66, *b*].

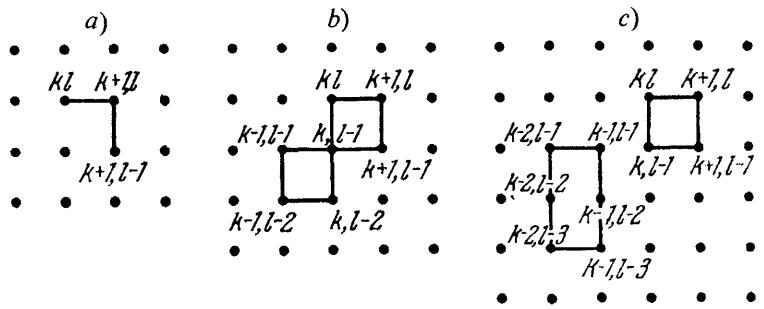


FIG. 66

www.FreeLibros.me

De esta manera la suma S se puede representar de la siguiente forma:

$$S = 2^N \sum_r x^r g_r, \tag{141.5}$$

donde g_r es el número de gráficos cerrados formados por un número (par) de nudos r; cada gráfico multiplemente conexo (por ejemplo, el gráfico de la figura 66, *c*) se considera en este caso como uno solo.

El resto del cálculo se efectúa en dos etapas: 1) la suma respecto de los gráficos de la forma indicada se transforma en una suma respecto de todos los lazos cerrados posibles; 2) la suma así obtenida se calcula por reducción al problema de la « marcha al azar » de un punto por la red.

Consideraremos cada gráfico como conjunto de uno o más lazos cerrados. Para los gráficos que no se cortan a sí mismos esta representación es evidente; así, el gráfico de la figura 66, *c*, es el conjunto de dos lazos. En cambio, para los gráficos que se cortan a sí mismos, esta descomposición no es única; una y la misma figura puede formarse con un número diferente de lazos según sea la manera cómo se la construye. Esto se ilustra en la figura 67 que muestra tres maneras de representar el gráfico de la figura 66, *b* en forma de uno o de dos lazos que no se cortan o en forma de un lazo que se corta a sí mismo. También en gráficos más complicados se puede representar de tres maneras cada intersección procediendo de manera análoga.

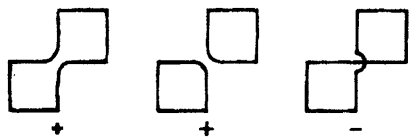


FIG. 67

Es fácil ver que es posible extender la suma (141.5) a todos los conjuntos posibles de lazos si al contar los números de gráficos g_r se toma cada uno de ellos con el signo $(-1)^n$, donde n es el número total de intersecciones en los lazos del conjunto dado. En efecto, de esta manera desaparecen automáticamente de la suma todos los términos de más. Así, los tres gráficos de la figura 67 intervienen, respectivamente, con los signos $+$, $+$, $-$, de modo que dos de ellos se reducen entre sí y queda, como debía ser, una sola contribución a la suma. En la nueva suma figurarán también gráficos con « vínculos repetidos », de los cuales el ejemplo más simple se representa en la figura 68, *a*. Estos gráficos pertenecen al número de los no admisibles (en algunos nudos convergen un número impar de vínculos, tres), pero, como debía ser, desaparecen de hecho de la suma: al construir los lazos correspondientes a este gráfico, cada vínculo común puede representarse de dos maneras — sin intersección

www.FreeLibros.me

(como en la fig. 66, *b*) o con una intersección (fig. 66, *c*), figurando en la suma con signos opuestos los conjuntos de lazos que así se obtienen, con lo que se reducen entre sí. Además, cabe librarse de la necesidad de tener en cuenta de manera explícita el número de intersecciones si nos valemos de un conocido hecho geométrico: el ángulo total de giro de una tangente al recorrer un lazo cerrado plano es igual a $2\pi(l+1)$, donde l es un número entero (positivo o negativo) cuya paridad coincide con la paridad del número ν de intersecciones del lazo consigo mismo. Por lo tanto, si a cada nudo en un lazo (con ángulo de giro en él $\phi = 0, \pm \pi/2$) se asocia el factor $e^{i\phi/2}$, después de recorrer todo el lazo el producto de estos factores dará $(-1)^{\nu+1}$. En consecuencia, para el conjunto de un cierto número (s) de lazos obtendremos como resultado el factor $(-1)^{n+s}$, donde $n = \sum \nu$.

De esta manera es posible no tener en cuenta el número de intersecciones si cada nudo en un lazo se toma con un peso $e^{i\phi/2}$ y para todo el gráfico (conjunto de lazos) se introduce, además, el factor $(-1)^s$ [para compensar el mismo factor en $(-1)^{n+s}$).

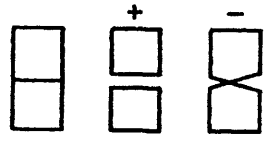


FIG. 68

Designemos por f_r la suma extendida a todos los lazos aislados de longitud r (es decir, formados por r vinculos), figurando cada lazo con un factor $e^{i\phi/2}$ en cada nudo del mismo. Entonces la suma extendida a todos los pares de lazos con un número total de vínculos r será igual a

$$\frac{1}{2!} \sum_{r_1+r_2=r} f_{r_1} f_{r_2}$$

(el factor $^1/_2!$ tiene en cuenta que en la permutación de los índices r_1, r_2 se obtiene un mismo par de lazos), y análogamente para tres o más lazos. La suma S toma así la forma

$$S = \sum_{s=0}^{\infty} (-1)^s \frac{1}{s!} \sum_{r_1 r_2, \ldots = 1}^{\infty} x^{r_1+\ldots+r_s} f_{r_1} \ldots f_{r_s}.$$

Dado que en S intervienen conjuntos de lazos con una longitud total cualquiera $r_1+r_2+\ldots$, en la suma interior los números r_1, r_2, ... recorren, independientemente,

www.FreeLibros.me

todos los valores de 1 a ∞ *. Por ello

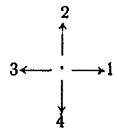
$$\sum_{r_1, \ldots, r_s} x^{r_1 + \ldots + r_s} f_{r_1} \ldots f_{r_s} = \left(\sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right)^s$$

y S se lleva a la forma

$$S = \exp\left(- \sum_{r=1}^{\infty} x^r f_r \right). \tag{141.6}$$

Termina con esto la primera etapa del cálculo.

Para lo que sigue conviene asociar a cada nudo de la red las cuatro posibles direcciones que parten de él, numerándolas con los índices especiales $\nu = 1, 2, 3, 4$, de acuerdo, por ejemplo, con la norma



Introduzcamos la magnitud auxiliar $W_r(k, l, \nu)$, que es la suma extendida a todos los caminos posibles, con un r dado, que parten de un cierto nudo k_0, l_0, ν_0 para ir a parar al nudo k, l, ν (cada vínculo interviene, como siempre, con un factor $e^{i\phi/2}$, donde ϕ es el cambio de dirección al pasar al vínculo siguiente); el último paso que conduce al nudo k, l, ν, no debe partir del lado al que se dirige la flecha ν **. Con esta definición, $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$ es la suma extendida a todos los lazos que parten del punto k_0, l_0 en la dirección ν_0 y que vuelven a este mismo punto. Es evidente que

$$f_r = \frac{1}{2r} \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0). \tag{141.7}$$

En efecto, a la derecha y a la izquierda aparece una suma extendida a todos los lazos aislados, pero en ΣW_r cada lazo aparece $2r$ veces, ya que puede recorrerse en dos sentidos opuestos y tener como punto de partida a cada uno de sus r nudos.

De la definición de $W_r(k, l, \nu)$ resultan las siguientes relaciones de recurrencia:

* Los lazos con un número de nudos mayor que N no aportarán, de todas maneras, contribución ninguna a la suma, ya que necesariamente contienen vínculos repetidos.

** De hecho, $W_r(k, l, \nu)$ depende, claro está, tan sólo de las diferencias $k - k_0$, $l - l_0$.

www.FreeLibros.me

$$
\begin{aligned}
W_{r+1}(k,\ l,\ 1) &= W_r(k-1,\ l,\ 1) + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k,\ l-1,\ 2) + \\
&\quad + 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k,\ l+1,\ 4), \\
W_{r+1}(k,\ l,\ 2) &= e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1,\ l,\ 1) + W_r(k,\ l-1,\ 2) + \\
&\quad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1,\ l,\ 3) + 0, \\
W_{r+1}(k,\ l,\ 3) &= 0 + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k,\ l-1,\ 2) + W_r(k+1,\ l,\ 3) + \\
&\quad + e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k,\ l+1,\ 4), \\
W_{r+1}(k,\ l,\ 4) &= e^{-\frac{i\pi}{4}} W_r(k-1,\ l,\ 1) + 0 + \\
&\quad + e^{\frac{i\pi}{4}} W_r(k+1,\ l,\ 3) + W_r(k,\ l+1,\ 4).
\end{aligned}
\tag{141,8}
$$

La manera de formarlas es evidente; así, al punto k, l, 1 se puede ir a parar dando el último $r+1$-ésimo paso desde la izquierda, hacia abajo o hacia arriba, pero no desde la derecha; los coeficientes de W_r resultan de los factores $e^{i\phi/2}$.

Designemos por Λ la matriz de los coeficientes del sistema de ecuaciones (141.8) (con todos los k, l) escritas en la forma

$$
W_{r+1}(k,\ l,\ \nu) = \sum_{k'l'\nu'} \Lambda(kl\nu \mid k'l'\nu')\, W_r(k',\ l',\ \nu').
$$

La manera de establecer estas ecuaciones permite asociar con esta matriz la imagen intuitiva de un punto que, paso tras paso, « vaga » por la red con una « probabilidad de transición » de un nudo a otro igual al correspondiente elemento de matriz Λ; de hecho, sus elementos son diferentes de cero tan sólo para una variación de k o de l igual a 0 o a ± 1, es decir, en cada paso el punto recorre solamente un vínculo. Es evidente que la « probabilidad de transición » para una longitud r vendrá determinada por la matriz Λ^r. En particular, las componentes diagonales de esta matriz darán la « probabilidad » de que el punto vuelva al nudo de partida después de haber recorrido un lazo de longitud r, es decir, coincide con $W_r(k_0, l_0, \nu_0)$. Por lo tanto,

$$
\mathrm{Tr}\ \Lambda^r = \sum_{k_0 l_0 \nu_0} W_r(k_0, l_0, \nu_0).
$$

Comparando con (141.7), encontramos:

www.FreeLibros.me

$$f_r = \frac{1}{2r}\mathrm{Tr}\,\Lambda^r = \frac{1}{2r}\sum_i \lambda_i^r,$$

donde λ_i son los valores propios de la matriz Λ. Substituyendo esta expresión en (141.6) y cambiando el orden de sumación respecto de i y respecto de r, obtendremos:

$$\begin{aligned} S &= \exp\left\{-\frac{1}{2}\sum_i \sum_{r=1}^{\infty} \frac{1}{r} x^r \lambda_i^r\right\} = \\ &= \exp\left\{\frac{1}{2}\sum_i \ln(1 - x\lambda_i)\right\} = \prod_i \sqrt{1 - x\lambda_i}\,. \end{aligned} \tag{141.9}$$

Es fácil reducir la matriz Λ a la forma diagonal respecto de los índices k, l pasando a otra representación mediante la transformación de Fourier:

$$W_r(p, q, \nu) = \sum_{k,\,l=0}^{L} e^{-\frac{2\pi i}{L}(pk + ql)} W_r(k, l, \nu). \tag{141.10}$$

Después de pasar a componentes de Fourier los dos miembros de las ecuaciones (141.8), cada una de ellas contendrá tan sólo los $W_r(p, q, \nu)$ con iguales índices p, q, es decir, la matriz Λ es diagonal respecto de p, q. Para p, q dados, sus elementos son iguales a

$$\Lambda(pq\nu \mid pq\nu') = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{-q} & 0 & \alpha\varepsilon^{q} \\ \alpha\varepsilon^{-p} & \varepsilon^{-q} & \alpha^{-1}\varepsilon^{p} & 0 \\ 0 & \alpha\varepsilon^{-q} & \varepsilon^{p} & \alpha^{-1}\varepsilon^{q} \\ \alpha^{-1}\varepsilon^{-p} & 0 & \alpha\varepsilon^{p} & \varepsilon^{q} \end{pmatrix},$$

donde $\alpha = e^{i\pi/4}$, $\varepsilon = e^{2\pi i/L}$.

Para valores dados p, q, un simple cálculo del determinante da:

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^{4}(1 - x\lambda_i) &= \mathrm{Det}\,(\delta_{\nu\nu'} - x\Lambda_{\nu\nu'}) = \\ &= (1 + x^2)^2 - 2x(1 - x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right). \end{aligned}$$

www.FreeLibros.me

De aquí se sigue, de acuerdo con (141.3) y (141.9), la expresión final de la suma estadística:

$$Z = 2^N (1-x^2)^{-N} \prod_{p,\,q=0}^{L} \left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2) \times \right. \\ \left. \times \left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\right]^{1/2}. \tag{141.11}$$

El potencial termodinámico es *:

$$\Phi = -T\ln Z = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) - \\ -\frac{1}{2}T\sum_{p,\,q=0}^{L} \ln\left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)\left(\cos\frac{2\pi p}{L} + \cos\frac{2\pi q}{L}\right)\right]$$

o bien pasando de la suma a la integración,

$$\Phi = -NT\ln 2 + NT\ln(1-x^2) - \\ -\frac{NT}{2(2\pi)^2}\int_0^{2\pi}\int \ln\left[(1+x^2)^2 - 2x(1-x^2)(\cos\omega_1 + \cos\omega_2)\right] d\omega_1\, d\omega_2 \tag{141,12}$$

[recordemos que $x = \mathrm{tgh}(J/T)$].

Pasemos al análisis de esta expresión. La función $\Phi(T)$ tiene un punto singular para aquel valor de x para el cual puede anularse el argumento del logaritmo bajo el signo integral. Como función de ω_1, ω_2 este argumento es mínimo cuando $\cos\omega_1 = \cos\omega_2 = 1$, caso éste en que es igual a

$$(1+x^2)^2 - 4x(1+x^2) = (x^2+2x-1)^2.$$

Esta expresión tiene un mínimo, en el que se reduce a cero, tan sólo para un valor (positivo) $x = x_c = \sqrt{2}-1$; la correspondiente temperatura $T_c(\mathrm{tgh}J/T_c = x_c)$ es también un punto de cambio de fase.

El desarrollo de $\Phi(T)$ en potencias de $t = T - T_c$ en un entorno del punto de transición contiene, junto con una parte regular, un término singular. Nos interesa aquí solamente este último (la parte regular la substituimos simplemente por su valor para $t = 0$). Para averiguar cuál es su forma, desarrollemos el argumento del logaritmo en (141.12) cerca de su mínimo en potencias de ω_1, ω_2 y de t, con lo que la integral toma la forma

* En el modelo considerado, la temperatura influye solamente en la ordenación de la orientación de los dipolos, pero no sobre las distancias entre ellos (el « coeficiente de dilatación térmica » de la red es igual a cero). En tal caso lo mismo da hablar de energía libre o de potencial termodinámico.

www.FreeLibros.me

$$\int_0^{2\pi}\int \ln\left[c_1 t^2 + c_2\left(\omega_1^2+\omega_2^2\right)\right] d\omega_1\, d\omega_2,$$

donde c_1, c_2 son constantes. Efectuando la integración, se encuentra en definitiva que cerca del punto de transición el potencial termodinámico tiene la forma

$$\Phi \cong a - \frac{1}{2} b\,(T - T_c)^2 \ln|T - T_c|, \tag{141.13}$$

donde a, b son asimismo constantes (con $b > 0$). El propio potencial es continuo en el punto de transición, pero la capacidad calorífica tiende a infinito según la ley

$$C \cong b \ln|T - T_c|, \tag{141.14}$$

que es simétrica a uno y otro lado del punto de transición.

En una estructura bidimensional real cabe esperar singularidades en las magnitudes termodinámicas de este mismo tipo, siendo los coeficientes a, b y la temperatura de transición T_c funciones de la « presión ». En este caso, también la compresibilidad y el coeficiente de dilatación térmica de la red poseerán una singularidad de la forma (141.14).

El papel del grado de ordenación de la red η lo representa en este modelo el momento dipolar medio de un nudo (« polarización espontánea » de la red), diferente de cero por debajo del punto de transición e igual a cero por encima del mismo. También puede determinarse la dependencia de esta magnitud respecto la temperatura *. Sin detenernos en esto, indicaremos solamente el resultado final para la ley de tendencia a cero del grado de ordenación al acercanos al punto de transición:

$$\eta = \text{const}\,(T_c - T)^{1/8}. \tag{141.15}$$

* También este problema fue resuelto por primera vez por L. ONSAGER (1947). Un método de resolución sumamente simple se encuentra en un artículo de N. V. VDOVICHENKO, G. V. RIAZANOV, ZhETF, **48**, 526 (1965).

www.FreeLibros.me

CAPÍTULO 15

SUPERFICIES

§ 142. Tensión superficial

En todo lo que precede hemos dejado a un lado los efectos debidos a la existencia de superficies de separación entre los diferentes cuerpos *. Dado que al aumentar los dimensiones de un cuerpo (su número de partículas) los efectos de superficie crecen mucho más lentamente que los de volumen, está completamente justificado prescindir de ellos en un estudio de las propiedades volumétricas de los cuerpos. Sin embargo, existe toda una serie de fenómenos que están ligados precisamente con las propiedades de las superficies de separación.

Las propiedades termodinámicas de una superficie de separación quedan completamente caracterizadas por una magnitud (función del estado de los cuerpos) que se define de la siguiente manera. Designemos por $\mathcal{S}$ el área de la superficie de separación y consideremos un proceso reversible en el que esta área varía en una cantidad infinamente pequeña $d\mathcal{S}$. El trabajo gastado en este proceso es proporcional, evidentemente, a $d\mathcal{S}$, es decir, puede escribirse en la forma

$$dR = \alpha d\mathcal{S} \tag{142.1}$$

La magnitud α así definida constituye precisamente una característica fundamental de la superficie de separación; se llama *coeficiente de tensión superficial.*

La fórmula (142.1) corresponde exactamente a la fórmula $dR = -P\,dV$ para el trabajo en una variación reversible del volumen del cuerpo. Cabe decir que α representa para la superficie exactamente el mismo papel que la presión para el volumen. En particular, es fácil demostrar que sobre la unidad de longitud del contorno que limita una porción de la superficie de separación, actúa una fuerza igual a α en valor absoluto, tangente a la superficie y dirigida en el sentido de la normal interior al contorno.

* En realidad, claro está, las fases en contacto se encuentran separadas por una delgada capa de transición; dado que su estructura no nos interesa, podemos considerarla como una superficie geométrica.

www.FreeLibros.me

Se ha supuesto aquí que α es una cantidad positiva. Que ésta debe ser, en efecto, siempre positiva lo prueban de manera inmediata las siguientes consideraciones. Si fuese $\alpha < 0$, sobre el contorno que limita a la superficie actuarían fuerzas dirigidas según las normales exteriores al mismo, es decir, fuerzas que tenderían a « estirar » la superficie en todas direcciones; con otras palabras, la superficie de separación de las dos fases tendería a crecer sin límites, es decir, no existirían las fases, ya que se mezclarían entre sí. Por el contrario, para $\alpha > 0$ la superficie de separación tiende a tomar el menor valor posible (para un volumen dado de ambas fases). Por ello, por ejemplo, si una fase isótropa se introduce en otra, dicha fase toma la forma de una esfera (con esto, claro está, prescindimos de la acción de un campo exterior, como el gravitatorio).

Pasemos a un estudio más detenido de la tensión superficial en la superficie de separación de dos fases isótropas — de un líquido y un vapor — de una misma substancia pura. Si se trata de la superficie de separación de dos fases que se encuentran en equilibrio mutuo, hay que recordar que sus presiones y sus temperaturas están ligadas por una determinada dependencia funcional — por la ecuación de la curva de equilibrio de las fases. En estas condiciones, α es esencialmente función, no de dos variables independientes, sino tan sólo de una.

En un punto crítico las fases líquida y gaseosa pasan a ser idénticas. La superficie de separación entre ellas deja de existir y α debe anularse. No está claro todavía cuál es la ley a que se ajusta esa tendencia a cero.

A la tensión superficial entre un líquido y su vapor se puede aplicar cualitativamente la ley de estados correspondientes (§ 85). En virtud de esta ley, cabe esperar que la razón sin dimensiones de α a una magnitud formada a partir de la temperatura y de la presión críticas con dimensión erg/cm^2 será una función universal de la temperatura* reducida T/T_k:

$$\frac{\alpha}{(T_k P_k^2)^{1/3}} = f\left(\frac{T}{T_k}\right). \tag{142.2}$$

Sin tener en cuenta los efectos de superficie, la diferencial de la energía de un sistema constituido por dos fases (de una misma substancia) para un volumen dado V de todo el sistema tiene la forma $\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S + \mu\,\mathrm{d}N$ (en el equilibrio, las temperaturas T y los potenciales químicos μ de las dos fases son iguales, lo que ofrece la posibilidad de escribir sin más esta identidad para todo el sistema). Pero si se tiene en cuenta la existencia de efectos de superficie, al segundo miembro de esta igualdad hay que añadir aun, evidentemente, la expresión (142.1)

$$\mathrm{d}E = T\,\mathrm{d}S + \mu\,\mathrm{d}N + \alpha\,\mathrm{d}s. \tag{142.3}$$

* A temperaturas muy por debajo de la crítica, esta razón es aproximadamente igual a 4.

www.FreeLibros.me

Sin embargo, como magnitud termodinámica fundamental, conviene elegir no la energía, sino el potencial Ω, magnitud ésta que es el potencial termodinámico respecto de las variables independientes T y μ (y del volumen V). Que esta magnitud sea la que conviene en el presente caso se debe a que T y μ son magnitudes que tienen el mismo valor en ambas fases (mientras que las presiones no coinciden ya, en general, cuando se tienen en cuenta los efectos de superficie, véase § 144). Para la diferencial de Ω (de nuevo para $V = \text{const}$) tenemos:

$$d\Omega = -S\,dT - N\,d\mu + \alpha\,d\varsigma. \tag{142.4}$$

Las magnitudes termodinámicas del sistema considerado (tales como E, Ω, S, etcétera) se pueden representar como suma de dos partes, una « volumétrica » y la otra « superficial ». Esta descomposición, sin embargo, no es única, ya que los números de partículas en cada una de las fases están determinados salvo el número de partículas que se encuentran en la capa de transición entre fases; lo mismo vale para los volúmenes de éstas. Pero, al mismo tiempo, esta indeterminación es precisamente del mismo orden de magnitud que los efectos de superficie que nos interesan. Convertiremos esta descomposición en unívoca imponiéndole la siguiente condición, del todo natural: los volúmenes V_1 y V_2 de ambas fases se determinan de manera que, junto con la igualdad $V_1 + V_2 = V$ (donde V es el volumen total del sistema), se cumpla también la igualdad

$$n_1 V_1 + n_2 V_2 = N$$

donde N es el número total de partículas del sistema, mientras que $n_1 = n_1(\mu, T)$ y $n_2 = n_2(\mu, T)$ son las densidades volumétricas de los números de partículas en cada una de las fases (consideradas como no limitadas).

Estas dos igualdades fijan la elección de los volúmenes V_1, V_2 (y de los números de partículas $N_1 = n_1 V_1$, $N_2 = n_2 V_2$), y con ello también los valores de las partes volumétricas de todas las demás magnitudes termodinámicas. Designaremos estas partes mediante el subíndice 0, y las superficies se caracterizarán por el subíndice s; para el número de partículas tenemos, de acuerdo con la definición adoptada, $N_s = 0$.

De (142.4) se deduce para T y μ constantes (y, por consiguiente, para α también constante) $d\Omega = \alpha\,d\varsigma$; por ello, es claro que $\Omega_s = \alpha\varsigma$. De esta manera,

$$\Omega = \Omega_0 + \alpha\varsigma \tag{142.5}$$

www.FreeLibros.me

Dado que la entropía $S = -(\partial\Omega/\partial T)_{\mu,\mathcal{S}}$, su parte superficial es *

$$S_s = -\frac{\partial\Omega_s}{\partial T} = -\mathcal{S}\frac{d\alpha}{dT}. \tag{142.6}$$

Determinemos ahora la energía libre superficial; dado que $F = \Omega + N\mu$ y $N_s = 0$, se tendrá

$$F_s = \alpha\mathcal{S}. \tag{142.7}$$

En cuanto a la energía superficial, es

$$E_s = F_s + TS_s = \left(\alpha - T\frac{d\alpha}{dT}\right)\mathcal{S}. \tag{142.8}$$

La cantidad de calor absorbida en una variación isotérmica reversible del área de la superficie desde $\mathcal{S}_1$ a $\mathcal{S}_2$, es igual a

$$Q = T(S_{s2} - S_{s1}) = -T\frac{d\alpha}{dT}(\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1). \tag{142.9}$$

La suma del calor Q y del trabajo $R = \alpha(\mathcal{S}_2 - \mathcal{S}_1)$ en este mismo proceso es igual, como debía ser, a la variación de la energía $E_{s2} - E_{s1}$.

* El coeficiente α es función de una sola variable independiente; para una tal función, los conceptos de derivadas parciales respecto de μ y de T carecen por sí mismas de sentido. Sin embargo, al haber postulado que

$$N_s = -\left(\frac{\partial\Omega_s}{\partial\mu}\right)_T = 0,$$

hemos admitido formalmente que $(\partial\alpha/\partial\mu)_T = 0$; en estas condiciones, se tiene, evidentemente,

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_\mu$$

relación que es la utilizada en (142.6).

www.FreeLibros.me

PROBLEMA

Hallar la ley límite de la dependencia de la tensión superficial del helio líquido respecto de la temperatura a temperaturas bajas (K. ATKINS, 1953).

Solución. Calculemos la parte superficial de la energía libre $F_s = \alpha \mathcal{S}$ mediante la fórmula (61.1), en la que las frecuencias ω_α se refieren ahora a las vibraciones de la superficie del líquido. En el caso bidimensional, se pasa de una suma a una integral introduciendo el factor $\mathcal{S}(2\pi k\, \mathrm{d}k)/(2\pi)^2$. Después de integrar por partes, se encuentra:

$$F_s = \mathcal{S}\alpha_0 + \mathcal{S}\frac{T}{2\pi}\int \ln(1-e^{-\hbar\omega/T})k\,\mathrm{d}k = \mathcal{S}\alpha_0 - \mathcal{S}\frac{\hbar}{4\pi}\int \frac{k^2\,\mathrm{d}\omega}{e^{\hbar\omega/T}-1}$$

(α_0 es la tensión superficial para $T = 0$). Para temperaturas suficientemente bajas, sólo cuentan las vibraciones de bajas frecuencias, es decir, con números de onda pequeños (grandes longitudes de onda). Tales vibraciones representan ondas capilares hidrodinámicas, para las que

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{\varrho}k^3 \cong \frac{\alpha_0}{\varrho}k^3$$

(ϱ es la densidad del líquido *). Por consiguiente,

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\hbar}{4\pi}\left(\frac{\varrho}{\alpha_0}\right)^{2/3}\int_0^\infty \frac{\omega^{4/3}\,\mathrm{d}\omega}{e^{\hbar\,\omega/T}-1}.$$

(la rápida convergencia de la integral permite substituir el límite superior por infinito). El cálculo de la integral (véase la nota de la pág. 188) conduce al resultado

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{(T)^{7/3}}{4\pi\hbar^{4/3}}\left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^{2/3}\Gamma(7/3)\zeta(7/3) = \alpha_0 - 0{,}13\frac{(T)^{7/3}}{\hbar^{4/3}}\left(\frac{\varrho}{\alpha}\right)^{2/3}$$

* Véase *Mecánica de los medios continuos*, § 61. El razonamiento expuesto se refiere solamente al He^4 líquido y a temperaturas tan bajas que toda la masa del líquido se puede considerar superfluida. En un líquido de Fermi (He^3 líquido) las ondas capilares de ese tipo no existen debido al crecimiento sin límites de la viscosidad para $T \to 0$.

www.FreeLibros.me

§ 143. Tensión superficial de los cristales

La tensión superficial de un cuerpo anisótropo — de un cristal * — es distinta para sus distintas caras; cabe decir que es función de la orientación de la cara (es decir, de sus índices de Miller). Esta función tiene un carácter bastante singular. De una parte, la diferencia entre los valores de α para dos planos cristalinos con orientaciones tan próximas cuanto se quiera es asimismo tan pequeña cuanto se quiera, es decir, la tensión superficial puede representarse en forma de función continua de la orientación de la cara. Por otra parte, sin embargo, se puede demostrar que esta función no tiene derivada determinada en ningún punto. Así, por ejemplo, si consideramos una familia de planos cristalinos que se cortan a lo largo de una recta (sea ϕ el ángulo de rotación, con eje en esta recta, que determina la orientación de uno de ellos) encontraremos que la función $\alpha = \alpha(\phi)$ tiene, para cada valor de ϕ, dos derivadas diferentes, una en el sentido de los argumentos crecientes y otra en el de los decrecientes **.

Supongamos que se conoce la tensión superficial como función de la orientación de las caras. Se plantea la cuestión de cómo, con ayuda de esta fórmula, se puede determinar la forma de equilibrio del cristal; subrayaremos que la forma que se observa en condiciones ordinarias viene determinada por las condiciones de crecimiento del cristal y en modo alguno corresponde a una forma de equilibrio. Ésta se determina por la condición de que la energía potencial Ω sea mínima (para valores dados de T, μ y del volumen V del cristal) o, lo que es lo mismo, por la condición de mínimo de su parte superficial. Esta última es igual a

$$\Omega_s = \oint \alpha \, d\varsigma$$

donde la integral se extiende a toda la superficie del cristal (para un cuerpo isótropo es $\alpha = \text{const}$, $\Omega_s = \alpha\hat{s}$ y la forma de equilibrio viene simplemente determinada por la condición de que sea mínima la superficie total $\hat{s}$, es decir, dicha forma es una esfera).

Sea $z = z(x, y)$ la ecuación de la superficie del cristal e introduzcamos los símbolos

$$p = \frac{\partial z}{\partial x}, \qquad q = \frac{\partial z}{\partial y}$$

* Nos referimos a la tensión superficial en la frontera del cristal con un gas o un líquido.

** Para más detalles véase L. Landau, *O ravnovesnoi forme kristallov*, *Sbornik v chest'* **70**-*letiia A. F. Ioffe* (*Sobre la forma de equilibrio de los cristales*, Colección de artículos en honor del 70 aniversario de A. F. Ioffe, 1950).

www.FreeLibros.me

para las derivadas que determinan la orientación de la superficie en cada uno de sus puntos; α se puede expresar en función de éstas, $\alpha = \alpha(p, q)$. La forma de equilibrio se determina por la condición

$$\int \alpha(p,q)\sqrt{(1+p^2+q^2)}\,.\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \min \tag{143.1}$$

con la condición suplementaria

$$\int z\mathrm{d}x\mathrm{d}y = \text{const} \tag{143.2}$$

(constancia del volumen). Este problema de variaciones conduce a la ecuación diferencial

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial f}{\partial p}+\frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial f}{\partial q} = 2\lambda \tag{143.3}$$

en la que se ha introducido la notación

$$f(p,q) = \alpha(p,q)\sqrt{(1+p^2+q^2)} \tag{143.4}$$

y λ es una constante.

Por otra parte, tenemos, por definición, $\mathrm{d}z = p\,\mathrm{d}x+q\,\mathrm{d}y$; introduciendo la función auxiliar

$$\zeta = px+qy-z, \tag{143.5}$$

resulta para ella $\mathrm{d}\zeta = x\,\mathrm{d}p+y\,\mathrm{d}q$, o bien

$$x = \frac{\partial \zeta}{\partial p}, \qquad y = \frac{\partial \zeta}{\partial q}, \tag{143.6}$$

donde ζ se considera aquí como función de p y q. Escribiendo las derivadas respecto

www.FreeLibros.me

de x y y en (143.3) en forma de jacobiano, multiplicando ambos miembros de la igualdad por $\partial(x, y)/\partial(p, q)$ y teniendo en cuenta (143.6), obtendremos la ecuación

$$\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p,q)} + \frac{\partial\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial f}{\partial q}\right)}{\partial(p,q)} = 2\lambda \frac{\partial\left(\frac{\partial \zeta}{\partial p}, \frac{\partial \zeta}{\partial q}\right)}{\partial(p,q)}.$$

Esta ecuación posee la integral

$$f = \lambda\zeta = \lambda(px+qy-z),$$

o bien

$$z = \frac{1}{\lambda}\left(p\frac{\partial f}{\partial p} + q\frac{\partial f}{\partial q} - f\right). \tag{143.7}$$

Pero ésta no es sino la ecuación de la superficie envolvente de la familia de planos

$$px+qy-z = \frac{1}{\lambda}\alpha(p,q)\sqrt{(1+p^2+q^2)} \tag{143.8}$$

(donde p, q representan el papel de parámetros).

El resultado obtenido se puede traducir en la siguiente construcción geométrica. Sobre cada semirrecta que parte del origen de coordenadas y a partir de éste tomemos un segmento cuya longitud sea proporcional a $\alpha(p, q)$, donde p, q determinan la dirección de aquélla *. Por los extremos de los segmentos tracemos planos perpendiculares a los mismos; la envolvente de estos planos da precisamente la forma de equilibrio del cristal (G. V. Wulf).

Se puede demostrar (véase el artículo citado en la página 561) que el carácter singular de la función α indicado al principio del párrafo puede conducir a que la forma de equilibrio del cristal, determinada siguiendo esta regla, contenga una serie de partes planas que corresponden a planos cristalinos con valores pequeños de los índices de Miller. El tamaño de las partes planas disminuye rápidamente al aumentar dichos índices. Esto debe conducir prácticamente a que la forma de equilibrio esté constituida por un pequeño número de partes planas que, sin embargo, no se cortan formando ángulo, sino que están unidas por superficies curvadas.

* Los tres cosenos directores de la semirrecta son proporcionales a p, q, -1, respectivamente.

www.FreeLibros.me

§ 144. Presión superficial

La condición de igualdad de las presiones de dos fases en contacto se estableció (§ 12) basándola en la igualdad de las fuerzas que actúan sobre la superficie de separación tanto desde el lado de una de las fases como del de la otra. Al hacerlo, al igual que siempre hasta aquí, prescindimos de los efectos de superficie. Pero es claro que si la superficie de separación no es plana, al desplazarla cambia, en general, su área y, por ello, también la energía superficial. Con otras palabras, la existencia de una superficie de separación entre fases curvada conduce a que aparezcan fuerzas adicionales y, como resultado, las presiones de las dos fases no serán ya las mismas; su diferencia se llama *presión superficial.*

De esta manera, las condiciones de equilibrio exigirán ahora que sean constantes en todo el sistema tan solo la temperatura y el potencial químico. Para valores dados de estas magnitudes y también del volumen total del sistema, debe ser mínimo (respecto de un desplazamiento de la superficie de separación) el potencial termodinámico Ω.

Consideremos dos fases isótropas, (dos líquidos o un líquido y vapor). Ya que solamente nos interesan los aspectos termodinámicos de la cuestión, supondremos que una de las fases (la fase 1) es una esfera sumergida en la otra fase *. Entonces las presiones serán constantes en cada una de las fases y el potencial termodinámico total Ω del sistema vendrá dado por la fórmula

$$\Omega = -P_1V_1 - P_2V_2 + \alpha\varsigma \tag{144.1}$$

donde los dos primeros términos constituyen la parte volumétrica del potencial y los índices 1 y 2 se refieren a las dos fases.

Las presiones de dos fases que se encuentran en equilibrio entre sí satisfacen las ecuaciones $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T) \equiv \mu$, donde μ es el valor común de los potenciales químicos de una y de otra. Por consiguiente, para μ y T constantes hay que considerar constante tambien P_1, P_2 (y asimismo el coeficiente de tensión superficial α). Teniendo en cuenta que la suma $V_1 + V_2$ es constante, encontramos la condición de mínimo de Ω en la forma

$$d\Omega = -dV_1(P_1 - P_2) + \alpha\, d\varsigma = 0,$$

Finalmente, substituyendo aquí $V_1 = 4\pi r^3/3$, $\varsigma = 4\pi r^2$ (donde r es el radio de la esfera) se obtendrá la fórmula buscada:

* El caso general de una forma arbitraria de la superficie de separación, puede verse en *Mecánica de los medios continuos*, § 60.

www.FreeLibros.me

$$P_1 - P_2 = \frac{2\alpha}{r}. \tag{144.2}$$

En el caso de una superficie de separación plana ($r \to \infty$) las dos presiones coinciden, como era de esperar.

La fórmula (144.2) determina solamente la diferencia de presiones de las dos fases; calcularemos ahora cada una de ellas por separado.

Las presiones P_1 y P_2 satisfacen la ecuación $\mu_1(P_1, T) = \mu_2(P_2, T)$. Por otro lado, la presión común de ambas fases cuando la superficie de separación entre ellas es plana (designémosla por P_0) viene determinada, para la misma temperatura, por la relación $\mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_0, T)$. Restando miembro a miembro la segunda igualdad de la primera, se tiene:

$$\mu_1(P_1, T) - \mu_1(P_0, T) = \mu_2(P_2, T) - \mu_2(P_0, T). \tag{144.3}$$

Suponiendo que las diferencias

$$\delta P_1 = P_1 - P_0, \quad \delta P_2 = P_2 - P_0$$

son relativamente pequeñas y desarrollando respecto de ellas los dos miembros de la igualdad (144.3), se encuentra:

$$v_1 \delta P_1 = v_2 \delta P_2 \tag{144.4}$$

donde v_1, v_2 son los volúmenes moleculares [véase (24.12)]. Añadiendo a esta fórmula la (144.2) escrita en la forma $\delta P_1 - \delta P_2 = 2\alpha/r$, encontramos las incógnitas δP_1 y δP_2 en la forma

$$\delta P_1 = \frac{2\alpha}{r}\frac{v_2}{v_2 - v_1}, \qquad \delta P_2 = \frac{2\alpha}{r}\frac{v_1}{v_2 - v_1}. \tag{144.5}$$

Para una gota de líquido en vapor tenemos $v_1 \ll v_2$; considerando éste como un gas perfecto, se tiene $v_2 = T/P_2 \cong T/P_0$ y en definitiva encontramos

$$\delta P_l = \frac{2\alpha}{r}, \qquad \delta P_g = \frac{2v_l\alpha}{rT}P_0 \tag{144.6}$$

www.FreeLibros.me

(para mayor claridad escribimos los índices l y g en vez de 1 y 2). Vemos así que la presión de vapor sobre una gota es mayor que la presión de vapor saturado sobre la superficie plana del líquido, aumentando al disminuir el radio de la gota.

Para dimensiones suficientemente pequeñas de la gota, cuando $\delta P_g/P_0$ ya no es pequeño, las fórmulas (144.6) dejan de ser aplicables, ya que en virtud de la fuerte dependencia del volumen del vapor respecto de la presión es inadmisible el desarrollo efectuado al pasar de (144.3) a (144.4). Para un líquido, y debido a que su compresibilidad es pequeña, la influencia del cambio de presión es insignificante y el primer miembro de la ecuación (144.3) se puede substituir, como antes, por $v_l \delta P_l$. En el segundo miembro, en cambio, substituiremos el potencial químico del vapor por la expresión $\mu = T \ln P_g + \chi(T)$, con lo que:

$$\delta P_l = P_l - P_0 = \frac{T}{v_l} \ln \frac{P_g}{P_0}.$$

Dado que en este caso es $\delta P_l \gg \delta P_g$, la diferencia $P_l - P_0$ se puede substituir por $P_l - P_g$, y utilizando la fórmula (144.2) para la presión superficial, obtenemos en definitiva:

$$\ln \frac{P_g}{P_0} = \frac{2\alpha v_l}{rT}. \tag{144.7}$$

De manera análoga, para una burbuja de vapor en un líquido, se obtienen las mismas fórmulas (144.6-7) con los signos cambiados.

145. Tensión superficial de las disoluciones

Consideremos ahora la superficie de separación entre una solución líquida y una fase gaseosa; puede tratarse de un gas y su solución en un líquido o de una solución líquida y su vapor, etc.

De manera análoga a como se procedió en el § 142, efectuaremos la descomposición de todas las magnitudes termodinámicas del sistema considerado en partes volumétricas y superficiales; el criterio para efectuar la descomposición se fija mediante las condiciones $V = V_1 + V_2$, $N = N_1 + N_2$ para el volumen y el número de partículas del disolvente. Con otras palabras, el volumen total del sistema V se reparte por completo entre las dos fases de tal manera que multiplicando V_1 y V_2 por las correspondientes densidades volumétricas de los números de partículas de disolvente, obtendremos para la suma precisamente el número total N de partículas de disolvente en el sistema. Así, pues, por definición se tiene para la parte superficial $N_s = 0$.

www.FreeLibros.me

Junto con las demás magnitudes, también el número de partículas del soluto se representará en forma de suma de dos partes: $n = n_0 + n_s$. Cabe decir que n_0 es la cantidad de substancia disuelta que se encontraría en los volúmenes V_1 y V_2 si se la hubiera repartido en ellos con una concentración constante en cada uno, igual a la concentración volumétrica de la correspondiente disolución. El número así determinado lo mismo puede ser mayor que menor que el verdadero número total de partículas de soluto n. Si $n_s = n - n_0 > 0$, ello significa que el soluto se acumula con concentración mayor en la capa superficial (ésta es la llamada *adsorción positiva*). Si, en cambio, $n < 0$, esto significa que en la capa superficial se tiene una disminución respecto de la concentración volumétrica *(adsorción negativa)*.

El coeficiente de tensión superficial de la disolución es función no ya de una, sino de dos variables independientes. Dado que la derivada del potencial Ω respecto del potencial químico (cambiada de signo) da el correspondiente número de partículas, n_s se puede obtener mediante derivación de $\Omega_s = \alpha\mathfrak{s}$ respecto del potencial químico μ' del soluto *:

$$n_s = -\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu'} = -\mathfrak{s}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial \mu'}\right)_T. \tag{145.1}$$

Supondremos que la presión de la fase gaseosa es tan pequeña que se puede prescindir de su influencia sobre las propiedades de la fase líquida. Entonces la derivada de α en la fórmula (145.1), que debería tomarse a lo largo de la curva de equilibrio de las fases para la temperatura dada, se puede substituir por la derivada tomada a presión constante — igual a cero — (y a temperatura T constante). Considerando α como función de la temperatura y de la concentración c de la disolución, la fórmula (145.1) puede escribirse también en la forma

$$n_s = -\mathfrak{s}\left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial \mu'}\right)_{T,P}. \tag{145.2}$$

* El coeficiente α es ahora función de dos variables independientes, por ejemplo, μ' y T; en cambio, la derivada $\partial\Omega_s/\partial\mu'$ debe tomarse para valores constantes de T y del potencial químico μ del disolvente. Pero la condición admitida

$$N_s = -\left(\frac{\partial \Omega_s}{\partial \mu}\right)_{\mu',T} = 0$$

significa que, formalmente, hemos hecho $(\partial\alpha/\partial\mu)_{\mu',T} = 0$, lo que hace posible escribir la igualdad (145.1) (cf. la nota de la pág. 559).

www.FreeLibros.me

Pero según la desigualdad termodinámica (98.7) la derivada $(\partial\mu'/\partial c)_{T,P}$ es siempre positiva. Por lo tanto, de (145.2) se sigue que n_s y $(\partial\alpha/\partial c)_T$ tienen signos contrarios. Esto significa que si el soluto aumenta la tensión superficial (α crece al aumentar la concentración de la disolución), entonces se adsorbe negativamente. En cambio, las substancias que disminuyen la tensión superficial se adsorben positivamente.

Si la disolución es diluida, el potencial químico del soluto tiene la forma $\mu' = T\ln c + \psi(P, T)$ y, substituyendo esta expresión en (145.2), encontramos:

$$n_s = -\mathfrak{s}\frac{c}{T}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial c}\right)_T. \tag{145.3}$$

La fórmula análoga

$$n_s = -\mathfrak{s}\frac{P}{T}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial P}\right)_T \tag{145.4}$$

se obtiene para la adsorción de un gas (con presión P) por una superficie líquida.

Si no sólo la disolución es diluida, sino también pequeña su adsorción, se puede desarrollar α en serie de potencias de c y escribir, aproximadamente,

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 c$$

donde α_0 es la tensión superficial en la superficie de las dos fases del disolvente puro. De (145.3) se sigue entonces: $\alpha_1 = -n_s T/\mathfrak{s}c$, de modo que

$$\alpha - \alpha_0 = -\frac{n_s T}{\mathfrak{s}}. \tag{145.5}$$

Obsérvese la coincidencia de esta fórmula con la fórmula de van'tHoff para la presión osmótica (el papel del volumen lo representa aquí el área de la superficie).

§ 146. Tensión superficial de las disoluciones de electrólitos fuertes

La variación de la tensión superficial de un líquido al disolver en él un electrólito fuerte puede calcularse de manera general para las disoluciones diluidas (L. ONSAGER, N. SAMARAS, 1934).

Designemos por $w_a(x)$ la energía adicional que tiene un ion (de especie a) debido

www.FreeLibros.me

a la existencia de una superficie libre de la que el ion se encuentra a la distancia x [$w_a(x)$ tiende a cero para $x \to \infty$]. La concentración de los iones cerca de la superficie difiere de la concentración c_a en el seno de la disolución en el factor

$$e^{-w_a/T} \cong 1 - \frac{w_a}{T}.$$

Por ello, la contribución de la superficie al número total de estos iones en el líquido es igual a

$$n_{as} = -\frac{\varsigma c_a}{vT} \int_0^\infty w_a \, dx \tag{146.1}$$

(v es el volumen molecular del disolvente).

Para calcular la tensión superficial partiremos de la relación

$$\varsigma \, d\alpha = -\sum_a n_{as} \, d\mu'_a, \tag{146.2}$$

en la que la suma se extiende a todas las especies de iones presentes en la disolución. Para disoluciones diluidas ($\mu' = T \ln c_a + \psi_a$)

$$\varsigma d\alpha = -T \sum_a \frac{n_{as}}{c_a} dc_a. \tag{146.3}$$

Substituyendo aquí (146.1), encontramos:

$$d\alpha = \frac{1}{v} \sum_a dc_a \int_0^\infty w_a \, dx. \tag{146.4}$$

Conforme se verá en lo que sigue, la principal contribución a la integral procede de distancias x que son grandes comparadas con las distancias intermoleculares, pero pequeñas en comparación con el radio de Debye-Hueckel $1/\varkappa$.

La energía w_a consta de dos partes:

www.FreeLibros.me

$$w_a = \frac{\epsilon-1}{\epsilon(\epsilon+1)}\frac{e^2 z_a^2}{4x} + e z_a \phi(x). \tag{146.5}$$

El primer término corresponde a la llamada *fuerza imagen* que actúa sobre la carga ez_a situada en un medio de constante dieléctrica ε a la distancia x de su superficie. En virtud de la desigualdad $x \ll 1/\varkappa$, el efecto de pantalla de la nube iónica en torno de la carga no influye sobre esta energía. En el segundo término, $\phi(x)$ representa la variación (debida a la existencia de la superficie) del potencial del campo creado por todos los demás iones de la disolución. Este término, sin embargo, en el presente caso carece de importancia porque desaparece al substituir (146.5) en (146.4) como consecuencia del carácter eléctricamente neutro de la disolución ($\Sigma\, c_a z_a = 0$, y, por consiguiente, también $\Sigma\, z_a\, \mathrm{d}c_a = 0$).

Así, pues, efectuando la integración en (146.4), se encuentra:

$$\mathrm{d}\alpha = \frac{(\epsilon-1)e^2}{4\epsilon(\epsilon+1)v}\sum_a \ln\frac{1}{a_a \varkappa}\,\mathrm{d}(z_a^2 c_a).$$

La divergencia logarítmica de la integral en ambos límites confirma lo dicho más arriba acerca del intervalo de integración. Como límite superior eligimos, claro está, el radio de apantallamiento $1/\varkappa$ y como límite inferior una cierta cantidad a_a del orden de las dimensiones atómicas (pero diferente para las diferentes especies de iones). Recordando que $\varkappa^2$ es proporcional a la suma $\Sigma\, z_a^2 c_a$, vemos que la expresión obtenida es una diferencial exacta y puede, por ello, integrarse directamente, lo que da el resultado

$$\alpha - \alpha_0 = \frac{(\epsilon-1)e^2}{8\epsilon(\epsilon+1)v}\sum_a c_a z_a^2 \ln\frac{\lambda_a z_a^2}{\sum_b c_b z_b^2} \tag{146.6}$$

donde α_0 es la tensión superficial del disolvente puro, y λ_a son constantes sin dimensiones.

Esta fórmula resuelve el problema planteado. Haremos observar que la disolución de un electrólito fuerte aumenta la tensión superficial del líquido.

§ 147. Adsorción

En sentido estricto, se entiende por *adsorción* aquellos casos en los que la substancia disuelta prácticamente se concentra tan sólo en la superficie de la fase con-

www.FreeLibros.me

densada (adsorbente) *, sin que apenas penetre en el interior de su volumen. La « película de adsorción » que así se forma puede caracterizarse por la *concentración superficial* γ definida como número de partículas de la substancia adsorbida por unidad de área de la superficie. Para pequeñas presiones del gas que se adsorbe, la concentración γ debe ser proporcional a la presión **; en cambio, para grandes presiones el aumento de γ es menos rápido, tendiendo a un valor límite que corresponde a la formación de la llamada *película monomolecular* con las moléculas de la substancia adsorbida densamente distribuidas.

Sea μ' el potencial químico de la substancia adsorbida. De la misma manera como se procedió en el § 98 para las disoluciones volumétricas, se puede obtener para la adsorción la desigualdad termodinámica

$$\left(\frac{\partial\mu'}{\partial\gamma}\right)_T > 0 \tag{147.1}$$

del todo análoga a la desigualdad (98.7). Por otra parte, según (145.1) tenemos:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\mu'}\right)_T = -\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\gamma}\right)_T \left(\frac{\partial\gamma}{\partial\mu'}\right)_T, \tag{147.2}$$

y teniendo en cuenta la desigualdad (147.1) se sigue de aquí que

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\gamma}\right)_T < 0, \tag{147.3}$$

es decir, la tensión superficial disminuye al aumentar la concentración superficial.

El trabajo mínimo que hay que realizar para formar la película de adsorción es igual a la correspondiente variación del potencial termodinámico Ω:

$$R_{\min} = s(\alpha - \alpha_0) \tag{147.4}$$

donde α_0 es la tensión superficial sobre la superficie pura. Encontramos así, de acuerdo con (92.4), el calor de adsorción

* Para concretar, consideramos aquí la adsorción de una fase gaseosa.

** Esta regla, sin embargo, no se cumple prácticamente para la adsorción en la superficie de un sólido debido a que esta superficie nunca es de hecho suficientemente homogénea.

www.FreeLibros.me

$$Q = -\varsigma T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\alpha - \alpha_0}{T} \right)_P . \tag{147.5}$$

La película de adsorción se puede considerar como un particular sistema termodinámico « bidimensional » que lo mismo puede ser isótropo que anisótropo, con independencia de la isotropía de las dos fases volumétricas *. Se plantea así la cuestión de los posibles tipos de simetría de la película.

El sistema análogo a los cristales sólidos ordinarios sería una película « sólido-cristalina » en la que los átomos estarían dispuestos de manera regular en los nudos de una red bidimensional (plana). Esta disposición de los átomos se podría describir por una « función densidad » bidimensional $\varrho(x, y)$ (cf. § 128). Sin embargo, un análisis análogo al realizado en el § 128 para el caso de tres dimensiones revela que una tal red no puede existir, ya que debería « difuminarse » como consecuencia de las fluctuaciones térmicas (de forma que la única posibilidad resulta ser $\varrho = \text{const}$). En efecto, el cuadrado medio del desplazamiento por fluctuación se determina mediante una integral del mismo tipo (128.2) que en el caso de una red cristalina tridimensional:

$$\overline{u^2} \sim T \int\int \frac{\mathrm{d}k_x \mathrm{d}k_y}{\phi_{\mathrm{II}}(k_x, k_y)} ;$$

pero en el caso de dos dimensiones esta integral diverge logarítmicamente para pequeños valores del vector de onda.

Sin embargo, para evitar interpretaciones erróneas hay que hacer la siguiente reserva. El indicado análisis prueba únicamente que las deformaciones por fluctuación tienden a infinito cuando crecen sin límites las dimensiones del sistema (el área de su superficie), mientras que una red cristalina tridimensional se caracteriza precisamente por el hecho de que estas deformaciones se conservan finitas incluso para un sistema ilimitado. Con todo, las dimensiones de la membrana para las que las fluctuaciones se conservan todavía pequeñas pueden, de hecho, ser bastante grandes. En tales casos, una película de dimensiones finitas podría prácticamente presentar propiedades « sólido-cristalinas », y en relación con ella cabría hablar, aproximadamente, de una red bidimensional.

En sentido estricto, sin embargo, en el caso de una película de dos dimensiones considerada como una estructura ilimitada sólo podemos hablar de simetría de la correlación entre las posiciones de las diferentes moléculas para una posición dada de una de ellas; en este sentido, la anisotropía de una película es la estructura bidi-

* Estamos considerando aquí la adsorción en la superficie de un líquido: la adsorción en una superficie sólida carece de interés, en este respecto, a causa de la falta de homogeneidad que hemos señalado ya más arriba y que de hecho se presenta siempre.

Obsérvese que, en principio, es también posible la anisotropía de la superficie de separación entre dos fases isótropas (líquido y vapor) de una misma substancia pura.

www.FreeLibros.me

mensional análoga a los cristales líquidos tridimensionales (véase § 129). De acuerdo con esto, los tipos de simetría de las películas deben clasificarse según los grupos puntuales (combinaciones de planos y ejes de simetría). En este caso, los giros en torno de ejes y las reflexiones en planos deben, por supuesto, hacer coincidir la superficie de la película consigo misma y, al mismo tiempo, conservar invariable la posición mutua de las dos fases sobre cuya frontera común se encuentra la película (esto último significa que es imposible un plano de simetría que coincida con el plano de la película). Así, pues, la película puede poseer tan sólo un eje de simetría perpendicular a su plano y planos de simetría que pasen por este eje. Con otras palabras, los tipos posibles de simetría de una película quedan limitados a los grupos puntuales C_n y C_{nv}.

De manera semejante a lo que ocurre en el caso de cuerpos tridimensionales, en las películas bidimensionales es también posible la existencia de fases diferentes y los pasos de unas a otras se pueden producir tanto mediante transiciones de primera especie como de segunda. Las transiciones de segunda especie son posibles solamente entre fases de distintas simetría.

Las transiciones de primera especie, en cambio, pueden tener lugar entre fases cualesquiera, tanto entre fases de simetría diferente como entre fases de simetría igual (entre ellas, las transiciones entre dos fases isótropas del tipo gas-líquido). Las condiciones de equilibrio de dos fases de una película exigen la igualdad de sus tensiones superficiales, junto a la de sus temperaturas y de sus potenciales químicos. La primera corresponde a la condición de igualdad de las presiones en el caso de fases volumétricas y traduce simplemente la condición de equilibrio de las fuerzas que ejercen las fases una sobre otra.

§ 148. **Humectación**

Consideremos la adsorción, en la superficie de un sólido, del vapor de una substancia cuando la presión de éste es próxima a la presión de saturación. La concentración de equilibrio γ se determina por la condición de que sean iguales el potencial químico de la substancia adsorbida μ' y el potencial químico del vapor μ_g. Pueden presentarse entonces diferentes casos según sea el carácter de la dependencia de μ' respecto de γ.

Supongamos que la cantidad de substancia adsorbida crece gradualmente y que la capa de adsorción se transforma en una película líquida macroscópicamente gruesa. La « concentración superficial » γ pasa entonces a significar una magnitud proporcional al espesor de la película d: $\gamma = \varrho\, d/m$, donde m es la masa de una molécula y ϱ la densidad del líquido. Al crecer el grosor de la película, el potencial químico de la substancia que la constituye tiende a μ_l, es decir, al potencial químico del líquido másico. Convendremos en contar el valor de μ' (para valores dados P y T) a partir de este valor límite, es decir, escribiremos en lo que sigue $\mu' + \mu_l$ en vez de μ'; de esta manera, por definición, $\mu' \to 0$ para $\gamma \to \infty$.

www.FreeLibros.me

El potencial químico del vapor se puede representar en la forma

$$\mu_g = \mu_l\ (T) + T \ln \frac{p}{p_0},$$

donde $p_0(T)$ es la presión de vapor saturado; nos hemos valido aquí del hecho de que el vapor saturado, por definición, se encuentra en equilibrio con el líquido, es decir, que para $p = p_0$ debe ser $\mu_g = \mu_l$ *. La concentración superficial viene determinada por la condición $\mu' + \mu_l = \mu_g$, es decir,

$$\mu'(\gamma) = T \ln \frac{p}{p_0}. \tag{148.1}$$

Si esta ecuación queda satisfecha por algunos valores de γ, al estado estable corresponde aquél para el que es mínimo el potencial Ω_s. Refiriéndolo a 1 cm^2 de superficie, obtendremos una magnitud que se puede llamar (en el caso general de un grosor cualquiera de la película) *coeficiente efectivo de tensión superficial* α en la frontera del sólido y del vapor, coeficiente que tiene en cuenta la existencia de una capa intermedia entre ambos. Concretamente, integrando la relación (147.2) escribiremos:

$$\alpha(\gamma) = \int_{\gamma}^{\infty} \gamma \frac{d\mu'}{d\gamma}\, d\gamma + \alpha_{gl} + \alpha_{lg}. \tag{148.2}$$

La constante se elige de manera que para $\gamma \to \infty$ la función $\alpha(\gamma)$ se transforme en la suma de las tensiones superficiales sobre las fronteras de las fases « másicas » sólido-líquido y líquido-gas.

Recordaremos también que la desigualdad (147.1) es una condición necesaria para la estabilidad termodinámica de un estado, válida para valores cualesquiera de γ.

Consideraremos ahora algunos casos típicos que pueden presentarse en relación con el carácter de la función $\mu'(\gamma)$. En los gráficos que siguen, la línea continua representa la marcha de esta función en el dominio en el que las películas del líquido son macroscópicamente gruesas, y la de puntos, en el dominio de las películas de adsorción de « grosor molecular ». Claro está, representar dicha función en estos dos dominios a igual escala en un solo gráfico es, en rigor, imposible y en este sentido los gráficos tienen un carácter convencional.

* Consideramos el líquido como incompresible, esto es, prescindimos de la dependencia de su potencial químico respecto de la presión.

www.FreeLibros.me

En el primero de los casos representados (fig. 69, *a*), la función $\mu'(\gamma)$ disminuye con monotonía al crecer γ (es decir, el grosor) en el dominio de grosores macroscópicos de la película. En cuanto al dominio de dimensiones moleculares, la función $\mu'(\gamma)$ tiende aquí siempre, para $\gamma \to 0$, a $-\infty$ según la ley $\mu' = T \ln \gamma$, lo que corresponde al carácter « diluido » de la disolución de la substancia adsorbida en la superficie. La concentración de equilibrio se determina, según (148.1), por el punto de intersección de la curva con la recta horizontal $\mu' = \text{const} \leqslant 0$. En este caso, hay intersección tan sólo en el dominio de concentraciones moleculares, es decir, debe presentarse la adsorción molecular ordinaria de la que se trató en el párrafo que precede.

Si $\mu'(\gamma)$ es una función monótona creciente, constantemente negativa (fig. 69, *b*), sobre la superficie del adsorbente se forma, en el equilibrio, una película líquida de espesor macroscópico. En particular, para la presión $p = p_0$ (vapor saturado) debe formarse una película de grosor tan grande que en ella las propiedades de la substancia no difieren ya de las propiedades de un líquido másico, de modo que el vapor saturado estará en contacto con su propia fase líquida. En tal caso, se dice que el líquido moja (o humecta) completamente la superficie sólida dada.

En principio, son posibles también casos más complicados. Así, si la función $\mu'(\gamma)$ pasa por cero y posee un máximo (fig. 69, *c*) tendremos un caso de humectación, pero con formación de una película que es estable tan sólo para espesores menores que un cierto límite. En equilibrio con el vapor saturado se encuentra una película de grosor finito que corresponde al punto *A*. Este estado está separado de otro estable — el de equilibrio de la pared sólida con el líquido másico — por un dominio metaestable *AB* y un dominio de inestabilidad completa *BC*.

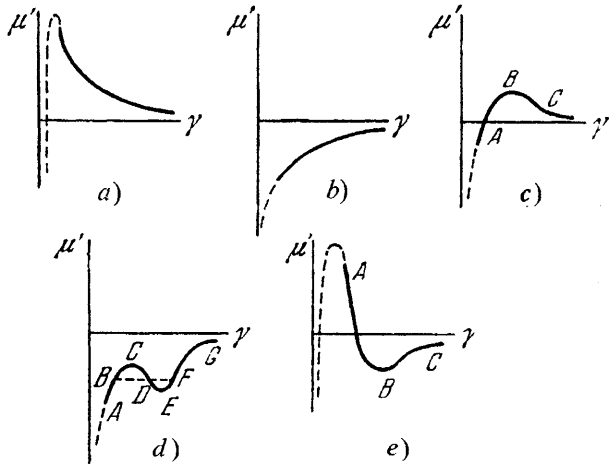


FIG. 69

www.FreeLibros.me

La curva del tipo representado en la figura 69, *d* corresponde a una película que es inestable en un determinado intervalo de grosores. La recta *BF*, que determina áreas *BCD* y *DEF* iguales, une los puntos *B* y *F* con iguales valores (para iguales μ') de α [como se ve fácilmente en (148.2)]. A las películas estables corresponden las ramas *AB* y *FG*; el intervalo *CE* es por completo inestable, y los intervalos *BC* y *EF*, metaestables.

Ambas fronteras del dominio de inestabilidad (los puntos *B* y *F*) corresponden en este caso a grosores macroscópicos de la película. A la inestabilidad en el intervalo desde un cierto grosor macroscópico hasta el molecular debería corresponder una curva del tipo representado en la figura 69, *e*. Sin embargo, una tal curva más bien conducirá, simplemente, al caso de no humectación. En efecto, a la frontera de estabilidad correspondería un punto sobre la rama *BC* tal que una recta horizontal que pase por él determinaría áreas iguales en las partes superior e inferior de la curva. Pero esta última área, ligada con las fuerzas de van der Waals (véase más adelante), será pequeña comparada con la primera, que depende de fuerzas considerablemente mayores a distancias moleculares. Esto significa que la tensión superficial en toda la rama *BC* será mayor que la que correspondería a la adsorción molecular en una superficie sólida, por lo que la película será metaestable.

El potencial químico de una película líquida (contado a partir del valor μ_l) caracteriza la diferencia de la energía de la substancia en la película respecto de su energía en el líquido másico. Es claro, por ello, que μ' viene determinado por las fuerzas de interacción entre los átomos a distancias que son grandes comparadas con las dimensiones atómicas — distancias $\sim d$ (éstas son las llamadas *fuerzas de van der Waals*). El potencial $\mu'(d)$ se puede calcular de manera general, expresándose el resultado en función de las características electromagnéticas de la pared sólida y del líquido (sus permeabilidades dieléctricas) *.

§ 149. Ángulo de contacto

Consideremos el contacto de tres cuerpos — de un sólido, un líquido y un gas (o de un sólido y dos líquidos); distinguiéndolos por los índices 1, 2 y 3, respectivamente, designemos los coeficientes de tensión superficial en sus fronteras por α_{12}, α_{13}, α_{23} (fig. 70).

En la línea de contacto de estos tres cuerpos se superponen tres fuerzas de tensión superficial, cada una de las cuales está dirigida hacia el interior de la superficie de separación entre los dos cuerpos correspondientes. Representemos por θ el ángulo entre la superficie del líquido y la superficie plana del sólido — el llamado *ángulo de contacto*. El valor de este ángulo viene determinado por la condición de equilibrio mecánico: la resultante de las tres fuerzas de tensión superficial no debe

* Véase E. I. Dzialoshinskii, E. M. Lifshits, L. P. Pitaevskii, *Obshchaia teoriia van-der-vaal'sovyj sil*, UFN, 73, 381 (1961), *Teoría general de las fuerzas de van der Waals*.

www.FreeLibros.me

tener ninguna componente sobre la superficie del sólido:

$$\alpha_{13} = \alpha_{12} + \alpha_{23} \cos\theta$$

de donde

$$\cos\theta = \frac{\alpha_{13} - \alpha_{12}}{\alpha_{23}}. \qquad (149.1)$$

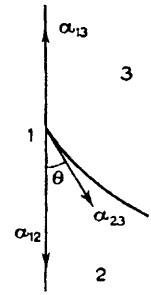


FIG. 70.

Si $\alpha_{13} > \alpha_{12}$, es decir, si la tensión superficial entre el gas y el sólido es mayor que entre el sólido y el líquido, se tendrá $\cos\theta > 0$ y el ángulo de contacto será agudo (como en la figura 70). Si, en cambio, $\alpha_{13} < \alpha_{12}$, el ángulo de contacto será obtuso.

Es evidente en (149.1) que en cualquier caso real de contacto estable debe cumplirse necesariamente la desigualdad

$$|\alpha_{13} - \alpha_{12}| \leqslant \alpha_{23} \quad ; \qquad (149.2)$$

en caso contrario, la condición de equilibrio conduciría a un valor imaginario del ángulo θ carente de sentido. Por otra parte, si entendemos por α_{12}, α_{13}, α_{23} los valores de los correspondientes coeficientes para cada par en sí, cuando no existe el tercer cuerpo, puede muy bien ocurrir que la condición (149.2) no se cumpla. En realidad, sin embargo, no hay que perder de vista que, cuando se encuentran en contacto tres cuerpos distintos, en las superficies de separación de cada dos de ellos puede, en general, formarse una película de adsorción de la tercera substancia que disminuye la tensión superficial. Los coeficientes que así resultan α satisfarán en cualquier caso la desigualdad (149.2), y dicha adsorción se producirá inevitablemente si sin ella la desigualdad no se cumple.

Si el líquido moja por completo la superficie sólida, sobre ésta se formará, no una película de adsorción, sino una película líquida macroscópicamente gruesa. Como resultado de ello, el gas entrará en contacto en todos los puntos con una misma substancia líquida, la tensión superficial entre el sólido y el gas deja de existir y no hay por qué considerarla. La condición de equilibrio mecánico dará simplemente $\cos\theta = 1$, es decir, el ángulo de contacto será igual a cero.

www.FreeLibros.me

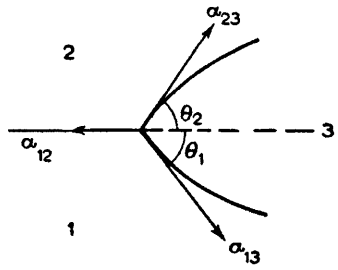


FIG. 71.

Consideraciones análogas valen para el contacto de tres cuerpos ninguno de los cuales es un sólido — una gota de un líquido (3 en la figura 71) sobre la superficie de otro líquido (1) que limita con un gas (2). Los ángulos de contacto θ_1 y θ_2 se determinan en este caso igualando a cero la resultante de las tres fuerzas de tensión superficial, es decir, de la suma vectorial:

$$\alpha_{12}+\alpha_{13}+\alpha_{23} = 0. \tag{149.3}$$

Evidentemente, cada una de las magnitudes α_{12}, α_{13}, α_{23} debe ser ahora no mayor que la suma y no menor que la diferencia de las otras dos.

§ 150. Formación de núcleos en los cambios de fase

Si una substancia se encuentra en estado metaestable, tarde o temprano pasará a otro estado que es estable. Por ejemplo, un vapor subenfriado, con el tiempo se condensará en forma de líquido; un líquido sobrecalentado se transforma en vapor. Este cambio se efectúa de la siguiente manera. En la fase homogénea se forman, gracias a las fluctuaciones, pequeñas condensaciones de la otra fase; por ejemplo, en el vapor se forman gotitas de líquido. Si el vapor es la fase estable, estas gotitas son siempre inestables y al cabo de un tiempo desaparecen. Pero si el vapor está subenfriado, para dimensiones suficientemente grandes de las gotitas que aparecen en él, éstas resultan ser estables y en el curso del tiempo seguirán creciendo transformándose, por decirlo así, en centros de condensación del vapor. Los tamaños de las gotitas deben ser suficientemente grandes para que se compense la pérdida de energía asociada con la aparición de una superficie de separación entre líquido y vapor *.

* Hay que tener presente que el mecanismo descrito de formación de una nueva fase puede existir realmente tan sólo para una substancia suficientemente pura. En la práctica, en cambio, los centros de formación de una nueva fase son de ordinario toda clase de « impurezas » — partículas de polvo, iones, etc.

www.FreeLibros.me

Así, pues, existe una determinada dimensión mínima, « crítica », que debe poseer el llamado *núcleo* (o *germen*) de la nueva fase que se forma en la fase metaestable para que pase a ser centro de formación de la fase nueva. Dado que para dimensiones menores y mayores que la crítica es estable o la una o la otra fase, el « núcleo crítico » se encuentra en equilibrio inestable con la fase metaestable. A continuación trataremos de la probabilidad de que aparezcan precisamente tales núcleos *. Debido a la rápida disminución de la probabilidad de las fluctuaciones cuando crecen sus valores, el comienzo del cambio de fase viene determinado por la probabilidad de que aparezcan núcleos que tengan precisamente las dimensiones mínimas necesarias.

Consideremos la formación de núcleos en fases isótropas — formación de gotitas de líquido en vapor subenfriado o de burbujas de vapor en un líquido sobrecalentado. Se puede admitir que un núcleo tiene forma esférica, ya que gracias a sus pequeñas dimensiones la influencia del campo gravitatorio sobre su forma es por completo insignificante. Para un núcleo que se encuentra en equilibrio con el medio que lo rodea, tenemos, según (144.2), $P' - P = 2\alpha/r$, de donde se sigue para el radio del núcleo

$$r_{cr} = \frac{2\alpha}{P' - P}. \tag{150.1}$$

(en lo que sigue las letras con apóstrofo y sin él se refieren, respectivamente, al núcleo y a la fase inicial, la metaestable).

Según la fórmula general (114.1) la probabilidad w de que aparezca por fluctuación un núcleo es proporcional a $(-R_{min}/T)$, donde R_{min} es el trabajo mínimo que hay que gastar para formarlo. Dado que la temperatura y el potencial químico de un núcleo coinciden con los valores de estas magnitudes para el medio en torno (para la fase de partida), este trabajo viene dado por la variación del potencial Ω en el proceso. Antes de que se forme el núcleo, el volumen de la fase metaestable era igual a $V+V'$ y su potencial $\Omega = -P(V+V')$. Después de la formación del núcleo de volumen V', el potencial Ω de todo el sistema es igual a $-PV-P'V'+\alpha s$.

Por consiguiente,

$$R_{min} = -(P'-P)V' + \alpha s. \tag{150.2}$$

Para un núcleo de forma esférica es $V' = (4/3)\pi r^3$, $s = 4\pi r^2$ y substituyendo r por su expresión deducida de (150.1), encontraremos:

* Para el cálculo de la probabilidad de que se formen núcleos de tamaño arbitrario, cálculo que pone de manifiesto las relaciones indicadas, véase el problema 2.

www.FreeLibros.me

$$R_{\min} = \frac{16\pi\alpha^3}{3(P'-P)^2}. \tag{150.3}$$

Al igual que en el § 144, designaremos por P_0 la presión de ambas fases (a la temperatura dada T) para una superficie plana de separación entre ellas; con otras palabras, P_0 es la presión para la que el valor de T dado representa el punto de cambio de fase ordinario a partir del cual se cuenta el sobrecalentamiento o el subenfriamiento. Si la fase metaestable está sólo ligeramente sobrecalentada o subenfriada, las diferencias $\delta P = P - P_0$, $\delta P' = P' - P_0$ son relativamente pequeñas y están ligadas por la relación (144.4):

$$v'\delta P' = v\delta P \tag{150.4}$$

donde v' y v son los volúmenes moleculares del núcleo y de la fase metaestable. Escribiendo en la fórmula (150.3) $\delta P' - \delta P$ en vez de $P' - P$ y expresando $\delta P'$ en función de δP mediante (150.4), se encuentra la probabilidad de formación de un núcleo en una fase ligeramente sobrecalentada o subenfriada

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2}{3T(v-v')^2\delta P^2}\right\}. \tag{150.5}$$

Si se trata de la formación de burbujas de vapor en un líquido sobrecalentado, se puede prescindir en esta fórmula de v en comparación con v', y entonces es

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3}{3T(\delta P)^2}\right\}. \tag{150.6}$$

En cambio, para la formación de gotitas de líquido en un vapor subenfriado, en (150.5) se puede prescindir de v' comparado con v, y en vez de v substituir $v = T/P \cong T/P_0$. Esto da:

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 P_0^2}{3T^3(\delta P)^2}\right\}. \tag{150.7}$$

El grado de metaestabilidad se puede determinar, en lugar de por δP, por la diferencia $\delta T = T - T_0$ de la temperatura T de la fase metaestable (con la que se

www.FreeLibros.me

encuentra en equilibrio el núcleo) y la temperatura T_0 de equilibrio de ambas fases para una superficie plana de separación. Según la fórmula de Clayperon-Clausius δT y δP están ligados por la relación

$$\delta P = \frac{q}{T_0(v-v')}\delta T,$$

donde q es el calor molecular de transición de la fase metaestable a la fase del núcleo. Substituyendo δP en (150.5), se obtendrá la probabilidad de formación de un núcleo en la forma

$$w \sim \exp\left\{-\frac{16\pi\alpha^3 v'^2 T_0}{3q^2(\delta T)^2}\right\} \tag{150.8}$$

Si el vapor saturado se encuentra en contacto con una superficie sólida (las paredes de una vasija) a la que el líquido dado moja por completo, la condensación de vapor tendrá lugar sin formación de núcleos, directamente sobre esta superficie. La formación de una película de líquido sobre la superficie sólida no está ligada en este caso con el trabajo gastado en la formación de la superficie y, por ello, es imposible la existencia de una fase metaestable (vapor subenfriado).

Por la misma razón es imposible, en general, sobrecalentar un cuerpo sólido a superficie libre. Lo que ocurre es que, de ordinario, los líquidos mojan completamente la superficie de una fase sólida de la misma substancia, y esto significa que la formación de una capa líquida sobre la superficie de un cuerpo que se funde no implica gasto de trabajo en la formación de la nueva superficie.

La formación de núcleos dentro de un cristal en la fusión puede tener lugar, sin embargo, en determinadas condiciones de calentamiento — por ejemplo, si el cuerpo se calienta desde dentro y su superficie se mantiene a una temperatura inferior a la del punto de fusión. La probabilidad de formación de núcleos depende entonces de las deformaciones elásticas que acompañan a la aparición de gotitas de líquido dentro del sólido *.

PROBLEMAS

1. Determinar la probabilidad de que se forme un núcleo de líquido sobre una superficie sólida para un valor conocido (diferente de cero) del ángulo de contacto θ.

Solución. El núcleo tendrá la forma de un segmento esférico, el radio de cuya base es $r \operatorname{sen}\theta$ (r es el radio de la esfera correspondiente). Su volumen vale

* Véase I. M. LIFSHITS, L. S. GULIDA, DAN SSSR, **87**, 377, 523 (1952).

www.FreeLibros.me

$$V = \frac{\pi r^3}{3}(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)$$

las áreas de su parte esférica y de su base son, respectivamente, $2\pi r^2(1-\cos\theta)$ y $\pi r^2 \operatorname{sen}^2\theta$. Utilizando la relación (140.1) que determina el ángulo de contacto, se encuentra que la variación Ω_s al formarse el núcleo es igual a

$$\alpha \cdot 2\pi r^2(1-\cos\theta) - \alpha\cos\theta \cdot \pi r^2 \operatorname{sen}^2\theta = \alpha\pi r^2(1-\cos\theta)^2(2+\cos\theta)$$

donde α es el coeficiente de tensión superficial sobre la frontera del líquido y el vapor. Esta variación Ω_s es la misma que la que se produciría al formarse en el vapor un núcleo esférico de volumen V y con tensión superficial

$$\alpha_{ef} = \alpha\left(\frac{1-\cos\theta}{2}\right)^{2/3}(2+\cos\theta)^{1/3}$$

Las fórmulas buscadas para la formación de núcleos se obtienen así a partir de las deducidas en el texto sin más que substituir en ellas α por α_{ef}.

2. Hallar la probabilidad de formación de un núcleo de tamaño arbitrario.

Solución. Considerando la fase metaestable como un medio exterior en el que se encuentra el núcleo, calculemos el trabajo de su formación de acuerdo con la fórmula (20.2):

$$R_{\min} = \Delta(E - T_0 S + P_0 V)$$

o bien, dado que en este caso el proceso tiene lugar a temperatura constante, igual a la temperatura del medio, $R_{\min} = \Delta(F + P_0 V)$. Para determinar esta cantidad, basta considerar tan sólo la cantidad de materia que pasa a la otra fase (ya que el estado del resto de la masa material en la fase metaestable se conserva invariable). Designando de nuevo las magnitudes que se refieren a la materia en la fase inicial y en la fase nueva, respectivamente, por letras sin apóstrofo y con apóstrofo, se tiene

$$R_{\min} = [F'(P') + PV' + \alpha\xi] - [F(P) + PV] = \Phi'(P') - \Phi(P) - (P'-P)V' + \alpha\xi \qquad (1)$$

(para un núcleo que se encuentra en equilibrio inestable con la fase metaestable sería $\Phi'(P') = \Phi(P)$, con lo que volveríamos a (150.2)).

Suponiendo que el grado de metaestabilidad es pequeño, tenemos: $\Phi'(P') \cong \Phi'(P) + (P'-P)V'$, de modo que (1) se reduce a

$$R_{\min} = n[\mu'(P) - \mu(P)] + \alpha\xi,$$

www.FreeLibros.me

donde $n = V'/v'$ es el número de partículas en el núcleo. Para un núcleo de forma esférica es

$$R_{\min} = -\frac{4\pi r^3}{3v'}[\mu(P) - \mu'(P)] + 4\pi r^2\alpha. \tag{2}$$

En el dominio de metaestabilidad se tiene $\mu(P) > \mu'(P)$, de modo que el primer término (el volumétrico) es negativo. La expresión (2) describe, por así decirlo, la barrera de potencial vencida al formarse un núcleo estable. Esta expresión presenta un máximo para el valor

$$r = r_{cr} = \frac{2\alpha v'}{\mu(P) - \mu'(P)},$$

que corresponde al tamaño crítico del núcleo. Para $r < r_{cr}$ es energéticamente ventajoso disminuir r y el núcleo se contrae; para $r > r_{cr}$ se favorece el crecimiento de r y el núcleo aumenta de tamaño *.

§ 151. Fluctuaciones de la curvatura de las moléculas largas

En las moléculas ordinarias, la fuerte interacción de los átomos reduce el movimiento térmico intramolecular a tan sólo pequeñas vibraciones de los átomos en torno de sus posiciones de equilibrio, sin cambiar prácticamente la forma de la molécula. Un carácter totalmente distinto tiene el comportamiento de las moléculas constituidas por una cadena muy larga de átomos (por ejemplo, las largas cadenas polímeras de hidrocarburos). La gran longitud de la molécula, y también el carácter relativamente débil de las fuerzas que tienden a mantener la forma rectilínea de equilibrio de la misma, conduce a que las incurvaciones por fluctuación de la molécula pueden llegar a ser muy notables, incluso hasta llegar a la « torsión » de la molécula. El que la longitud de una molécula sea grande permite considerarla como un sistema lineal macroscópico especial, y para el cálculo de los valores medios de las magnitudes que caracterizan su curvatura pueden aplicarse los métodos estadísticos (S. BRESLER, J. FRENKEL, 1939) **

Las moléculas que consideraremos serán de estructura homogénea en toda su longitud (como ocurre en el caso de cadenas largas de polímeros). Dado que sólo nos interesa su forma, podemos imaginar una tal molécula como un hilo continuo homogéneo. La forma de este hilo se determina dando para cada uno de sus puntos el « vector de curvatura » ϱ, dirigido a lo largo de la normal principal a la curva y cuyo valor absoluto es igual al recíproco de su radio de curvatura.

* El cálculo de $R_{\min}$ para $r = r_{cr}$ conduce, claro está, a la fórmula (150.5) obtenida en el texto si se observa que en las condiciones consideradas es $\mu(P) - \mu'(P) \cong (v - v')\delta P$.

** En la teoría expuesta, la molécula se considera como un sistema aislado, sin tener en cuenta su interacción con las moléculas que la rodean. En cambio, en una substancia condensada esta interacción puede ejercer, naturalmente, una influencia esencial sobre la forma de las moléculas. Aunque la aplicabilidad de los resultados obtenidos a la materia real es, por ello, limitada, el deducirlos tiene un notable interés metódico.

www.FreeLibros.me

Las incurvaciones que experimenta una molécula son, en general, pequeñas, en el sentido de que en cada punto su curvatura es pequeña (debido a la gran longitud de la molécula, esto en modo alguno excluye, por supuesto, el que los desplazamientos relativos de puntos de la misma alejados entre sí pueden ser muy grandes). Para valores pequeños del vector $\boldsymbol{\varrho}$, la energía libre de la molécula incurvada (referida a la unidad de longitud) puede desarrollarse en potencias de las componentes de este vector. Dado que la energía libre es mínima en la posición de equilibrio (la forma rectilínea, $\boldsymbol{\varrho} = 0$ en todos los puntos), no existen términos lineales en el desarrollo y obtenemos

$$F = F_0 + \tfrac{1}{2} \sum_{i,k} a_{ik} \varrho_i \varrho_k, \tag{151.1}$$

donde los valores de los coeficientes a_{ik} representan una propiedad característica de la molécula rectilínea (su « resistencia a la incurvación ») y, teniendo en cuenta que la molécula se ha supuesto homogénea, son constantes a lo largo de ella.

El vector $\boldsymbol{\varrho}$ está situado en el plano normal (a la línea formada por la molécula en el punto dado de la misma) y tiene en este plano dos componentes independientes. De acuerdo con esto, el conjunto de las constantes a_{ik} constituye un tensor simétrico bidimensional de segundo orden en este plano. Reduzcámoslo a sus ejes principales y designemos por a_1 y a_2 los valores principales de este tensor (el hilo que imaginamos forma la molécula no tiene por qué presentar simetría axil en sus propiedades; por ello, a_1 y a_2 no tienen por qué ser iguales). La expresión (151.1) toma en definitiva la forma

$$F = F_0 + \tfrac{1}{2}(a_1 \varrho_1^2 + a_2 \varrho_2^2),$$

donde ϱ_1 y ϱ_2 son las componentes de $\boldsymbol{\varrho}$ en las direcciones correspondientes a los ejes principales.

Finalmente, integrando a lo largo de toda la longitud de la molécula, se encuentra la variación total de su energía libre como resultado de una pequeña incurvación:

$$\Delta F_l = \tfrac{1}{2} \int (a_1 \varrho_1^2 + a_2 \varrho_2^2)\, dl \tag{151.2}$$

(l es la coordenada a lo largo del hilo). Las cantidades a_1 y a_2 son necesariamente positivas, evidentemente.

Sean $\mathbf{t}_a$ y $\mathbf{t}_b$ los vectores unitarios tangentes al hilo en dos de sus puntos (los puntos a y b) separados por un arco de longitud l. Designemos por $\theta = \theta(l)$ el ángulo formado por estos dos vectores tangentes, es decir,

www.FreeLibros.me

$$\mathbf{t}_a \cdot \mathbf{t}_b = \cos\theta.$$

Consideremos primero el caso de una curvatura tan pequeña que el ángulo θ es pequeño incluso para puntos alejados. Tracemos dos planos que pasen por el vector $\mathbf{t}_a$ y por los ejes principales del tensor a_{ik} situados en el plano normal (en el punto a). Para pequeños valores de θ, el cuadrado del ángulo θ^2 se puede representar en la forma

$$\theta^2 = \theta_1^2 + \theta_2^2 \tag{151.3}$$

donde θ_1 y θ_2 son los ángulos de giro del vector $\mathbf{t}_b$ respecto del vector $\mathbf{t}_a$ en dichos dos planos. Las componentes del vector de curvatura están ligadas con las funciones $\theta_1(l)$ y $\theta_2(l)$ por las relaciones

$$\varrho_1 = \frac{\mathrm{d}\theta_1(l)}{\mathrm{d}l}, \varrho_2 = \frac{\mathrm{d}\theta_2(l)}{\mathrm{d}l}$$

y la variación de energía libre debida a la incurvación de la molécula toma la forma

$$\Delta F_t = \frac{1}{2}\int \left[a_1\left(\frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}l}\right)^2 + a_2\left(\frac{\mathrm{d}\theta_2}{\mathrm{d}l}\right)^2\right] \mathrm{d}l. \tag{151.4}$$

Al calcular la probabilidad de fluctuación con valores dados $\theta_1(l) = \theta_1$ y $\theta_2(l) = \theta_2$ y una determinada longitud l, hay que considerar el equilibrio más completo posible para estos valores θ_1 y θ_2 (véase la nota de la página 415). Con otras palabras, hay que determinar el valor mínimo de la energía libre que es posible para los valores θ_1 y θ_2 dados. Pero una integral de la forma

$$\int_0^l \left(\frac{\mathrm{d}\theta_1}{\mathrm{d}l}\right)^2 \mathrm{d}l$$

con valores dados de la función $\theta_1(l)$ en los dos límites $[\theta_1(0) = 0, \theta_1(l) = \theta_1]$ presenta un valor mínimo si $\theta_1(l)$ varía según una ley lineal. Entonces es

$$\Delta F_t = \frac{a_1\theta_1^2}{2l} + \frac{a_2\theta_2^2}{2l},$$

www.FreeLibros.me

y dado que la probabilidad de fluctuación vale

$$w \sim e^{-\Delta F_l/T}$$

[véase (119.1)], para los cuadrados medios de los dos ángulos obtenemos:

$$\overline{\theta_1^2} = \frac{lT}{a_1}, \qquad \overline{\theta_2^2} = \frac{lT}{a_2}.$$

El cuadrado medio del ángulo $\theta(l)$ que nos interesa es igual a

$$\overline{\theta^2} = lT\left(\frac{1}{a_1}+\frac{1}{a_2}\right). \tag{151.5}$$

Como era de esperar, en esta aproximación este cuadrado resulta proporcional a la longitud del arco de molécula entre los dos puntos considerados.

El paso a incurvaciones con grandes valores de los ángulos $\theta(l)$ se puede efectuar de la siguiente manera. Los ángulos entre las direcciones de las tangentes $\mathbf{t}_a$, $\mathbf{t}_b$, $\mathbf{t}_c$ en tres puntos (a, b, c) del hilo están ligados entre sí por la relación trigonométrica

$$\cos\theta_{ac} = \cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc} - \operatorname{sen}\theta_{ab}\operatorname{sen}\theta_{bc}\cos\phi,$$

donde ϕ es el ángulo entre los plano ($\mathbf{t}_a$, $\mathbf{t}_b$) y ($\mathbf{t}_b$, $\mathbf{t}_c$). Promediando esta expresión y teniendo en cuenta que las fluctuaciones de curvatura de los diferentes arcos ab y bc de la molécula (para una dirección dada de la tangente $\mathbf{t}_b$ en el punto medio) son estadísticamente independientes en la aproximación considerada, se obtendrá

$$\overline{\cos\theta_{ac}} = \overline{\cos\theta_{ab}\cos\theta_{bc}} = \overline{\cos\theta_{ab}}\;\overline{\cos\theta_{bc}},$$

(el término en $\cos\phi$, en cambio, desaparece al promediar).

Esta relación significa que el valor medio $\overline{\cos\theta(l)}$ ha de ser una función multiplicativa de la longitud l del arco de molécula entre los dos puntos dados. Por otra parte, para pequeños valores de $\theta(l)$ debe ser, según (151.5):

$$\overline{\cos\theta(l)} \cong 1-\frac{\overline{\theta^2}}{2} = 1-\frac{lT}{a}$$

www.FreeLibros.me

donde hemos introducido la notación

$$\frac{2}{a} = \frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2}.$$

La función que satisface ambas condiciones es

$$\overline{\cos\theta(l)} = e^{-lT/a}. \tag{151.6}$$

Ésta es precisamente la fórmula buscada. Obsérvese que, para grandes distancias l, el valor medio $\overline{\cos\theta} \cong 0$, lo que corresponde a la independencia estadística de las direcciones de los segmentos de molécula suficientemente alejados.

Mediante la fórmula (151.6) es fácil determinar el cuadrado medio de la distancia R (contada en línea recta) entre los dos extremos de la molécula. Si $\mathbf{t}(l)$ es el vector unitario tangente en un punto cualquiera de la misma, el radio vector determinado por sus dos extremos es igual a

$$\mathbf{R} = \int_0^L \mathbf{t}(l)\, dl$$

(L es la longitud total de la molécula). Escribiendo el cuadrado de la integral en forma de integral doble y promediándola, obtenemos:

$$\overline{R^2} = \int_0^L \int_0^L \mathbf{t}(l_1).\mathbf{t}(l_2)\, dl_1 dl_2 = \int_0^L \int_0^L e^{-|T/a||l_1-l_2|}\, dl_1 dl .$$

El cálculo de la integral conduce a la fórmula definitiva

$$\overline{R^2} = 2\left(\frac{a}{T}\right)^2\left(\frac{LT}{a} - 1 + e^{-LT/a}\right). \tag{151.7}$$

En el caso de bajas temperaturas ($LT \ll a$) esta fórmula da:

www.FreeLibros.me

$$\overline{R^2} = L^2\left(1-\frac{LT}{3a}\right); \tag{151.8}$$

para $T \to 0$ el cuadrado medio $\overline{R^2}$ tiende, como debe ser, al cuadrado L^2 de la longitud total de la molécula. En cambio, si $LT \gg a$ (altas temperaturas o longitudes L suficientemente grandes) se tendrá

$$\overline{R^2} = \frac{2La}{T}. \tag{151.9}$$

En este caso $\overline{R^2}$ es proporcional a la primera potencia de la longitud de la molécula, de modo que la razón $\overline{R^2}/L^2$ tiende a cero cuando L tiende a infinito.

§ 152. Imposibilidad de la existencia de fases en sistemas unidimensionales

Es de interés fundamental la cuestión de si es posible la existencia de fases diferentes en sistemas unidimensionales (lineales), es decir, en sistemas en los que las partículas están situadas cerca de una cierta línea. Las consideraciones que siguen permiten dar una respuesta negativa a esta cuestión: el equilibrio termodinámico entre dos fases homogéneas en contacto en un solo punto (y que tienen unas dimensiones, una longitud, tan grande cuanto se quiera) es imposible.

Para demostrar esta proposición imaginemos un sistema lineal constituido por segmentos consecutivos de dos fases distintas colocados uno a continuación de otro alternadamente. Sea Φ_0 el potencial termodinámico de este sistema sin tener en cuenta la existencia de los puntos de contacto entre fases distintas; con otras palabras, éste es el potencial termodinámico de las cantidades totales de ambas fases, dejando aparte la influencia del haberlas separado en segmentos. Para tener en cuenta los efectos de dichos puntos de contacto, observemos que nuestro sistema se puede considerar formalmente como una « disolución » de estos puntos en las dos fases. Si esta « disolución » es diluida, el potencial termodinámico Φ del sistema tendrá la forma

$$\Phi = \Phi_0 n + T\ln\frac{n}{eL} + n\psi,$$

donde n es el número de puntos de contacto a lo largo de la longitud L. De aquí se sigue

$$\frac{\partial\Phi}{\partial n} = T\ln\frac{n}{L} + \psi.$$

www.FreeLibros.me

Para « concentraciones » n/L suficientemente pequeñas (es decir, para un número pequeño de segmentos de las diferentes fases), ln (n/L) tiene un valor negativo grande en valor absoluto, de modo que también

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n} < 0.$$

De esta manera, Φ disminuye al aumentar n y dado que Φ debe tender a un mínimo, esto significa que n ha de tender a aumentar (hasta que la derivada $\partial\Phi/\partial n$ pase a ser positiva). Con otras palabras, las dos fases tenderán a mezclarse en forma de segmentos cada vez de menor longitud, esto es, no pueden en absoluto existir como fases separadas.

www.FreeLibros.me

ÍNDICE ALFABÉTICO

Abrikosov, 298
Adiabática de Poisson, 145
Adsorción, 569, 572
Ángulo de contacto, 578
Atkins, K., 562

Beth, E., 280
Bloch, F., 248
Bogoliubov, N. N., 277, 286
Boltzmann, 32, 129
— constante de, 39
— distribución de, 128
— fórmula de, 132
— teorema de, 138
Bose, distribución de, 176, 177
— estadística de, 178
Bravais, red de, 502
Bresler, S., 585

Cálculo del coeficiente de virial en mecánica cuántica, 280
Calor, cantidad de, 49
— de reacción, 385
— latente de transición, 315
Cambios de fase, formación de núcleos, 580
— — primera especie, 523
— — segunda especie, 522
— — — — en una red bidimensional, 548
Cantidad de calor, 49
Capacidad calorífica, discontinuidad, 527
— — gas electrónico degenerado, 188
Carnot, ciclo de, 66
Ciclo de Carnot, 66
Clapeyron-Clausius, fórmula de, 318
Clases cristalográficas, 508
Clausius, R., 32
Coeficientes cinéticos, principio de simetría, 459
— del virial, 267
— — cálculo, 280
— efectivo de tensión superficial, 576
— tensión superficial, 558
Colapso gravitatorio, 413
Colisiones de las moléculas, 133
Condensación retrógrada, 372
Condición de equilibrio químico, 380
Constante de Boltzmann, 39
— equilibrio químico, 383
— Stefan-Boltzmann, 202
Contacto de fases del disolvente, 337
Correlación de las fluctuaciones, 438
— — gas perfecto, 445
— — tiempo, 452
— temporal de las fluctuaciones, varias magnitudes, 468
Cristales, simetría de, 496
— tensión superficial de, 563
Cuantos acústicos, 227
Cuasiimpulso del electrón, 250
Cuasipartícula, masa efectiva, 244
Cuerpos condensados, 208
— de gran masa, equilibrio, 398
— en rotación, 85
— — distribución de Gibbs, 120
— en un campo exterior, equilibrio de, 84
— en un medio exterior, trabajo máximo, 67
— gravitante, energía, 406
Curvas de equilibrio, 363

Debye, fórmula de interpolación, 216
Debye-Huckel, radio de, 276
Debye, temperatura de, 218
Densidad, desarrollo en potencias, 267
Desarrollo en potencias de $\hbar$, 112
— — de la densidad, 267
Desigualdades termodinámicas, 71
— — en las disoluciones, 359
Desprendimiento de calor en la disolución, 343
Diagramas de estado, ejemplos, 370
Dieléctricos sólidos, espectro electrónico, 255
Dilatación térmica de los sólidos, 220
Discontinuidad de la capacidad calorífica, 527
Disolución concentradas, tensión de vapor, 356

www.FreeLibros.me

— desprendimiento de calor, 343
— punto crítico, 362
Disoluciones, 331
— desigualdades termodinámicas, 359
— diluidas, 334
— electrólitos fuertes, 348
— — — tensión superficial, 570
— fluctuaciones, 436
— tensión superficial, 568
Disolvente, contacto de fases, 337
Distribución de Boltzmann, 128
— — en estadística clásica, 130
— de Bose, 176, 177
— de Fermi, 176
— de Gauss, 414
— — para varias magnitudes, 417
— de Gibbs, 91
— — — cuando varía el número de partículas, 122
— — energía libre, 104
— — para cuerpos en rotación, 120
— — relaciones termodinámicas, 125
— de Maxwell, 94
— de Plank, 199
— de probabilidades para un oscilador, 100
— estadística, 1
— — en la estadística cuántica, 22
Dulong y Petit, ley de, 214

Ecuación de estado, 57
— — de la materia a grandes densidades, 394
— — de un gas perfecto, 140
— de Van der Waals, 272
— reducida de Van der Waals, 330
Elementos de simetría de una red cristalina, 501
Energía de un cuerpo gravitante, 406
— libre, 53
— — de un gas perfecto de Boltzmann, 139
— — en la distribución de Gibbs, 104
Entalpía, 52
Entropía, 25
— ley de crecimiento, 32
Espacio de las fases, 2
Equilibrio de ionización, 389
— de las fases, condiciones, 313
— de los cuerpos de gran masa, 398
— de una esfera neutrónica, 409
— de un cuerpo en un campo exterior, 84
— químico, condición de, 380
— — constante de, 383
— respecto de la formación de pares, 391
— — de la substancia disuelta, 341
Escala termodinámica de temperaturas, 61
Esfera neutrónica, equilibrio, 409
Espectro de tipo Bose, 229
— — Fermi, 240
— electrónico de los dieléctricos sólidos, 255
— — de los metales, 247
Estadística clásica, distribución de Boltzmann, 130
— cuántica, distribución, 22
— de Bose, 178
Excitones, 256

Fases en equilibrio, 313
Fase de primera especie, cambios, 523
— de segunda especie, cambios, 522
— — — — (en una red bidimensional), 548
— — — variación de la simetría en un cambio, 533
Fedorov, E. S., 512
Fermi, distribución de, 176
Física estadística, principios fundamentales, 1
Fluctuación cuadrática media, 8
— relativa, 9
Fluctuaciones, 414
— correlación de, 438
— de la curvatura de las moléculas largas, 585
— de las magnitudes termodinámicas fundamentales, 422
— en el punto crítico, 441
— en las disoluciones, 436
— en un gas perfecto, 430
— no termodinámicas de una magnitud, 482
— — de varias magnitudes, 488
— termodinámicas, 454
Fonones, 223
Formación de núcleos en los cambios de fase, 580
Fórmula de Boltzmann, 132
— de Clapeyron-Clausius, 318
— de interpolación, 269
— — de Debye, 216
— de Plank, 200
— de Poisson, 433
— de Rayleigh-Jeans, 201
— de Van der Waals, 269
— de Wien, 201
Frenkel, J., 585
Fuerzas de Van der Waals, 578

www.FreeLibros.me

Función disipativa, 464
Furzov, V., 445

Galanin, A., 445
Gas de Bose «casi perfecto» degenerado, 284
— — degenerado, 195
— de Fermi, «casi perfecto» degenerado con atracción entre partículas, 300
— — — — — con repulsión entre partículas, 293
— diatómico con moléculas de átomos idénticos. Rotación de las moléculas, 163
— — Influencia del momento cinético electrónico, 170
— — Vibraciones de los átomos, 166
— electrónico degenerado, 185
— — — capacidad calorífica, 188
— — — relativista, 192
— monoatómico, influencia del momento cinético electrónico, 156
— perfecto, 128
— — con capacidad calorífica constante, 144
— — correlación de las fluctuaciones, 445
— — de Boltzmann, energía libre, 139
— — ecuación de estado, 140
— — fluctuaciones, 430
— — monoatómico, 153
— — no en equilibrio, 136
— poliatómico, 172
— totalmente ionizado, 274
— y líquido, disoluciones, 376
Gases de Bose de partículas elementales, 181
— — no en equilibrio, 179
— de Fermi de partículas elementales, 181
— — no en equilibrio, 179
— diatómicos, con molécula de átomos distintos. Rotación de las moléculas, 159
— reales, 261
— — desviaciones respecto del carácter perfecto, 261
Gauss, distribución de, 414
Gibbs, distribución de, 91
— regla de las fases, 333
Gropper, 112
Grüneisen, Ley de, 222
Grupos espaciales, 511
— — representaciones irreducibles, 516

Herzberg, K., 355

Humectación, 575

Imposibilidad de la existencia de fases en sistemas unidimensionales, 590
Independencia estadística, 6
Índices de Miller, 515
Influencia mutua de los solutos, 346
Intersección de las curvas especiales de una superficie de equilibrio, 375

Jalatnikov, I., 298
Joule-Thomson, proceso de, 63

Kirchhoff, Ley de, 205

Landau, L., 497
Le Chatelier, principio de, 74
Ley de acción de las masas, 382
— de crecimiento de la entropía, 32
— de Dulong y Petit, 214
— de equipartición, 150
— de los estados correspondientes, 330
— — independientes, 328
— de Grüneisen, 222
— de Kirchhoff, 205
— de Pascal, 47
Leyes estadísticas, 2
Liouville, teorema de, 10
Líquido cuántico, espectro de tipo Bose, 229
— — — — Fermi, 240

Magnitudes termodinámicas, 37
— — relación al número de partículas, 80
— — relaciones entre derivadas, 56
— — fundamentales, fluctuaciones, 422
Materia a grandes densidades, ecuación de estado, 394
— — — propiedades, 394
Matriz estadística, 16
Maxwell, distribución de, 94
Mendeleev, D. I., 320
Metales, espectro electrónico, 247
Método de las funciones de correlación, 277
Mezcla de gases perfectos, 351
— de isótopos, 353
Miller, índice de, 515
Moléculas, colisiones, 133
— largas, fluctuaciones de la curvatura, 585
Movimiento macroscópico, 40

Nernst, teorema de, 78

www.FreeLibros.me

Onsager, L., 457, 570
Ornstein, 441
Oscilador, distribución de probabilidades, 100

Partículas elementales, gases de Bose, 181
— — — de Fermi, 181
Pauli, principio de, 176
Peierls, R., 497
Perturbaciones, teoría termodinámica, 108
Peso estadístico del sistema aislado, 29
Plank, distribución de, 199
— fórmula de, 200
Poisson, adiabática de, 145
— fórmula de, 433
Potencial químico, 81
— termodinámico, 53
Presión, 46
— osmótica, 336
— superficial, 566
Principio de Le Chatelier, 74
— de Pauli, 176
— de simetría de los coeficientes cinéticos, 459
Principios fundamentales de la física estadística, 1
Proceso adiabático, 42
— Joule-Thomson, 63, 266
Propiedades de la materia a grandes densidades, 394
Punto crítico, 320
— — de la disolución, 362
— — fluctuaciones, 441
— — propiedad de la materia cerca del, 323
— — de transiciones de segunda especie, 546
— de inversión, 266
Puntos aislados y críticos de transición continua, 546

Radiación negra, 199
Radio de Debye-Hückel, 276
Rayleigh-Jeans, fórmula de, 201
Reacciones químicas, 380
Red de Bravais, 502
— cristalina, elementos de simetría, 501
— recíproca, 512
Regla de las fases, 332
— — de Gibbs, 333
Relaciones termodinámicas a partir de la distribución de Gibbs, 125
— — en el dominio relativista, 88
Rendimiento, 66
Representación idéntica del grupo, 535
Representaciones irreducibles de los grupos espaciales, 516
Rotones, 232

Samaras, N., 570
Shotky, 527
Simetría de los coeficientes cinéticos, 458
— de la configuración de las partículas en un cuerpo, 496
— de los cristales, 496
— en la orientación de las moléculas, 500
Sistema cúbico, 507
— hexagonal, 507
— monoclínico, 506
— rómbico, 506
— romboédrico, 507
— tetragonal, 507
— triclínico, 505
Sistemas cristalinos, 504
— con diferentes partículas, 331
Suma estadística, 105
Sólidos, altas temperaturas, 213
— bajas temperaturas, 208
— dilatación térmica, 220
Superfluidez, 234
Stefan-Boltzmann, constante de, 202
Superficie de equilibrio, intersección de curvas especiales, 375
Superficies, 558
Susceptibilidad generalizada, 473

Teller, E., 355
Temperatura, 37
— absoluta, 38
— de Debye, 218
— de degeneración, 187
Temperaturas, escalas termodinámicas, 61
— negativas, 257
Tensión superficial, 558
— — coeficiente de, 558
— — — efectivo, 576
— — de cristales, 563
— — de disoluciones, 568
— — — de electrólitos fuertes, 570
— de vapor sobre una disolución concentrada, 356
Teorema de Liouville, 10
— de Nernst, 78
— H de Boltzmann, 138
Teoría termodinámica de perturbaciones, 108

www.FreeLibros.me

Tiempo de relajación, 6
Trabajo, 49
— máximo, 65
— — de un cuerpo en un medio exterior, 67

Uhlenbeck, 112, 280

Van der Waals, Ecuación, 272
— — ecuación reducida, 330
— — Fórmula, 269
— — fuerzas de, 578
Variación de la simetría en un cambio de fase de segunda especie, 533

Wien, fórmula de, 201
Wigner, 112, 527
Wulf, G. V., 565

Zernike, 441

www.FreeLibros.me