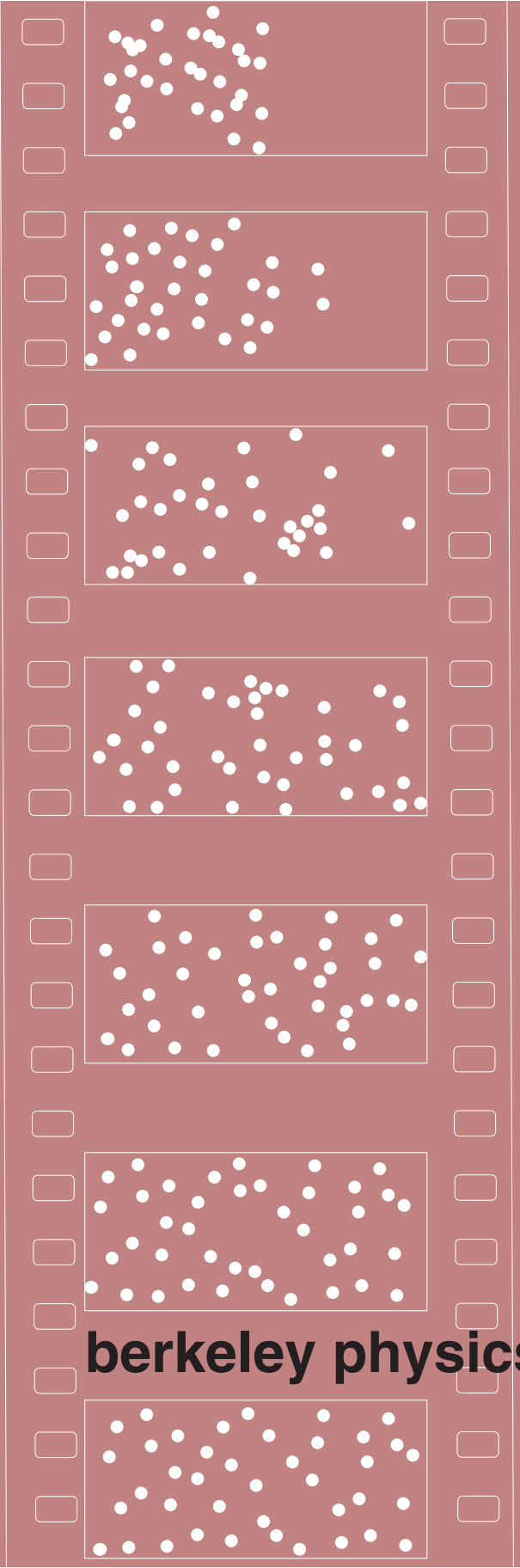


# física estadística

Edición digital:

Educación para todos

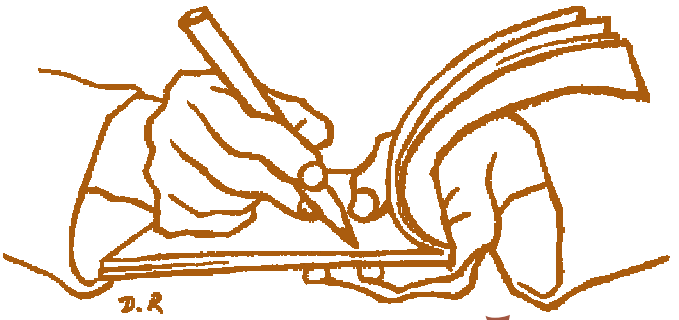
TALLERES ESTUDIANTILES **CIENCIAS UNAM**

## berkeley physics course - volumen 5

*SEGUNDA EDICIÓN*

Edición impresa: Reverté

# Educación para todos




*Educación para todos* no es un proyecto lucrativo, sino un esfuerzo colectivo de estudiantes y profesores de la UNAM para facilitar el acceso a los materiales necesarios para la educación de la mayor cantidad de gente posible. Pensamos editar en formato digital libros que por su alto costo, o bien porque ya no se consiguen en bibliotecas y librerías, no son accesibles para todos.

Invitamos a todos los interesados en participar en este proyecto a sugerir títulos, a prestarnos los textos para su digitalización y a ayudarnos en toda la labor técnica que implica su reproducción. El nuestro, es un proyecto colectivo *abierto* a la participación de cualquier persona y todas las colaboraciones son bienvenidas.

Nos encuentras en los Talleres Estudiantiles de la Facultad de Ciencias y puedes ponerte en contacto con nosotros a la siguiente dirección de correo electrónico:

eduktodos@gmail.com
http://eduktodos.org.mx

# Símbolos matemáticos

| | |
|---|---|
| $=$ | es igual a |
| $\equiv$ | es (por definición) idénticamente igual a |
| $\approx$ | es aproximadamente igual a |
| $\sim$ | es del orden de |
| $\propto$ | es proporcional a |
| $\neq$ | es distinto de |
| $\not\approx$ | no es aproximado a |
| $>$ | es mayor que |
| $\gg$ | es mucho mayor que |
| $\ggg$ | es muchísimo mayor que |
| $\geq$ | es mayor o igual que |
| $\gtrsim$ | es mayor o aproximadamente igual que |
| $<$ | es menor que |
| $\ll$ | es mucho menor que |
| $\lll$ | es muchísimo menor que |
| $\leq$ | menor o igual que |
| $\lesssim$ | es menor o aproximadamente iqual que |
| $\exp u$ | $e^u$ |
| $\ln u$ | logaritmo natural de $u$ (de base $e$) |

# Alfabeto griego

| | | |
|---|---|---|
| A | $\alpha$ | alfa |
| B | $\beta$ | beta |
| $\Gamma$ | $\gamma$ | gamma |
| $\Delta$ | $\delta$, $\partial$ | delta |
| E | $\epsilon$ | epsilon |
| Z | $\zeta$ | zeta |
| H | $\eta$ | eta |
| $\Theta$ | $\theta$, $\vartheta$ | teta |
| I | $\iota$ | iota |
| K | $\kappa$, $\varkappa$ | kappa |
| $\Lambda$ | $\lambda$ | lambda |
| M | $\mu$ | mu |
| N | $\nu$ | nu |
| $\Xi$ | $\xi$ | xi |
| O | $o$ | omicron |
| $\Pi$ | $\pi$ | pi |
| P | $\rho$ | ro |
| $\Sigma$ | $\sigma$ | sigma |
| T | $\tau$ | tau |
| $\Upsilon$ | $\upsilon$ | upsilon |
| $\Phi$ | $\phi$, $\varphi$ | fi |
| X | $\chi$ | ji |
| $\Psi$ | $\psi$ | psi |
| $\Omega$ | $\omega$ | omega |

***Cubierta del libro***

*Las cintas de película de la cubierta aclaran las ideas fundamentales de irreversibilidad y fluctuaciones mostrando el movimiento de 40 partículas en el interior de una caja. Las cintas se prepararon mediante un ordenador electrónico programado para calcular trayectorias de partículas. (Para más detalles, véanse las págs. 11, 25 y 26 del texto). La cubierta delantera ilustra la tendencia irreversible al equilibrio cuando se parte de la situación inicial extraordinariamente no aleatoria en que todas las partículas están situadas en la mitad izquierda de la caja. La cubierta trasera (leída en dirección ascendente desde abajo hacia arriba) ilustra la tendencia irreversible al equilibrio si, partiendo de la situación inicial de la parte superior de la cubierta delantera, se invierten las velocidades de todas las partículas (o lo que es equivalente, si imaginamos que se invierte el sentido del tiempo). Las cintas de las cubiertas trasera y delantera leídas consecutivamente en sentido descendente ilustran el caso de una fluctuación muy grande, presente rara vez en el equilibrio.*

# física estadística

# física estadística

**berkeley physics course — volumen 5**

*La preparación de este curso fue realizada por el Educational Services Incorporated patrocinada por el National Science Foundation.*

***F. Reif***

*Profesor de Física*
*University of California*
*Berkeley*

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

*Título de la obra original:*
**STATISCAL PHYSICS**

*Edición original en lengua inglesa publicada por:*
**McGraw-Hill Book Company**

**Copyright © McGraw-Hill, Inc.**

*Versión española por:*
**Prof. Dr. J. Aguilar Peris**
*Catedrático de Termología*
*de la Universidad de Madrid*

**Juan de la Rubia**
*Doctor en Ciencias Físicas,*
*Prof. adjunto de la Universidad de Madrid*

***Propiedad de:***
**EDITORIAL REVERTÉ, S. A.**
**Loreto, 13-15, Local B**
**08029 Barcelona**

Reservados todos los derechos. La reproducción total o parcial de esta obra, por cualquier medio o procedimiento, comprendidos la reprografía y el tratamiento informático y la distribución de ejemplares de ella mediante alquiler o préstamo públicos, queda rigurosamente prohibida, sin la autorización escrita de los titulares del copyright, bajo las sanciones establecidas por las leyes.

Edición en español

**© EDITORIAL REVERTÉ, S.A., 1993**

Impreso en España - Printed in Spain

ISBN - 84 - 291 - 4025-5 - Tomo 5
ISBN - 84 - 291 - 4020-4 - Obra completa
Depósito Legal: B - 230 - 1993

Impreso por LIBERGRAF, S.A.
Constitución 19, interior (Can Batlló)
08014 BARCELONA

# Prólogo al Berkeley Physics Course

Éste es un curso de física de dos años, a nivel intermedio, para los estudiantes de ciencias e ingeniería. La intención de los autores ha sido presentar la física tan elemental como sea posible, de la misma forma que la usan los físicos en la primera línea de su campo. Hemos pretendido hacer un curso que subraye vigorosamente los fundamentos de las física. Nuestros objetivos específicos fueron introducir coherentemente, en una sucesión elemental, las ideas de la relatividad restringida, de la física cuántica y de la física estadística.

Este curso está designado para todo estudiante que haya tenido un curso de física en un centro de enseñanza superior. Al mismo tiempo que este curso, debería seguirse un curso de matemáticas, incluyendo cálculo.

Actualmente, existen en los Estados Unidos varios nuevos cursos de física intermedia en desarrollo. La idea de hacer un nuevo curso ha surgido de varios físicos afectados por las necesidades del progreso de la ciencia y de la ingeniería a la vez que intensificar la ciencia en los centros de grado medio y superior. Nuestro propio curso se concibió en una conversación entre Philip Morrison de la Universidad de Cornell y C. Kittel a finales de 1961. Nos animaron John Mays y sus colegas de la National Science Foundation, y Walter C. Michels, entonces Presidente de la Comisión en College Physics. Un comité de circunstancias se creó para guiar este curso desde sus etapas iniciales. El comité original constaba de Luis Álvarez, William B. Fretter, Charles Kittel, Walter D. Knight, Philip Morrison, Edward M. Purcell, Malvin A. Ruderman y Jerrold R. Zacharias. La primera reunión del comité fue en mayo de 1962, en Berkeley; entonces se trazó un bosquejo provisional de un curso de física completamente nuevo. Debido a importantes obligaciones de varios de los miembros originales, el comité se reorganizó parcialmente en enero de 1964, y ahora consta de los consignados más adelante. Las contribuciones de otros se agradecen en los prólogos de cada uno de los volúmenes.

El esquema provisional y su espíritu asociado tuvieron una gran influencia en el curso producido finalmente. El esquema cubría en detalle los conceptos y actitudes que creíamos podían y debían enseñarse a unos estudiantes que empezaban sus estudios superiores de ciencias e ingeniería. Nunca fue nuestra intención desarrollar un curso limitado a estudiantes excepcionales ni a los alumnos en posición avanzada. Hemos procurado presentar los principios de la física desde puntos de vista modernos y unificados, y partes del curso pueden por tanto parecer casi tan nuevas al profesor como a los alumnos.

Los cinco volúmenes del curso, tal como se planificó, constarán de:

I. Mecánica (Kittel, Knight, Ruderman)
II. Electricidad y Magnetismo (Purcell)
III. Ondas y oscilaciones (Crawford)
IV. Física cuántica (Wichmann)
V. Física estadística (Reif)

Los autores de cada volumen han tenido la libertad de escoger el estilo y método de presentación que les ha parecido apropiado a su tema.

La actividad inicial del curso condujo a Alan M. Portis a diseñar una nueva física elemental de laboratorio, ahora conocida por Física de Laboratorio de Berkeley. Debido a que el curso subraya los principios de la física, algunos profesores pueden tener la sensación de que no se trata suficientemente de la física experimental. El laboratorio está sobrado de experimentos importantes y está proyectado para compensar el curso.

La asistencia financiera al desarrollo del curso vino de la National Science Foundation, con considerable aportación indirecta de la Universidad de California. Los fondos los administró la Educational Services Incorporated, una organización desinteresada establecida para administrar los sucesivos programas de mejora. Estamos en deuda, muy particularmente, con Gilbert Oakley, James Aldrich, y William Jones, todos del ESI, por su simpático y vigoroso apoyo. El ESI estableció en Berkeley una oficina bajo la competente dirección de la Sra. Mary R. Maloney para ayudar al desarrollo del curso y del laboratorio. La Universidad de California no tiene conexión oficial con nuestro programa, pero nos ha ayudado de forma importante. Por esta ayuda, agradecemos en particular a los directores sucesivos del Departamento de Física, August C. Helmholtz y Burton J. Moyer; al claustro y miembros no académicos del Departamento; Donald Coney, y muchos otros de la Universidad. Abraham Olshen nos ayudó mucho en los primeros problemas de organización.

Las correcciones y sugerencias serán siempre bien recibidas.

Eugene D. Commins
Frank S. Crawford, Jr.
Walter D. Knight
Philip Morrison
Alan M. Portis
Edward M. Purcell
Frederick Reif
Malvin A. Ruderman
Eyvind H. Wichmann
Charles Kittel, *Director*

Berkeley, California

# Prólogo al Volumen V

Este último volumen del Berkeley PhysicsCourse está dedicado al estudio de los sistemas a gran escala (es decir, *macroscópicos*) compuestos de muchos átomos o moléculas; así constituye una introducción a los temas de la mecánica estadística, teoría cinética, termodinámica y calor. El método que se ha seguido no se ciñe al desarrollo histórico de estos temas ni se desenvuelve siguiendo las líneas tradicionales. Su objeto ha sido preferentemente adoptar un punto de vista moderno y demostrar, del modo más sencillo posible, cómo las nociones básicas de la teoría atómica conducen a un esquema coherente conceptual capaz de describir y predecir las propiedades de los sistemas macroscópicos.

Al escribir este libro se ha pensado en un alumno que, libre de cualquier conocimiento anterior sobre el tema, se encuentra con él por primera vez desde el punto favorable de sus estudios previos de física elemental y propiedades atómicas. Hemos escogido, por lo tanto, un orden de presentación que puede parecer adecuado a este tipo de estudiante si intenta descubrir por sí mismo cómo adquirir una mayor comprensión de los sistemas macroscópicos. A fin de conseguir una presentación coherente y unificada, se ha basado todo el texto en la elaboración sistemática de un principio sencillo, la tendencia de un sistema aislado a acercarse a la situación de mayor desorden. Aunque se restringe el tema a sistemas sencillos, se les ha estudiado por métodos que son de gran aplicación y fácilmente generalizables. Sobre todo, se ha intentado reforzar la apreciación del sentido físico, la habilidad de percibir rápida y simplemente las relaciones de importancia. Así pues, se ha procurado estudiar las ideas físicas con la extensión conveniente sin perderse en formalismos matemáticos, presentar ejemplos sencillos para ilustrar los conceptos generales abstractos, hacer estimaciones numéricas de magnitudes de interés y relacionar la teoría con el mundo real de la observación y el experimento.

El tema principal objeto de este volumen se ha seleccionado con cuidado. Nuestra intención ha sido resaltar los conceptos más fundamentales que resultarán útiles tanto a los físicos como a los estudiantes de química, biología o ingeniería. Las Notas para el

profesor y el alumno resumen la organización y contenido del libro y proporcionan algunas guías a los presuntos profesores y alumnos. El orden no convencional de presentación, proyectado para resaltar la relación entre los niveles de descripción macroscópico y atómico, no sacrifica necesariamente las virtudes inherentes en procedimientos de enfoque más tradicionales. En particular resulta conveniente mencionar las siguientes características:

1) El estudiante que termine el Capítulo 7 (aunque haya omitido el Cap. 6) conocerá los principios fundamentales y las aplicaciones básicas de la termodinámica clásica del mismo modo que si los hubiese estudiado siguiendo los métodos tradicionales. Naturalmente, habrá adquirido también una mayor comprensión del significado de la entropía y un conocimiento considerable de física estadística.

2) Se ha resaltado cuidadosamente que la teoría estadística conduce a ciertos resultados que tienen un contenido puramente macroscópico y que son completamente independientes de cualquier modelo que podamos suponer sobre la estructura atómica de los sistemas en consideración. Se hace así explícitamente evidente la generalidad y la independencia de modelos de las leyes de la termodinámica clásica.

3) Aunque un desarrollo histórico rara vez constituye la introducción más lógica y clara a un tema, un conocimiento de la evolución de las ideas científicas es simultáneamente interesante e instructivo. Por lo tanto, se han incluido en el texto algunas notas pertinentes, referencias y fotografías de científicos destacados, pensados todos para dar al alumno cierta perspectiva referente al desarrollo histórico del tema.

Los requisitos previos necesarios para el estudio de este volumen incluyen, además de un conocimiento rudimentario de la mecánica y electromagnetismo clásicos, un conocimiento de los conceptos más simples de la atomística y de los siguientes conceptos cuánticos en su forma más sencilla: el significado de los estados cuánticos y niveles energéticos, el principio de incertidumbre de Heisenberg, la longitud de onda de De Broglie, la noción de spin y el problema de una partícula libre en una caja. Los conocimientos de matemáticas necesarios no van más allá de las derivadas e integrales sencillas además de nociones sobre las series de Taylor. Cualquier estudiante familiarizado con los principales temas estudiados en los tomos anteriores del Berkeley Physics Course (particularmente en el Vol. IV) deberá considerarse suficiente-

mente preparado para este texto. También podrá utilizarse perfectamente este libro como colofón de cualquier otro curso análogo de física moderna.

Como se indicó al principio de este prólogo, nuestro objeto ha sido penetrar en la esencia de un tema complejo lo necesario para que parezca sencillo, coherente y fácilmente accesible a los principiantes. Aunque este propósito es de gran interés, reconocemos que es difícil de conseguir. Ciertamente, la redacción de este libro ha sido una tarea ardua e inacabable que ha consumido una cantidad increíble de tiempo y de paciencia. Sería una cierta compensación saber que hemos conseguido nuestro propósito lo suficiente como para que este libro se considere de utilidad.

*F. Reif*

# Agradecimiento

Agradezco al profesor Allan N. Kaufman por su lectura crítica del manuscrito final y por haberme prestado siempre sus beneficiosas opiniones. Los profesores Charles Kittel y Edward M. Purcell hicieron interesantes comentarios sobre una versión inicial de los dos primeros capítulos. Entre los alumnos ya graduados debo mencionar a Richard Hess, quien hizo gran número de útiles observaciones sobre la edición preliminar de este volumen y a Leonard Schlessinger, que resolvió completamente los problemas y suministró la lista de sus soluciones que aparecen al final del libro. Me siento particuarmente en deuda con el alumno Jay Dratler que leyó toda la edición preliminar y buena parte del manuscrito final. No conociendo en un principio esta materia, la aprendió por sí mismo mediante este texto y demostró en este proceso un fino talento para detectar párrafos oscuros y para hacer sugerencias constructivas. Es probablemente quien ha contribuido más notablemente al mejoramiento del libro.

La obtención de las figuras construidas por la calculadora empleó una cantidad apreciable de esfuerzo y tiempo. Deseo, por lo tanto, expresar un caluroso agradecimiento al Dr. Berni J. Alder que me ayudó en gran manera en esta tarea con su cooperación personal sin verse obligado por ninguna compensación económica. Mis ideas sobre estas figuras nunca hubieran dado fruto si no hubiese puesto a mi disposición su experiencia en este tipo de máquinas. Espero continuar esta colaboración en el futuro haciendo posible algunas películas, construidas con ayuda de la calculadora, que ayudarán a ilustrar las mismas ideas en una forma más eficaz.

Mrs. Beverly Sykes y, posteriormente, Mrs. Patricia Cannady fueron mis leales secretarias durante el largo período que estuve ocupado en este libro. Tengo una gran deuda con ellas por su habilidad en descifrar y escribir a máquina las diferentes versiones manuscritas. También debo gratitud a otras diversas personas por su ayuda en la producción de este libro. Entre ellas citaré a Mrs. Mary R. Maloney y Mrs. Lila Lowell, que me ayudaron en diversas tareas, y a Mr. Félix Cooper que es responsable de las figuras. Finalmente, agradezco a Mr. William R. Joves, de Edu-

cational Services Inc. sus esfuerzos para estrechar las relaciones con la National Science Foundation.

Este volumen está en deuda con *Fundamentals of Statistical and Termal Physics* (FSTP), mi libro anterior publicado por McGraw-Hill en 1965, que representaba un intento de innovación en materia de enseñanza a un nivel más avanzado. Mi amplia experiencia, conseguida del FSTP, y muchos detalles de presentación han sido incorporados al presente libro.[1] Deseo, por lo tanto expresar mi gratitud a todos aquellos que me ayudaron a escribir el FSTP y a los que me hicieron algunos comentarios críticos constructivos desde su publicación. También debo agradecer a la McGraw-Hill Book Company por resolver las dificultades en los derechos de propiedad concediéndome una autorización sin restricciones para incluir material del FSTP en el presente volumen.

Aunque estoy satisfecho con el método general desarrollado en el FSTP, he de reconocer que la exposición podría haber sido más sencilla en algunos casos y más profunda. Por consiguiente, he hecho uso de estas nuevas ideas para incluir en el volumen presente todas las mejoras en organización y presentación previstas para una segunda edición del FSTP. En virtud de su punto de vista análogo, el FSTP puede ser una referencia útil para los alumnos interesados en continuar ciertos temas más allá del nivel del presente libro; deben, sin embargo, tener cuidado con ciertos cambios de notación.

Aunque el volumen presente es parte del proyecto del Berkeley Physics Course, debe indicarse que la responsabilidad en la redacción de este volumen ha sido sólo mía. Cualquier defecto del mismo (y se han observado algunos incluso durante la lectura de pruebas) y su responsabilidad debe pesar, por tanto, únicamente sobre mis hombros.

---

[1] Algunas partes de este texto son por ello objeto de los derechos de propiedad del FSTP.

# Notas al programa

***Organización del libro***

El texto está dividido en tres partes principales que se describirán a continuación:

**Parte A: Nociones preliminares** (Capítulos 1 y 2)

**Capítulo 1:** Este capítulo proporciona una introducción cualitativa a los conceptos físicos más fundamentales que han de estudiarse en este texto. Ha sido proyectado para que el estudiante aprecie las características distintivas de los sistemas macroscópicos y para orientar su mente hacia líneas que sean fructíferas.

**Capítulo 2:** Es de naturaleza un poco más matemática y se pretende que familiarice al alumno con las nociones de la teoría de probabilidades. No se supone que posea ningún conocimiento previo sobre probabilidad. A lo largo del capítulo se resalta el concepto de conjuntos, y todos los ejemplos se han ideado para aclarar casos de interés físico. Aunque este capítulo está orientado hacia subsiguientes aplicaciones en el resto del libro, se pretende, naturalmente que los conceptos probabilísticos estudiados aquí sean útiles al alumno en contextos más amplios.

No deberá emplearse mucho tiempo en estos capítulos. En realidad, algunos alumnos pueden tener una preparación básica suficiente para estar familiarizados con algunos de los temas aquí tratados. Sin embargo, se recomienda encarecidamente que *no* pasen por alto estos dos capítulos, sino que los consideren como un interesante repaso.

**Parte B: Teórica básica** (Capítulos 3, 4 y 5)

Esta parte constituye la base principal del libro. El desarrollo lógico y cuantitativo de la materia de este volumen empieza realmente en el Capítulo 3). (En este sentido podrían haberse omitido los dos primeros capítulos, pero ello habría sido muy poco aconsejable pedagógicamente).

**Capítulo 3:** Este capítulo estudia cómo se describe un sistema compuesto por muchas partículas en términos estadísticos. Presenta también los postulados básicos de la teoría estadística. Al final de este capítulo el alumno deberá haberse dado cuenta de

que la comprensión cuantitativa de los sistemas macroscópicos descansa esencialmente sobre consideraciones en las que interviene el recuento de los estados accesibles a los sistemas. Sin embargo, puede pasarle inadvertido que esta idea es de la mayor utilidad.

**Capítulo 4:** Este capítulo es de interés máximo. Empieza, con bastante sencillez, investigando cómo interaccionan dos sistemas con intercambio de calor únicamente. Este estudio lleva rápidamente, sin embargo, a los conceptos fundamentales de entropía, de temperatura absoluta y de distribución canónica (o factor de Boltzmann). Al final del capítulo el alumno está en posición de tratar con problemas totalmente prácticos y ciertamente, habrá aprendido cómo calcular a partir de los principios fundamentales, las propiedades paramagnéticas de una sustancia o la presión de un gas ideal.

**Capítulo 5:** Este capítulo lleva a la realidad las ideas teóricas. Así estudia cómo se relacionan los conceptos atómicos con las mediciones macroscópicas y cómo se determinan experimentalmente magnitudes como la entropía o la temperatura absoluta.

Un profesor muy escaso de tiempo puede detenerse al final de estos cinco capítulos sin demasiados remordimientos de conciencia. En este punto, un alumno deberá haber adquirido un conocimiento aceptablemente bueno de la temperatura absoluta, entropía y del factor de Boltzmann, es decir, de los conceptos más fundamentales de la mecánica estadística y termodinámica. (Realmente, el único concepto termodinámico que falta todavía se refiere al hecho de que la entropía permanece invariable en un proceso cuasi-estático.) En este momento consideramos que se han cumplido los objetivos mínimos del curso.

**Parte C: Elaboración de la teoría** (Capítulos 6, 7 y 8)

Esta parte se compone de tres capítulos que son independientes entre sí en el sentido de que puede considerarse cualquiera de ellos sin necesidad de los demás como requisitos previos. Además, es perfectamente posible estudiar únicamente las primeras secciones de cualquiera de ellos antes de pasar a otro de los capítulos. Cualquier profesor puede hacer uso de esta flexibilidad para seguir sus propias predilecciones o el interés de sus alumnos. De los tres capítulos, el 7 es el de mayor importancia fundamental para redondear la teoría; como completa el estudio de los principios termodinámicos, es también probablemente el de más utilidad para los alumnos de química o biología.

**Capítulo 6:** Este capítulo estudia algunas aplicaciones particularmente importantes de la distribución canónica introduciendo nociones clásicas aproximadas en la descripción estadística. La distribución de velocidades de las moléculas de un gas de Maxwell, y el teorema de la equipartición son los temas principales de este capítulo. Las aplicaciones que ilustran el tema son los haces moleculares, la separación de isótopos y el calor específico de sólidos.

**Capítulo 7:** Este capítulo comienza demostrando que la entropía permanece invariable en un proceso que es adiabático y cuasiestático. Esto completa el estudio de los principios termodinámicos que se resumen entonces en toda su generalidad. El capítulo procede luego a examinar algunas aplicaciones importantes: condiciones generales de equilibrio, incluyendo las propiedades de la energía libre de Gibbs; el equilibrio entre fases, y aplicaciones a los motores térmicos y a los organismos biológicos.

**Capítulo 8:** Este último capítulo se dedica a desarrollar el estudio de las propiedades de un sistema que no está en equilibrio. Trata de las propiedades de transporte de un gas diluido mediante los argumentos más sencillos sobre el recorrido libre medio y analiza la viscosidad, conductividad térmica, autodifusión y conductividad eléctrica.

Esto completa la descripción de la organización esencial del libro. En el curso que se enseña en Berkeley se prevé cubrir la mayor parte de este texto en unas 8 semanas del último cuarto de la secuencia de introducción a la física.

El esquema general anterior muestra claramente que, aunque la presentación del tema fundamental del libro se sale de lo convencional, está caracterizada por una estructura estrechamente lógica. Este desarrollo lógico puede parecer más natural y directo al alumno que se acerca a los temas sin prejuicios, que al profesor cuya mente está ya moldeada por las maneras convencionales de enseñar el tema. Se aconseja a los profesores que piensen sobre él de nuevo. Si se desvían de dicho desarrollo, la fuerza del hábito les conducirá a introducir injustificadamente puntos de vista tradicionales, lo que puede romper el desarrollo lógico del libro y llevar al alumno a confusión, en lugar de ayudarle.

### *Otras características del libro*

**Apéndice:** Las cuatro secciones del apéndice contienen algún material adicional. En particular se estudian específicamente las distribuciones de Gauss y Poisson porque son importantes en mu-

chos campos y porque son también de interés en la parte del laboratorio del Berkeley Physics Course.

**Notas matemáticas:** Constituyen simplemente una colección de fragmentos matemáticos escogidos, de utilidad en ciertas partes del texto o en los problemas.

**Símbolos matemáticos y constantes numéricas:** Pueden encontrarse relacionados al final del texto así como en las partes internas de sus cubiertas anterior y posterior.

**Resúmenes de definiciones:** Se dan al final de los capítulos para mayor conveniencia y facilidad al repasar.

**Problemas:** Los problemas constituyen una parte muy importante del libro. Se han incluido cerca de 160 de ellos para proporcionar una amplia colección que obligue a meditar. Aunque no es de esperar que un alumno los resuelva todos, se recomienda que intente resolver una fracción apreciable de los problemas de final de cada capítulo que haya estudiado; de otra manera, es probable que obtenga poco provecho del libro. Los problemas marcados con asterisco son un poco más difíciles. Los problemas suplementarios tratan en su mayoría de la materia estudiada en los apéndices.

**Soluciones a los problemas:** Las soluciones de la mayoría de los problemas están relacionadas al final del libro. El disponer de las mismas facilitará el empleo del texto a quien estudie por su cuenta. Además, aunque es recomendabe que el alumno intente resolver cada problema sin conocer la respuesta dada para él, consideramos que es pedagógicamente de interés comprobar su propia respuesta inmediatamente después de haber obtenido la solución. De este modo puede conocer sus errores pronto y sentirse estimulado a seguir pensando en ello en lugar de adormecerse en una complacencia injustificada. (Aunque se ha intentado asegurar que las respuestas relacionadas en el texto sean correctas, no pueden garantizarse. El autor apreciará cualquier informe sobre errores que puedan haber pasado inadvertidos.)

**Material subsidiario:** La materia que esté compuesta por ilustraciones o notas diversas va impresa a dos columnas y con tipo más pequeño para diferenciarla del esqueleto principal del desarrollo lógico. Tal material subsidiario no debe omitirse en una primera lectura, pero puede prescindirse en los repasos siguientes.

**Numeración de las ecuaciones:** Las ecuaciones se numeran consecutivamente dentro de cada capítulo. Un número simple, como

el (8), se refiere a la ecuación número 8 del capítulo en cuestión. Para referirse a las ecuaciones de los otros capítulos se utiliza un número doble. Así pues, (3.8) se refiere a la ecuación (8) del Capítulo 3, (A.8) a la ecuación (8) del Apéndice, (M.8) a la ecuación (8) de las Notas matemáticas.

**Nota para el alumno.** Aprender es un proceso activo. Leer o memorizar simplemente no sirve prácticamente de nada. Ha de estudiar la materia del texto como si estuviera intentando descubrirla por sí mismo, utilizando el texto meramente como guía que deberá dejarse atrás. La misión de la ciencia es aprender modos de pensar que sean efectivos para describir y predecir el comportamiento del mundo observado. El único método de aprender nuevos métodos de discurrir es el ejercicio de dicha función. Hay que esforzarse por adquirir perspicacia, por hallar nuevas relaciones y simplicidad en donde no tuvieron ninguna. Sobre todo, no deben aprenderse simplemente de memoria las fórmulas; hay que aprender a razonar. Las *únicas* relaciones que tiene interés recordar deliberadamente son las escasas Relaciones Importantes anotadas explícitamente al final de cada capítulo. Si no son suficientes para permitir la reconstrucción mental de cualquier otra fórmula importante en un plazo de veinte segundos o menos, es que no se ha entendido la materia fundamental.

Finalmente, es mucho más importante asimilar algunos conceptos fundamentales que adquirir un amplio bagaje de hechos y fórmulas variadas. Si en el texto parece haberse hecho un uso excesivo de algunos ejemplos sencillos, como el sistema de spines o el gas ideal, ello se ha hecho deliberadamente. Es particularmente cierto en el estudio de la física estadística y de la termodinámica, que algunos enunciados aparentemente simples llevan a notables conclusiones de inesperada generalidad. Inversamente, nos encontramos también ante muchos problemas que pueden conducirnos a paradojas de concepto o a cálculos sin posibilidad de solución; aquí, de nuevo, la consideración de ejemplos sencillos puede resolver con frecuencia las dificultades conceptuales y sugerir nuevos procedimientos de cálculo o aproximaciones. De aquí que nuestro último consejo es que se intente comprender bien las ideas básicas y luego se proceda a resolver muchos problemas, tanto los propuestos en el texto, como los que se le puedan ocurrir a cada uno. Unicamente de este modo se podrán comprobar los conocimientos y se aprenderá cómo resultar un pensador independiente en un propio provecho.

# Indice analítico

*Prólogo al Berkeley Physics Course,* v
*Prólogo al volumen V,* vii
*Agradecimiento,* xi
*Notas al programa,* xiii

*Capítulo 1* ***Notas características de los sistemas macroscópicos***

1.1 Fluctuaciones en el equilibrio, 5
1.2 Irreversibilidad y tendencia al equilibrio, 16
1.3 Otros ejemplos, 29
1.4 Propiedades de la siuación de equilibrio, 32
1.5 Calor y temperatura, 36
1.6 Magnitudes típicas, 41
1.7 Problemas importantes de la física macroscópica, 47
Resumen de definiciones, 53
Sugerencias para lecturas suplementarias, 54
Problemas, 54

*Capítulo 2* ***Conceptos básicos de probabilidad***

2.1 Conjuntos estadísticos, 60
2.2 Relaciones elementales entre probabilidades, 68
2.3 Distribución binómica, 71
2.4 Valores medios, 80
2.5 Cálculo de los valores medios para un sistema de spines, 85
2.6 Distribuciones continuas de probabilidad, 92
Resumen de definiciones, 97
Relaciones importantes, 97
Sugerencias para lecturas suplementarias, 98
Problemas, 98

*Capítulo 3* ***Descripción estadística de los sistemas de partículas***

3.1 Especificación del estado de un sistema, 107
3.2 Conjunto estadístico, 114
3.3 Postulados estadísticos, 117
3.4 Cálculos de probabilidad, 123
3.5 Número de estados accesibles a un estado macroscópico, 126
3.6 Ligaduras, equilibrio e irreversibilidad, 132
3.7 Interacción entre sistemas, 137
Resumen de definiciones, 143
Relaciones importantes, 144
Sugerencias para lecturas suplementarias, 144
Problemas, 145

*Capítulo 4* ***Interacción térmica***

4.1 Distribución de energía entre sistemas macroscópicos, 152
4.2 Tendencia al equilibrio térmico, 158
4.3 Temperatura, 159
4.4 Transferencia pequeña de calor, 166
4.5 Sistema en contacto con un foco térmico, 168
4.6 Paramagnetismo, 174
4.7 Energía media de un gas ideal, 177
4.8 Presión media de un gas ideal, 183
Resumen de definiciones, 187
Relaciones importantes, 188
Sugerencias para lecturas suplementarias, 188
Problemas, 189

*Capítulo 5* ***Teoría microscópica y medidas macroscópicas***

5.1 Determinación de la temperatura absoluta, 204
5.2 Temperaturas absolutas altas y bajas, 208
5.3 Trabajo, energía interna y calor, 212
5.4 Capacidad térmica, 219
5.5 Entropía, 222
5.6 Parámetros intensivos y extensivos, 225
Resumen de definiciones, 226
Relaciones importantes, 226
Sugerencias para lecturas suplementarias, 227
Problemas, 227

*Capítulo 6* ***La distribución canónica según la aproximación clásica***

6.1 La aproximación clásica, 236
6.2 Distribución de velocidades de Maxwell, 244
6.3 Discusión sobre la distribución de Maxwell, 248
6.4 Efusión y haces moleculares, 254
6.5 Teorema de la equipartición, 260
6.6 Aplicaciones del teorema de la equipartición, 262
6.7 Calor específico de sólidos, 265
Resumen de definiciones, 270
Relaciones importantes, 271
Sugerencias para lecturas suplementarias, 271
Problemas, 271

*Capítulo 7* ***Interacción termodinámica general***

7.1 Dependencia del número de estados con los parámetros externos, 280
7.2 Relaciones generales válidas en el equilibrio, 286
7.3 Aplicaciones a un gas ideal, 291
7.4 Postulados básicos de la termodinámica estadística, 296
7.5 Condiciones de equilibrio, 300

7.6 Equilibrio entre fases, 307
7.7 Transformación de desorden a orden, 314
Resumen de definiciones, 322
Relaciones importantes, 323
Sugerencias para lecturas suplementarias, 323
Problemas, 323

*Capítulo 8* ***Teoría cinética elemental de los procesos de transporte***

8.1 Recorrido libre medio, 333
8.2 Viscosidad y transporte de cantidad de movimiento, 337
8.3 Conductividad térmica y transporte de energía, 346
8.4 Autodifusión y transporte de moléculas, 350
8.5 Conductividad eléctrica y transporte de carga, 354
Resumen de definiciones, 358
Relaciones importantes, 358
Sugerencias para lecturas suplementarias, 358
Problemas, 359

***Apéndice***

A.1 Distribución de Gauss, 366
A.2 Distribución de Poisson, 371
A.3 Valores de las fluctuaciones de energía, 373
A.4 Impactos moleculares y presión de un gas, 376

***Notas matemáticas***

M.1 La notación de suma, 380
M.2 Suma de una progresión o serie geométrica, 380
M.3 Derivada de ln $n!$ para valores grandes de $n$, 381
M.4 Valor de ln $n!$ para valores grandes de $n$, 382
M.5 La desigualdad ln $x \leq x - 1$, 383
M.6 Cálculo de la integral $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$, 383
M.7 Cálculo de las integrales de la forma $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$, 384

*Problemas suplementarios,* 388
*Símbolos matemáticos,* 391
*Alfabeto griego,* 393
*Constantes numéricas,* 395
*Soluciones a los problemas,* 397
*Índice alfabético,* 407

# física estadística

# Cap. 1

# Notas características de los sistemas macroscópicos


*1.1 Fluctuaciones en el equilibrio 5*

*1.2 Irreversibilidad y tendencia al equilibrio 16*

*1.3 Otros ejemplos 29*

*1.4 Propiedades de la situación de equilibrio 32*

*1.5 Calor y temperatura 36*

*1.6 Magnitudes típicas 41*

*1.7 Problemas importantes de la física macroscópica 47*

*Resumen de definiciones 53*

*Sugerencias para lecturas suplementarias 54*

*Problemas 54*

Dass ich erkenne, was die Welt
Im Innersten zusammenhält,
Schau' alle Wirkenskraft und Samen,
Und tu' nicht mehr in Worten kramen.
Goethe, *Faust*[1]

El mundo que percibimos a través de nuestros sentidos se compone de objetos que son *macro*scópicos, es decir, grandes, comparados con las dimensiones atómicas y, por tanto, compuestos de muchos átomos o moléculas. Este mundo es extraordinariamente variado y complejo y en él se incluyen gases, líquidos, sólidos y organismos biológicos de las más diversas formas y composiciones. Su estudio constituye la materia fundamental de la física, química, biología y otras especialidades diversas. En este libro deseamos emprender la tarea atractiva de adquirir ciertos conocimientos sobre las propiedades fundamentales de los sistemas macroscópicos. En particular, desearíamos investigar cómo los escasos conceptos unificadores de la teoría atómica pueden conducir a la comprensión del comportamiento de los sistemas macroscópicos, cómo están relacionadas entre sí las magnitudes que describen las propiedades medibles directamente y cómo pueden deducirse estas características a partir de un conocimiento de las propiedades atómicas.

El progreso científico realizado en la primera mitad de este siglo ha conducido a un conocimiento verdaderamente básico sobre la estructura de la materia a nivel *micro*scópico, es decir, a escala pequeña, del orden del tamaño atómico ($10^{-8}$ cm). La teoría atómica se ha desarrollado cuantitativamente en forma detallada y ha sido afianzada por una gran cantidad de pruebas experimentales. Así sabemos que toda la materia se compone de moléculas construidas con átomos que, a su vez, se componen de núcleos y electrones. También sabemos que las leyes cuánticas de la física microscópica gobiernan el comportamiento de las partículas atómicas. Por ello, deberíamos estar en buena posición para utilizar estos conocimientos en el estudio de las propiedades de los objetos macroscópicos.

Justifiquemos esta esperanza con mayor detalle. Cualquier sis-

[1] Del soliloquio de apertura de *Fausto* en la obra de Goethe, parte I, acto I, escena I, líneas 382-385. Traducción: "¡Ojalá pudiera conocer lo que contiene el mundo en sus entrañas, revelar el desarrollo de las fuerzas activas y la fuente de todas las cosas y abandonar para siempre el juego de las palabras vacías!"

tema macroscópico consta de muchos átomos. Las leyes de la mecánica cuántica, que describen el comportamiento dinámico de las partículas atómicas, están bien establecidas. Las fuerzas electromagnéticas responsables de las interacciones entre estas partículas atómicas se han comprendido también perfectamente. Ordinariamente, son las únicas fuerzas interesantes, porque las fuerzas gravitatorias entre las partículas atómicas son en general despreciablemente pequeñas comparadas con las electromagnéticas. Además, tampoco es necesario ordinariamente un conocimiento de las fuerzas nucleares, puesto que los núcleos atómicos no se fraccionan en la mayoría de los sistemas físicos macroscópicos corrientes ni en la totalidad de los sistemas químicos y biológicos [2]. Por consiguiente, podemos llegar a la conclusión de que nuestro conocimiento de las leyes de la física microscópica debería ser totalmente adecuado para permitirnos, en principio, deducir las propiedades de cualquier sistema macroscópico a partir de un conocimiento de sus constituyentes microscópicos.

Sería, no obstante, completamente erróneo detenernos ante este optimista resultado. Un sistema macroscópico típico de los encontrados generalmente, contiene alrededor de $10^{25}$ átomos que actúan entre sí. Nuestro objetivo científico concreto es el de entender y predecir las propiedades de dichos sistemas sobre la base de un número mínimo de conceptos fundamentales. Podemos muy bien saber que las leyes de la mecánica cuántica y del electromagnetismo describen completamente a todos los átomos del sistema, sea éste un sólido, un líquido o un ser humano. Pero este conocimiento es totalmente inútil para conseguir nuestro objetivo científico de predicción a no ser que dispongamos de métodos adecuados para abordar la tremenda complejidad inherente a estos sistemas. Las dificultades que surgen no son del tipo que pueda resolverse meramente mediante la aplicación de la "mecánica" de mayores y mejores calculadoras electrónicas.

El problema de $10^{25}$ partículas actuando entre sí anula incluso la capacidad de la más fantástica de las futuras calculadoras; además, a menos que se le hagan las preguntas correctas, los rollos de cinta perforada de la calculadora no proporcionarán probablemente ninguna información sobre las características esenciales del problema. Importa resaltar también que la complejidad indicada comprende mucho más que cuestiones de detalle cualitativo.

---

[2] Las interacciones gravitatorias y nucleares pueden, sin embargo, resultar pertinentes en algunos problemas astrofísicos.

En muchos casos pueden conducir a características cualitativas notables que podrán parecer totalmente inesperadas. Por ejemplo, consideremos un gas de átomos simples idénticos (como átomos de He) que interaccionan entre sí mediante fuerzas conocidas simples. A partir de esta información microscópica no resulta evidente que un gas de este tipo pueda condensarse bruscamente para formar un líquido. Sin embargo, precisamente lo que ocurre es esto. Otra demostración, incluso más llamativa, la constituye cualquier organismo biológico. A partir del conocimiento exclusivo de la estructura atómica, ¿sospecharíamos que unas pocas clases de átomos simples, formando ciertos tipos de moléculas, pueden dar origen a sistemas capaces de crecimiento biológico e incluso autorreproducción?

La comprensión de los sistemas macroscópicos compuestos de muchísimas partículas requiere, pues, la formulación primeramente de conceptos nuevos capaces de resolver tanta complejidad. Estos conceptos, basados en último término en las leyes fundamentales conocidas de la física microscópica, deberán conseguir los siguientes propósitos: hacer resaltar los parámetros más útiles para la descripción de sistemas macroscópicos; permitirnos discernir fácilmente las características esenciales y regularidades que presentan dichos sistemas; y, finalmente, proporcionarnos métodos relativamente sencillos capaces de predecir cuantitativamente las propiedades de estos sistemas.

El descubrimiento de conceptos suficientemente poderosos para conseguir estos objetivos representa claramente un desafío intelectual importante, incluso aunque se supongan conocidas las leyes fundamentales de la física microscópica. No es sorprendente, por tanto, que el estudio de sistemas complejos compuestos por muchos átomos ocupe mucha atención en investigación en la vanguardia de la física. Por otra parte, es notable que razonamientos muy sencillos sean suficientes para conseguir progresos sustanciales en la comprensión de los sistemas macroscópicos. Como veremos, la razón básica es que la presencia de un gran número de partículas nos permite utilizar métodos estadísticos de gran eficacia.

No resulta evidente cómo proceder para conseguir nuestro propósito de comprender sistemas macroscópicos. Ciertamente, su aparente complejidad puede parecer prohibitiva. Al preparar nuestra ruta de descubrimientos seguiremos, por tanto, el procedimiento científico correcto de examinar primero algunos ejemplos sen-

cillos. En este momento no debemos permitir que nuestra imaginación se sature intentando ser rigurosos o excesivamente críticos. Nuestro propósito en este capítulo consiste más bien en reconocer las notas esenciales características de los sistemas macroscópicos, ver en esquema cualitativo los problemas principales y conseguir cierta apreciación sobre las magnitudes típicas. Esta investigación preliminar servirá para sugerirnos métodos aproximados para abordar los problemas de los sistemas macroscópicos de un modo sistemático y cuantitativo.

## *1.1 Fluctuaciones en el equilibrio*

Un ejemplo sencillo de un sistema compuesto de muchas partículas es un gas de moléculas idénticas, por ejemplo de moléculas de argón (Ar) o de nitrógeno ($N_2$). Si el gas está *diluido* (o sea, si el número de moléculas por unidad de volumen es pequeño), la separación media entre las moléculas es grande y su interacción mutua es, por tanto, pequeña. El gas se dice que es *ideal* si está suficientemente diluido para que la interacción entre sus moléculas sea casi despreciable [3]. Un gas ideal es, por tanto, particularmente simple. Cada una de sus moléculas emplea la mayor parte de su tiempo moviéndose como una partícula libre no influida por la presencia de las demás moléculas o de las paredes del recinto; raramente se acerca bastante a otras moléculas o a la pared para interaccionar (o chocar) con ellas. Además, si el gas está suficientemente diluido, la separación media entre sus moléculas es mucho mayor que la longitud de onda de De Broglie de una molécula. En este caso, los efectos mecánico-cuánticos son de importancia despreciable y es permisible considerar a las moléculas como partículas discernibles moviéndose a lo largo de trayectorias clásicas [4].

Consideremos un gas ideal de $N$ moléculas confinado dentro de un recipiente o caja. Con objeto de estudiar el caso más sencillo posible, supongamos que el sistema entero está *aislado* (es decir, que no interacciona con ningún otro) y que no se le ha perturbado durante mucho tiempo. Imaginemos ahora que podemos observar las moléculas de gas, sin influir en su movimiento, utilizando una cámara tomavistas adecuada para obtener una película de su mo-

[3] La interacción es "casi" despreciable si la energía potencial de interacción total entre las moléculas es muy pequeña frente a su energía cinética total, pero es suficientemente grande para que las moléculas puedan interaccionar e intercambiar, por tanto, energía.

[4] La validez de la aproximación clásica se examinará más extensamente en la Sec. 6.3.

vimiento. Imágenes sucesivas de la película nos mostrarían las posiciones de las moléculas a intervalos regulares separados por un tiempo corto determinado $\tau_0$. Podríamos entonces examinar cada imagen separadamente o bien observar la película mediante un proyector.

En el último caso observaríamos en la pantalla una representación de las moléculas del gas en movimiento constante: una molécula cualquiera se mueve en línea recta hasta que choca con otra o con las paredes de la caja; luego continúa moviéndose de nuevo según otra línea recta hasta que choca de nuevo; y así sucesivamente. Todas las moléculas se mueven estrictamente de acuerdo con las leyes del movimiento de la mecánica. Sin embargo, $N$ moléculas moviéndose dentro de la caja y chocando entre sí representan una situación tan compleja que la película sobre la pantalla parecería más bien caótica (a no ser que $N$ fuese pequeño).

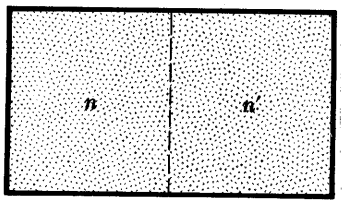



***Fig. 1.1*** Caja conteniendo un gas ideal compuesto por $N$ moléculas. La caja está subdividida en dos partes iguales mediante una pared imaginaria. El número de moléculas en la mitad izquierda se designa por $n$ y el de la mitad derecha por $n'$.

Enfoquemos nuestra atención ahora sobre las posiciones de las moléculas y su distribución en el espacio. Para ser precisos, consideremos que la caja está dividida por alguna pared imaginaria en dos partes iguales (véase Fig. 1.1). Designemos el número de moléculas en la mitad izquierda de la caja por $n$ y el número en la mitad derecha por $n'$. Naturalmente

$$n + n' = N \tag{1}$$

número total de moléculas en la caja. Si $N$ es grande, deberíamos hallar *ordinariamente* que $n \approx n'$, es decir, que la mitad de las moléculas aproximadamente están en cada parte de la caja. Subrayemos, sin embargo, que esta afirmación es sólo aproximadamente cierta. Así pues, cuando las moléculas se mueven en el interior de la caja, chocando ocasionalmente entre sí o contra las paredes, algunas de ellas entran en la mitad izquierda de la caja, mientras que otras salen de ella. De aquí que el número de moléculas $n$ situadas en la mitad izquierda de la caja, fluctúa constantemente en el tiempo (véanse las Figs. 1.3 a 1.6). *Normalmente* estas fluctuaciones son bastante pequeñas, de modo que $n$ no difiere demasiado de $\frac{1}{2}N$. No existe, sin embargo, nada que impida que todas las moléculas estén en la mitad izquierda de la caja (de modo que $n = N$, mientras que $n' = 0$). Ciertamente esto *puede* suceder. Pero, ¿cuál es la probabilidad de que suceda así?

Para adquirir alguna idea sobre esta cuestión preguntémonos de cuántas maneras pueden distribuirse las moléculas entre las dos

mitades de la caja. Llamaremos *configuración* a cada uno de los diferentes modos en que puedan repartirse las moléculas entre dichas mitades. Una molécula aislada puede encontrarse en la caja en dos configuraciones posibles, es decir, puede estar en la mitad de la izquierda o en la de la derecha. Como las dos mitades tienen volúmenes iguales y son por otra parte equivalentes, la molécula tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada mitad de la caja [5]. Si consideramos 2 moléculas, cada una de ellas puede encontrarse en una cualquiera de las mitades de la caja. De aquí que el número total de configuraciones posibles (es decir, el número total de modos posibles en que pueden distribuirse las dos moléculas entre ambas mitades) es igual a $2 \times 2 = 2^2 = 4$ puesto que existen, para cada configuración posible de la primera molécula, 2 configuraciones posibles de la otra (véase Fig. 1.2). Si consideramos 3 moléculas, el número total de las configuraciones posibles es igual a $2 \times 2 \times 2 = 2^3 = 8$, puesto que existen, por cada una de las $2^2$ configuraciones posibles de las 2 primeras moléculas, 2 configuraciones posibles de la tercera. Análogamente, si consideramos el caso general de $N$ moléculas, el número total de configuraciones posibles es $2 \times 2 \times \ldots \times 2^N$. Estas configuraciones se han relacionado explícitamente en la Tabla 1.1 para el caso especial en que $N = 4$.

Obsérvese que existe únicamente un modo de distribución de $N$ moléculas de modo que todas ellas estén en la mitad izquierda de la caja. Representa sólo una configuración especial de las moléculas comparadas con los $2^N$ configuraciones posibles de estas moléculas. Por tanto, es lógico que, entre un número muy grande de imágenes de la película, en valor medio, solamente una entre cada $2^N$ nos mostraría a todas las moléculas reunidas en la mitad izquierda. Si $P_N$ designa la fracción de imágenes que nos muestra a todas las $N$ moléculas situadas en la mitad izquierda de la caja, es decir, si $P_N$ designa la frecuencia relativa, o *probabilidad,* de hallar a todas las moléculas en dicha mitad, entonces

$$P_N = \frac{1}{2^N} \tag{2}$$

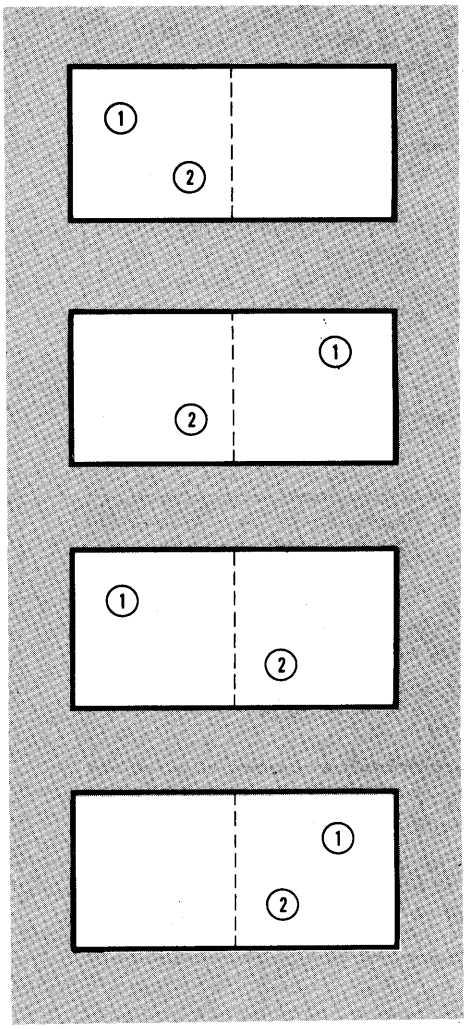



***Fig. 1.2*** Diagrama esquemático que muestra las cuatro maneras diferentes en que pueden distribuirse dos moléculas entre las dos mitades de una caja.

[5] Suponemos que la probabilidad de hallar una molécula particular en cualquier mitad de la caja no se ve influida por la presencia en ella de otras moléculas en cualquier número. Esto será cierto si el volumen total ocupado por las moléculas mismas es despreciable frente al volumen de la caja.

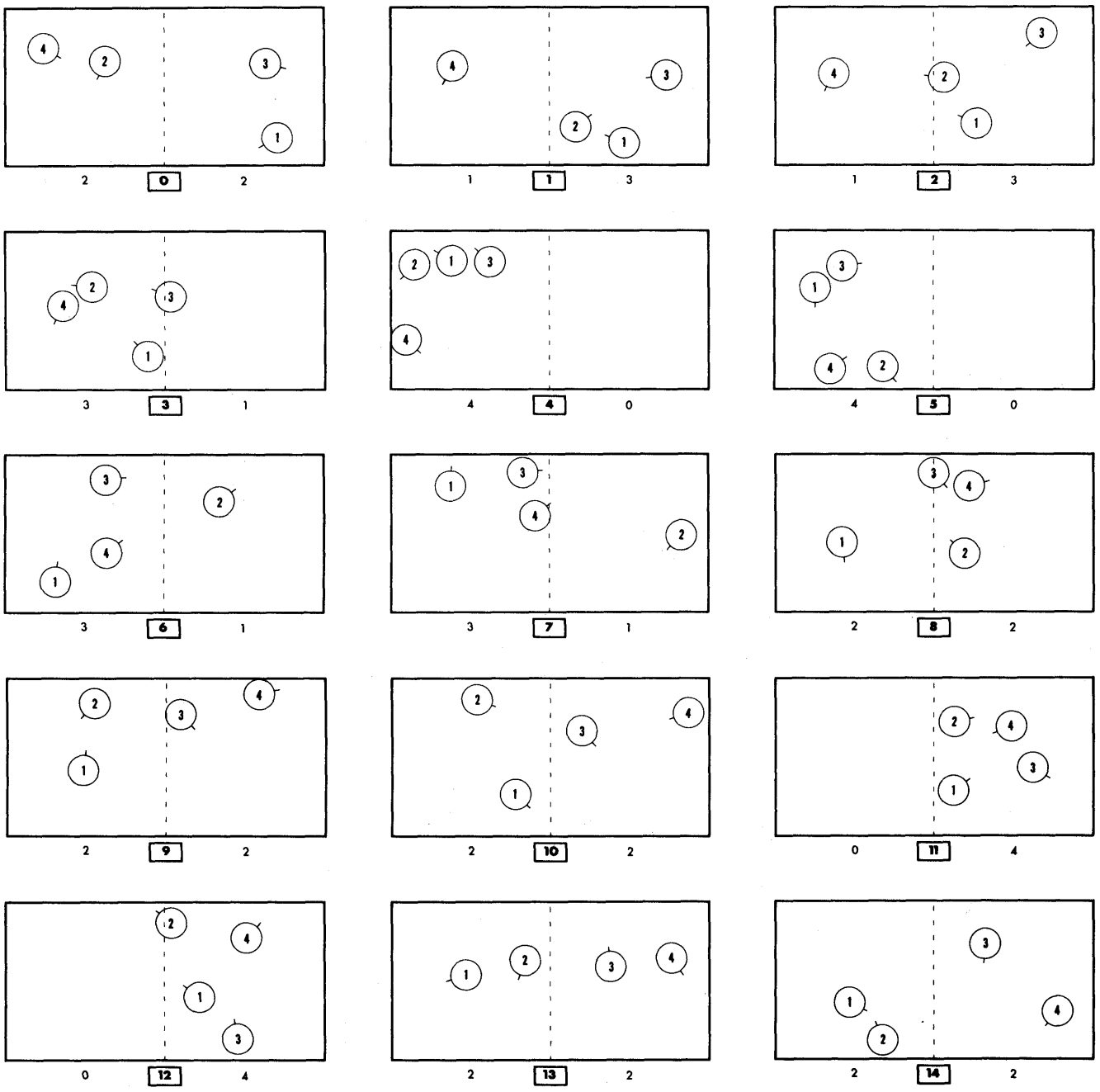



***Fig. 1.3*** Figuras construidas con ayuda de un ordenador electrónico en donde se ven cuatro partículas en una caja. Los quince cuadros sucesivos (señalados por $j = 0, 1, 2 \ldots, 14$) son figuras realizadas bastante tiempo después a partir del cálculo con sus condiciones iniciales supuestas. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja viene especificada debajo de las mismas. El segmento corto que sale de cada partícula indica la dirección de su velocidad.

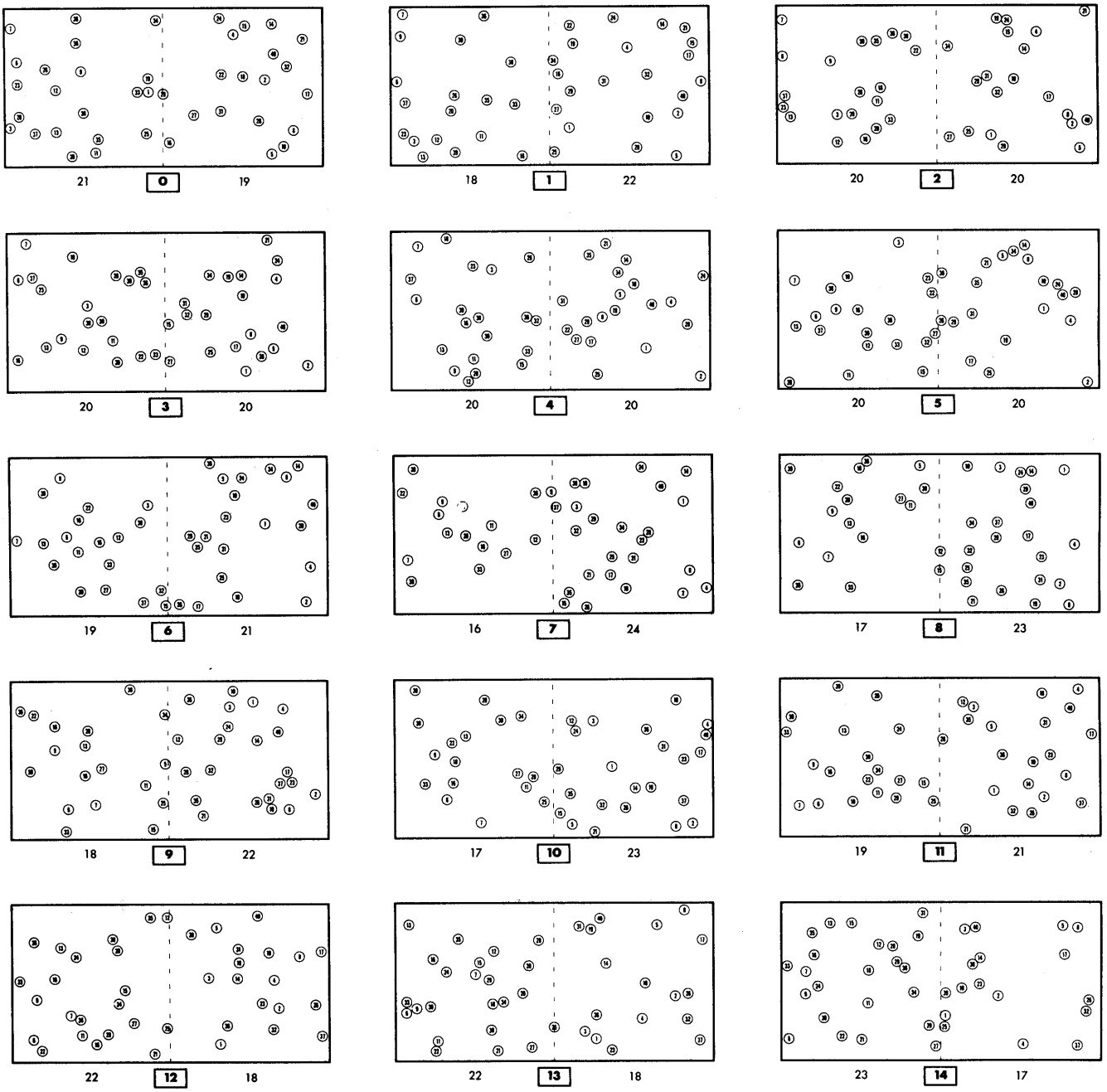
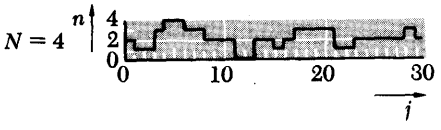
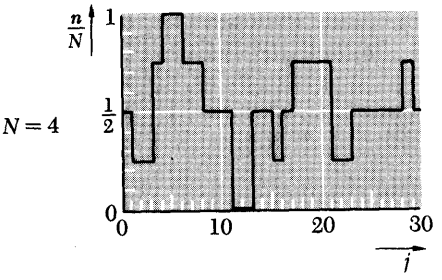
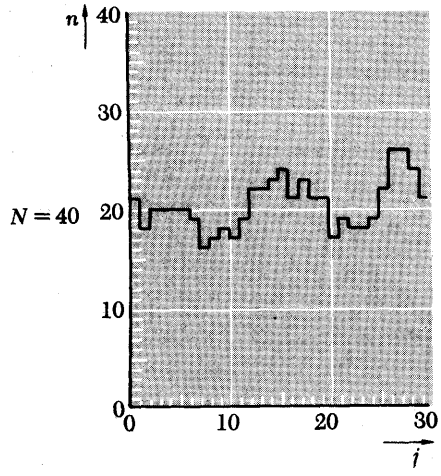



***Fig. 1.4*** Figuras construidas con ayuda de un ordenador electrónico mostrando 40 partículas en una caja. Los quince cuadros sucesivos (señalados por $j = 0, 1, 2 \ldots, 14$) son figuras realizadas bastante tiempo después del principio del cálculo con sus condiciones iniciales supuestas. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito debajo de ellas. No se han indicado las velocidades de las partículas.



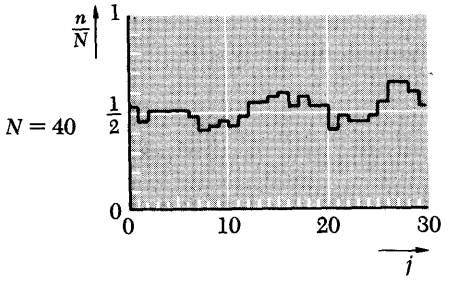




***Fig. 1.5*** Número $n$ de partículas en la mitad izquierda de la caja en función del número del cuadro $j$ o del tiempo transcurrido, $t = j\tau_0$. El número $n$ en el cuadro $j$ está indicado por una línea horizontal que se extiende de $j$ a $j + 1$. Los gráficos se refieren a la Fig. 1.3 para $N = 4$ partículas y a la Fig. 1.4 para $N = 40$ partículas, pero contiene información sobre más cuadros de los que se ven en ellas.

***Fig. 1.6*** Número *relativo* de partículas $n/N$ en la mitad izquierda de la caja en función del número del cuadro $j$ o del tiempo transcurrido $t = j\tau_0$. La información que se presenta es, por lo demás, la misma que la de la Fig. 1.5.

| 1 | 2 | 3 | 4 | $n$ | $n'$ | $C(n)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| I | I | I | I | 4 | 0 | 1 |
| I | I | I | D | 3 | 1 | 4 |
| I | I | D | I | 3 | 1 | |
| I | D | I | I | 3 | 1 | |
| D | I | I | I | 3 | 1 | |
| I | I | D | D | 2 | 2 | 6 |
| I | D | I | D | 2 | 2 | |
| I | D | D | I | 2 | 2 | |
| D | I | I | D | 2 | 2 | |
| D | I | D | I | 2 | 2 | |
| D | D | I | I | 2 | 2 | |
| I | D | D | D | 1 | 3 | 4 |
| D | I | D | D | 1 | 3 | |
| D | D | I | D | 1 | 3 | |
| D | D | D | I | 1 | 3 | |
| D | D | D | D | 0 | 4 | 1 |

***Tabla 1.1*** Enumeración de las 16 maneras posibles en las cuales $N = 4$ moléculas (designadas por 1, 2, 3 y 4) que pueden distribuirse entre dos mitades de una caja. La letra $I$ indica que la molécula está situada en la mitad izquierda de la caja, la letra $D$ que está en la mitad derecha. El número de moléculas en cada una de las mitades se designa por $n$ y $n'$, respectivamente. El símbolo $C(n)$ indica el número de posibles configuraciones de las moléculas cuando $n$ de ellas están en la mitad izquierda de la caja.

**Figuras construidas mediante un ordenador electrónico**

Las páginas anteriores y varias de las posteriores muestran figuras construidas mediante una calculadora digital electrónica de alta velocidad. La situación investigada en cada caso es el movimiento clásico de varias partículas en una caja, estando representadas las partículas mediante discos moviéndose en dos dimensiones. Las fuerzas entre dos partículas cualesquiera, o entre una partícula y una pared, se supone que son semejantes a las que actúan entre objetos "rígidos" (es decir, se anulan cuando no se tocan y se hacen infinitas cuando se ponen en contacto). Todos los choques resultantes son, por consiguiente, elásticos. A la calculadora se le especifican algunas posiciones y velocidades iniciales de las partículas. Se pide entonces resolver numéricamente las ecuaciones del movimiento de estas partículas para todos los tiempos siguientes (o anteriores) y representar visualmente sobre un osciloscopio de rayos catódicos las posiciones de las moléculas en los instantes sucesivos $t = j\tau_0$, siendo $\tau_0$ algún intervalo pequeño de tiempo fijo y $j = 0, 1, 2, 3...$ Una cámara de cine que fotografíe la pantalla del osciloscopio nos dará entonces las escenas sucesivas reproducidas en las figuras. La calculadora se utiliza, pues, para simular con detalle un experimento hipotético en el que interviene la interacción dinámica entre muchas partículas.

Todas estas figuras realizadas mediante la calculadora han sido hechas con la generosa cooperación del Dr. B. J. Alder del Lawrence Radiation Laboratory en Livermore.

Análogamente, el caso en el que no existe ninguna molécula en la mitad izquierda es también muy especial, puesto que de nuevo hay sólo una configuración de moléculas de este tipo entre las $2^N$ posibles. Así pues, la probabilidad $P_0$ de no hallar ninguna molécula en la mitad izquierda deberá venir dada también por

$$P_0 = \frac{1}{2^N} \tag{3}$$

Más generalmente, consideremos el caso en que $n$ de las $N$ moléculas del gas estén situadas en la mitad izquierda de la caja y llamemos $C(n)$ al número de configuraciones posibles en este caso. [Es decir, $C(n)$ es el número de modos posibles en que pueden distribuirse las moléculas en la caja, de modo que $n$ de ellas se encuentren en su mitad izquierda.] Como el número total de configuraciones posibles de las moléculas es $2^N$, debería esperarse que, entre un número muy grande de cuadros del film, en valor medio $C(n)$ de cada $2^N$ de ellos nos mostrarían que $n$ moléculas estaban en la mitad izquierda. Si $P_n$ designa la fracción de los cuadros que presentan $n$ moléculas situadas en dicha mitad, es decir, si $P_n$ designa la frecuencia relativa, o probabilidad, de hallar $n$ moléculas en esa mitad, entonces,

$$P_n = \frac{C(n)}{2^N} \tag{4}$$

**Ejemplo**

Consideremos el caso especial en el que el gas se compone únicamente de cuatro moléculas. El número $C(n)$ de configuraciones posibles de cada clase viene dado en la Tabla 1.1. Supongamos que una película de este gas se compone de un gran número de cuadros. Es de esperar entonces que la fracción $P_n$ de estos cuadros que muestran $n$ moléculas en la mitad izquierda (y en correspondencia $n' = N - n$ en la mitad derecha) vendra dada por:

$$P_4 = P_0 = \tfrac{1}{16},$$

$$P_3 = P_1 = \tfrac{4}{16} = \tfrac{1}{4}, \tag{4a}$$

$$P_2 = \tfrac{6}{16} = \tfrac{3}{8}.$$

Como hemos visto, un caso en que $n = N$ (o donde $n = 0$) corresponde a una sola posible configuración molecular. Con más generalidad, si $N$ es grande, entonces $C(n) \ll 2^N$, siendo $n$ moderadamente parecido a $N$ (o a 0). En otras palabras, un caso en que la distribución de moléculas es tan heterogénea que $n \gg \frac{1}{2}N$ (o que

$n \ll \frac{1}{2}N$) corresponde a relativamente pocas configuraciones. Una situación de este tipo, que puede obtenerse de pocas maneras al respecto, es más bien especial y se dice, según esto, que está relativamente *ordenada* o *no distribuida al azar*; de acuerdo con (4) esto ocurre con poca frecuencia. Por otra parte, una situación en que la distribución de las moléculas es casi uniforme, de modo que $n \approx n'$, corresponde a muchas configuraciones posibles; ciertamente, como se muestra en la Tabla 1.1, es máximo si $n = n' = \frac{1}{2}N$. Una situación de esta clase que puede obtenerse de muchas maneras diferentes, se dice que está al *azar* o *desordenada*; de acuerdo con (4) ocurre con gran frecuencia. En resumen, las distribuciones de las moléculas en el gas más aleatorias (o uniformes) ocurren con mayor frecuencia que las menos aleatorias. La razón física es clara: todas las moléculas deben moverse de un modo muy especial si han de concentrarse por sí mismas predominantemente en una parte de la caja; análogamente, si están todas situadas en una parte de la misma, deberán moverse de un modo muy especial si han de permanecer allí concentradas.

Los enunciados anteriores pueden hacerse cuantitativos utilizando la ecuación (4) para calcular la probabilidad real de que un número cualquiera de moléculas esté en la mitad izquierda de la caja. Pospondremos hasta el capítulo próximo el cálculo preciso del número de configuraciones moleculares $C(n)$ en el caso general. Es, sin embargo, muy fácil y aclaratorio considerar un caso extremo y preguntar con qué frecuencia se debe esperar que todas las moléculas estén situadas en la mitad izquierda de la caja. Realmente (2) asegura que una fluctuación de esta clase deberá observarse, en valor medio una sola vez cada $2^N$ cuadros de la película.

Para familiarizarnos con las cantidades consideremos algunos ejemplos específicos. Si el gas está compuesto por sólo 4 moléculas, deberán encontrarse en valor medio todas ellas en la mitad izquierda de la caja una vez cada 16 cuadros de la película. Una fluctuación de esta clase ocurriría, por tanto, con moderada frecuencia. Por otra parte, si el gas consistiese de 80 moléculas, todas ellas se encontrarían en la mitad izquierda en un promedio de sólo un cuadro cada $2^{80} \approx 10^{24}$ de ellos. Esto significa que, incluso tomando un millón de imágenes por segundo, deberíamos filmar durante un tiempo apreciablemente mayor que la edad del universo para tener una probabilidad razonable de obtener una imagen que nos presentara todas las moléculas en la mitad izquierda

de la caja [6]. Finalmente, supongamos que se considera el ejemplo más real de una caja que tiene un volumen de 1 $cm^3$ y que contiene aire a la presión atmosférica y temperatura ambiente. Dicha caja contiene alrededor de $2{,}5 \times 10^{19}$ moléculas [véase Ec. (27) más adelante en este capítulo]. Una fluctuación en donde todas ellas estén situadas en una mitad de la caja deberá aparecer en promedio una vez cada

$$2^{2{,}5\times10^{19}} \approx 10^{7{,}5\times10^{18}}$$

cuadros de la película. (Este número es tan fantásticamente grande que no podría obtenerse ni aunque estuviésemos filmando durante un tiempo increíblemente mayor que la edad del universo.) Fluctuaciones en las que no todas, pero una mayoría de las moléculas se encuentren en una mitad de la caja, deberán presentarse con alguna mayor frecuencia; pero ésta resulta todavía extraordinariamente pequeña. De aquí llegamos a la siguiente conclusión general: *si el número total de partículas es grande, las fluctuaciones correspondientes a una distribución apreciablemente no uniforme no se presentan casi nunca.*

Concluiremos resumiendo nuestro estudio del gas ideal aislado que se ha dejado sin perturbar durante largo tiempo. El número $n$ de moléculas en una mitad de la caja fluctúa con el tiempo alrededor del valor constante $\frac{1}{2}N$ que se presenta más frecuentemente. La frecuencia de presentación de un valor particular de $n$ disminuye tanto más rápidamente cuanto más difiere $n$ de $\frac{1}{2}N$, es decir, cuanto mayor es la diferencia $|\Delta n|$, en donde,

$$\Delta n \equiv n - \tfrac{1}{2}N \tag{5}$$

Ciertamente, si $N$ es grande, únicamente se presentan con frecuencia apreciable aquellos valores de $n$ en los que $|\Delta n| \ll N$. Los valores positivos y negativos de $\Delta n$ se presentan igualmente a menudo. La dependencia de $n$ con el tiempo tiene el aspecto indicado esquemáticamente en la Fig. 1.7.

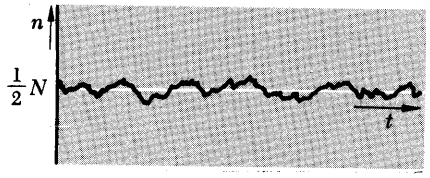



*Fig. 1.7* Gráfica esquemática que muestra cómo fluctúa el número $n$ de moléculas en una mitad de una caja en función del tiempo $t$. El número total de moléculas es $N$.

El gas puede describirse con mayor detalle especificando su estado *micro*scópico, o *microestado,* en cualquier instante, es decir, especificando la información máxima posible sobre las moléculas del gas en este instante (o sea, la posición y velocidad de cada molécula). Desde este punto de vista microscópico, una película

[6] Hay alrededor de $4{,}15 \times 10^7$ segundos en un año y la edad estimada del universo es del orden de $10^{10}$ años.

hipotética del gas aparecerá muy compleja, puesto que la situación de las moléculas individuales son diferentes en cada cuadro de la misma. Cuando dichas moléculas se mueven, el estado microscópico del gas cambia así de un modo muy complicado. Desde un punto de vista a gran escala o *macro*scópico, sin embargo, no se está interesado en el comportamiento de todas y cada una de las moléculas, sino en una descripción mucho menos detallada del gas. Así pues, el estado *macro*scópico o *macroestado* del gas en un instante cualquiera puede describirse perfectamente especificando meramente el *número* de moléculas situadas en cualquier parte de la caja en ese momento [7]. Desde este punto de vista macroscópico, el gas aislado que se ha dejado sin perturbar durante bastante tiempo representa un caso muy sencillo puesto que su estado macroscópico no tiende a variar con el tiempo. Supongamos que, a partir de un cierto instante $t_1$, observamos el gas durante algún período de tiempo moderadamente largo $\tau$ tomando una película del mismo. Además, supongamos que, a partir de otro instante $t_2$, observamos nuevamente el gas durante el mismo tiempo $\tau$ mediante otra película. Desde un punto de vista macroscópico estas dos películas parecerían indistinguibles. En cada caso, el número $n$ de partículas en la mitad izquierda de la caja fluctuaría ordinariamente alrededor del mismo valor $\frac{1}{2}N$ y la magnitud de las fluctuaciones ordinarias también parecería semejante. Sin tener en cuenta casos muy excepcionales (que se estudiarán en la sección siguiente), el macroestado observado del gas es, pues, independiente del tiempo de partida de nuestras observaciones; es decir, podemos afirmar que el macroestado de nuestro gas no tiende a variar con el tiempo. En particular, el valor alrededor del cual fluctúa $n$ (o más exactamente, su valor medio) no tiende a variar con el tiempo. Un sistema de muchas partículas (como nuestro gas) cuyo estado macroscópico no tiende a variar con el tiempo se dice que está en equilibrio.

**Nota**

Para definir el concepto de una media en el tiempo en términos precisos, designemos con $n(t)$ el número de moléculas en la mitad izquierda de la caja en cualquier instante $t$. El valor medio en el tiempo de $n$ en cualquier momento $t$, calculado en un intervalo de tiempo $\tau$, puede repre-

[7] Con mayor precisión, podemos imaginar que la caja está subdividida en muchas celdillas iguales, teniendo todas ellas un volumen suficientemente grande como para contener muchas moléculas ordinarias. El estado macroscópico del gas puede describirse entonces especificando el número de moléculas situadas en cada celdilla.

sentarse por $[\bar{n}(t)]_\tau$ y se define como

$$[\bar{n}(t)]_\tau \equiv \frac{1}{\tau}\int_t^{t+\tau} n(t')\,dt'. \qquad (6)$$

De modo equivalente, si una cinta de película empezando en el instante $t$ se extiende durante un tiempo $\tau$ y contiene $g = \tau/\tau_0$ cuadros que se verifican en tiempos sucesivos $t_1 = t$, $t_2 = t + \tau_0$, $t_3 = t + 2\tau_0$, ..., $t_g = t + (g - 1)\tau_0$, la definición (6) se reduce a

$$[\bar{n}(t)]_\tau = \frac{1}{g}[n(t_1) + n(t_2) + \cdots + n(t_g)]$$

Si omitimos la indicación explícita del intervalo de tiempo $\tau$ a considerar, $\bar{n}(t)$ implica una media sobre algún intervalo de tiempo apropiadamente escogido $\tau$ de longitud apreciable. En la situación de equilibrio de nuestro gas, $\bar{n}$ tiende a ser constante e igual a $\frac{1}{2}N$.

## 1.2 *Irreversibilidad y tendencia al equilibrio*

Consideremos un gas aislado compuesto de un gran número de moléculas $N$. Si las fluctuaciones que se verifican en este gas en equilibrio son tales que $n$ está ordinariamente muy cerca de su valor más probable $\frac{1}{2}N$, ¿en qué condiciones puede esperarse que hallemos situaciones en las que $n$ difiera apreciablemente de $\frac{1}{2}N$? Estas situaciones pueden presentarse de dos maneras diferentes que estudiaremos sucesivamente.

**Grandes fluctuaciones que se presentan rara vez en el equilibrio**

Aunque normalmente en el gas en equilibrio $n$ es siempre muy próximo a $\frac{1}{2}N$, pueden presentarse alguna vez valores de $n$ bastante alejados de $\frac{1}{2}N$. Observando el gas durante bastante tiempo, puede suceder por ello que en un instante determinado de tiempo $t$ exista un valor de $n$ apreciablemente diferente de $\frac{1}{2}N$.

Supongamos que dicha gran fluctuación de tiempo espontánea de $|\Delta n|$ ha ocurrido, es decir, que $n$ en cierto instante particular de tiempo $t_1$ adquiere un valor $n_1$ mucho mayor que $\frac{1}{2}N$. ¿Qué se puede decir sobre el probable comportamiento de $n$ al transcurrir el tiempo? Si $|n_1 - \frac{1}{2}N|$ es muy grande, el valor de $n_1$ corresponderá a una distribución altamente no uniforme de las moléculas y se presentará raramente en el equilibrio. Lo más probable es entonces que el valor $n_1$ se presente como resultado de una fluctuación que se representa por un pico cuyo máximo esté cercano a $n_1$ (como está indicado en el pico marcado con $X$ en la Fig. 1.8). La razón es la siguiente: puede ocurrir que se presente un valor tan grande de $n_1$ como resultado de una fluctuación representada por un pico cuyo máximo sea mayor que $n_1$ (como el marcado con $Y$ en la Fig. 1.8); pero la presencia de una fluctuación tan grande es mucho menos probable todavía que la ya rara de una fluctua-

tuación menor, como $X$. Así pues, podemos llegar a la conclusión de que es ciertamente más probable que el instante $t_1$, en donde $n = n_1$, corresponda a un pico (como $X$) en el que $n$ es máximo. El comportamiento general de $n$ en función del tiempo resulta además evidente a partir de la Fig. 1.8. Cuando el tiempo transcurre, $n$ tiende a disminuir (acompañado de pequeñas fluctuaciones) hasta que vuelve a la situación normal de equilibrio en donde no tiene tendencia a cambiar más, sino que fluctúa meramente alrededor del valor medio constante $\frac{1}{2}N$. El tiempo aproximado necesario para que una fluctuación grande (en donde $n = n_1$) vuelva a la situación de equilibrio (en donde $n \approx \frac{1}{2}N$) se denomina tiempo de relajación para la supresión de esta fluctuación. Obsérvese que, entre muchas cintas de película de duración $\tau$ es excepcional que una de ellas muestre el gas en un instante próximo al $t_1$ en el que se verifica una fluctuación grande. No sólo se presentará muy raramente esta cinta, sino que, si se presenta, es distinguible de las demás ya que muestra una situación que tiende a cambiar con el tiempo.[8]

Nuestro comentario puede pues resumirse del siguiente modo: si se sabe que $n$ adquiere un valor $n_1$ que es apreciablemente diferente de su valor medio en equilibrio $\frac{1}{2}N$, entonces $n$ casi [9] siempre cambia en el sentido que tiende al valor de equilibrio $\frac{1}{2}N$. En términos físicos, el valor $n_1$ corresponde a una distribución de las moléculas con muy poca uniformidad y éstas deberán moverse de un modo muy especial para conservar tal falta de uniformidad. El incesante movimiento de la molécula da como resultado casi siempre su mezcla tan completa que llegan a distribuirse en toda la caja del modo más al azar (o uniforme) posible. (Véanse las Figs. 1.15 y 1.20 al final de esta sección.)

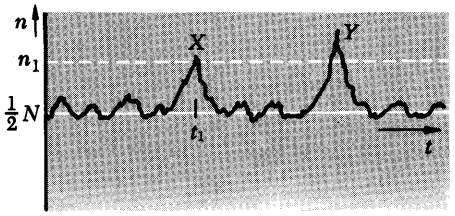



*Fig. 1.8* Gráfica esquemática que muestra las raras ocasiones en las que el número $n$ de moléculas en una mitad de una caja exhiben fluctuaciones grandes alrededor de su valor de equilibrio $\frac{1}{2}N$.

**Notas**

Obsérvese que lo afirmado en el párrafo anterior es igualmente aplicable, sea positiva o negativa la fluctuación grande ($n_1 - \frac{1}{2}N$). Si es positiva, el valor $n_1$ corresponderá casi siempre al máximo de una fluctuación en $n$ (como la indicada por el pico $X$ en la Fig. 1.8). Si es negativa, casi siempre corresponderá al mínimo de una fluctuación en $n$. El razonamiento que conduce a la conclusión obtenida en el párrafo per-

[8] Esto no contradice la afirmación de que el gas está en equilibrio durante todo el fenómeno, es decir, cuando se observa durante un tiempo muy largo que puede contener varias ocasiones de fluctuaciones tan grandes como $n_1$.

[9] Empleamos la palabra "casi" puesto que, en lugar de corresponder a un máximo como el $X$, el valor $n_1$ puede muy rara vez caer en la parte creciente de un pico como el $Y$. En este caso, $n$ inicialmente aumentaría, es decir, cambiaría alejándose de su valor de equilibrio $\frac{1}{2}n$.

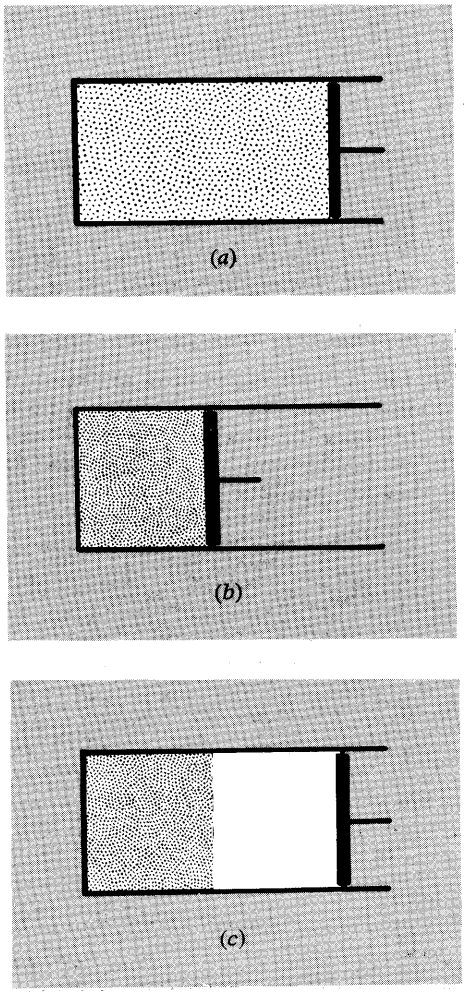



***Fig. 1.9*** El pistón en (*a*) se mueve hasta la posición (*b*) de modo que comprime el gas en la mitad izquierda de la caja. Cuando se restaura repentinamente el pistón a su posición primitiva, como se ve en (*c*), las moléculas inmediatamente después están situadas todas en la mitad izquierda de la caja, mientras que la derecha está vacía.

manece, sin embargo, esencialmente idéntico.

Nótese también que lo que se indica en ese párrafo permanece válido independientemente de si el cambio en el tiempo es en sentido progresivo o regresivo (es decir, independientemente de si una película del gas se proyecta hacia adelante o hacia atrás mediante un proyector). Si $n_1$ corresponde a un máximo como el indicado por el pico $X$ en el sistema $t_1$, entonces $n$ debe disminuir tanto para $t > t_1$ como para $t < t_1$.

**Condiciones iniciales especialmente preparadas**

Aunque puede ocurrir una situación no aleatoria en donde $n$ sea apreciablemente diferente de $\frac{1}{2}N$, como resultado de una fluctuación espontánea del gas en equilibrio, dicha fluctuación grande se verifica tan raramente que no debería observarse casi nunca en la práctica. [Recuérdense las estimaciones numéricas basadas en la Ec. (2) ó (3).] La mayoría de los sistemas macroscópicos con los que tratamos, sin embargo, no han permanecido aislados y sin perturbar durante un período de tiempo largo y, por tanto, no están en equilibrio. Situaciones de falta de azar pueden presentarse así comúnmente, no como resultado de fluctuaciones espontáneas de un sistema en equilibrio, sino como consecuencia de interacciones que influyeron sobre el sistema en algún tiempo en un pasado no demasiado lejano. Realmente, es muy fácil llegar a un caso de falta de azar en un sistema mediante una intervención externa.

**Ejemplos**

Cuando una pared de una caja se hace movible, tenemos un pistón o émbolo. Podemos usar un pistón de estos (como el de la Fig. 1.9) para comprimir un gas en la mitad izquierda de una caja. Cuando se reintegra repentinamente el pistón a su posición inicial, todas las moléculas inmediatamente después están todavía en dicha mitad. Así se ha producido una distribución extremadamente no uniforme de las móleculas en la caja.

De modo equivalente consideramos una caja divida en dos partes iguales mediante un tabique (véase Figura 1.10). Su mitad izquierda está llena con $N$ moléculas de un gas, mientras que la derecha está vacía. Si el gas está en equilibrio en estas condiciones, la distribución de sus moléculas es esencialmente uniforme en toda la parte izquierda de la caja. Imaginemos que ahora se quita repentinamente el tabique. Inmediatamente después las moléculas están entonces todavía uniformemente distribuidas en dicha mitad. Esta distribución, sin embargo, es altamente no uniforme bajo las nuevas condiciones que dejan a las moléculas libres para moverse a través de toda la caja.

Supongamos que un sistema aislado está en una situación poco desordenada; por ejemplo, conocemos que todas las moléculas de un gas están predominantemente en la mitad izquierda de la caja de modo que $n$ es apreciablemente diferente de $\frac{1}{2}N$. Esencialmente

es poco importante saber si el sistema llegó a esta situación en virtud de una fluctuación espontánea muy rara o debido a alguna forma de intervención exterior. Independientemente de su historia pasada, el subsiguiente comportamiento del sistema en el tiempo será, pues, semejante al estudiado previamente cuando considerábamos la eliminación de una fluctúación grande en el equilibrio. En resumen, como casi todos los modos posibles en que las moléculas del sistema pueden moverse darán como resultado una distribución más aleatoria de las mismas, la situación del sistema tenderá casi siempre a cambiar en el tiempo de modo que resulte ser lo más al azar posible. Una vez conseguidas las condiciones de máximo desorden, no presenta entonces ninguna tendencia posterior a variar, es decir, representa la condición del equilibrio final alcanzado por el sistema. Por ejemplo, la Fig. 1.11 indica esquemáticamente lo que sucede después de haberse retirado repentinamente el tabique de la Fig. 1.10. El número $n$ de moléculas en la mitad izquierda tiende a cambiar de su valor inicial $n = N$ (correspondiente a una distribución muy poco uniforme de las moléculas en la caja) hasta alcanzar la situación de equilibrio final en la que $n \approx \frac{1}{2}N$ (correspondiente a una distribución de las moléculas esencialmente uniforme). (Véase las Figs. 1.12 y 1.18.)

La importante conclusión a que hemos llegado en esta sección puede resumirse como sigue:

> Si un sistema aislado está en una situación poco aleatoria, variará en el tiempo (excepto para fluctuaciones que seguramente no serán grandes), aproximándose finalmente a su situación de mayor azar o de equilibrio. (7)

Obsérvese que el enunciado anterior *no* hace ninguna mención sobre el *tiempo de relajación,* es decir, sobre el tiempo aproximado que se necesita para que el sistema alcance la situación final de equilibrio. La magnitud real de este tiempo depende sensiblemente de detalles del sistema en consideración; puede ser del orden de microsegundos o de siglos.

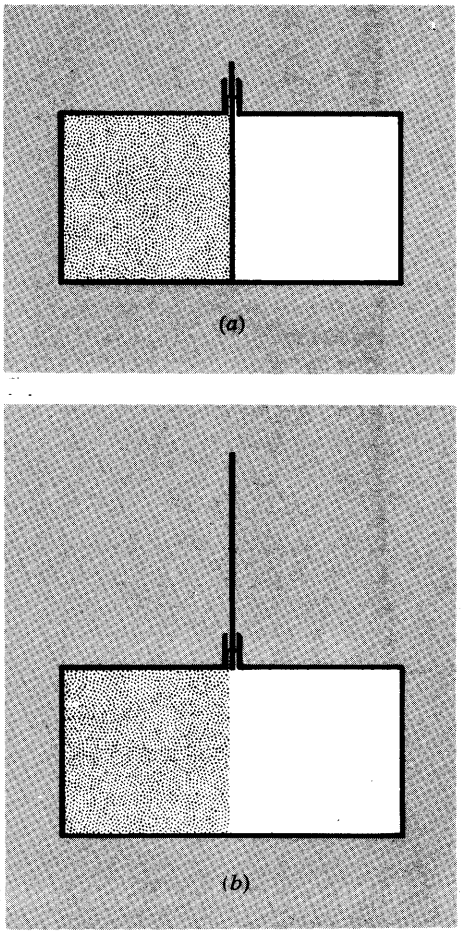
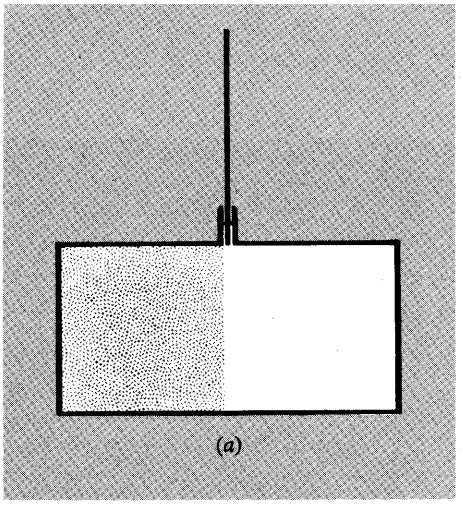
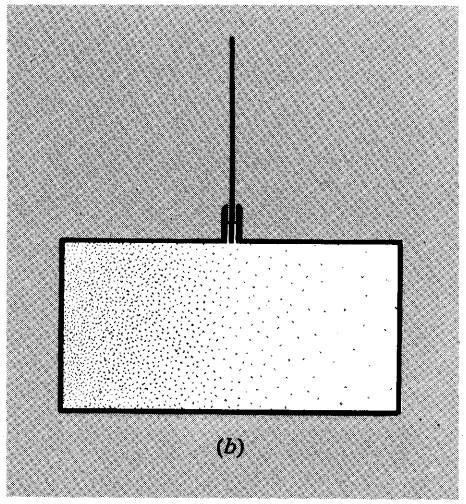



***Fig. 1.10*** Cuando se retira repentinamente la pared en (*a*) todas las moléculas inmediatamente después están situadas en la mitad izquierda de la caja, como se ve en (*b*).

**Ejemplo**

Refiriéndonos a la Fig. 1.10 consideremos nuevamente la caja dividida en dos partes iguales por un tabique. La mitad izquierda contiene $N$ moléculas del gas, mientras que la derecha está vacía. Imaginemos ahora



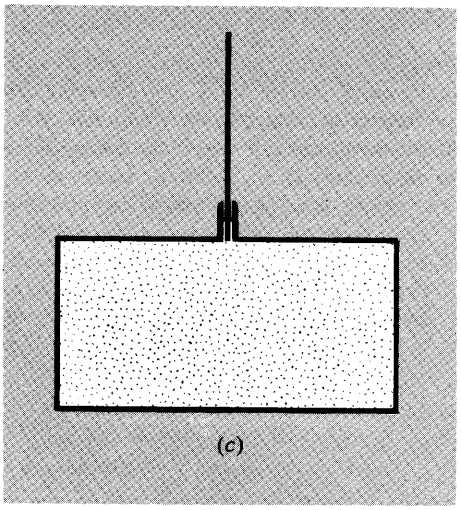




*Fig. 1.11* La caja de la Fig. 1.10 se ve aquí (*a*) inmediatamente después de quitar la pared, (*b*) un corto tiempo después y (*c*) mucho tiempo más tarde. Una película proyectada hacia atrás mostraría las figuras en orden inverso (*c*), (*b*), (*a*).

que se retira repentinamente el tabique, solo parcialmente (como se indica en la Fig. 1.13) y no completamente (como en el experimento de la Fig. 1.10). En ambos experimentos la situación poco aleatoria inmediatamente después de haber retirado el tabique (cuando el número $n$ de moléculas en la mitad izquierda es igual a $N$) tiende a cambiar en el tiempo hasta que las moléculas resultan estar distribuidas de un modo esencialmente uniforme en toda la caja (de modo que $n \approx \frac{1}{2}N$). Pero el tiempo necesario para alcanzar la condición de equilibrio final será mayor en el experimento de la Fig. 1.13 que en el de la Fig. 1.10.

**Irreversibilidad**

El enunciado (7) afirma que, cuando un sistema macroscópico aislado varía con el tiempo, tiende a hacerlo en un sentido muy definido —a saber, desde una situación poco aleatoria al azar a otra más aleatoria. Podríamos observar el proceso de variación tomando una película del sistema. Supongamos ahora que proyectamos la película hacia atrás (es decir, que proyectamos la película en sentido opuesto al utilizado por el tomavistas al fotografiar el proceso). Observaríamos entonces en la pantalla el *proceso invertido en el tiempo,* es decir, el proceso que se verificaría si imaginamos que se invertía el sentido del tiempo. La película proyectada en la pantalla se vería muy peculiar, puesto que exhibiría un proceso en el cual el sistema cambia desde una situación más aleatoria a otra mucho menos aleatoria— algo que que casi nunca se observa en la realidad. Observando precisamente la película en la pantalla podríamos con certidumbre casi completa llegar a la conclusión de que la película se está proyectando hacia atrás por el proyector.

**Ejemplo**

Supongamos, por ejemplo, que se filma el proceso que tiene lugar después que el tabique de la Fig. 1.10 se retira repentinamente. La película proyectada hacia delante nos mostraría al gas esparciéndose (como se indica en la Fig. 1.11) hasta distribuirse de un modo esencialmente uniforme en toda la caja. Este proceso es muy familiar. Por otra parte, la película proyectada hacia atrás nos mostraría al gas, inicialmente distribuido uniformemente por toda la caja, concentrándose el mismo espontáneamente en la mitad izquierda de la caja hasta dejar vacía la mitad de la derecha. Este es un proceso que virtualmente

no se observa nunca en la realidad. Esto no significa que sea imposible; es extraordinariamente improbable. Lo que muestra la película hacia atrás podría suceder si todas las moléculas se moviesen de un modo muy especial[10]. Pero es totalmente improbable que todas las moléculas se muevan alguna vez de este modo especial; ciertamente es tan improbable como que se verifique una fluctuación en la que $n = N$ (en una situación en donde el gas está en equilibrio en toda la caja).

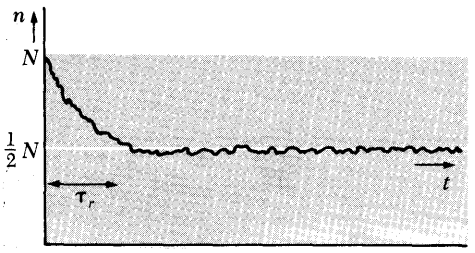



*Fig. 1.12* Gráfica esquemática mostrando cómo varía el número $n$ de moléculas en la mitad izquierda de la caja en la Fig. 1.11 en función del tiempo $t$, empezando en el instante inmediatamente después de haber retirado la pared. El tiempo de relajación se ha indicado por $\tau_r$.

Un proceso se dice que es *irreversible* si el proceso invertido en el tiempo (el que se observaría en una película proyectada hacia atrás) es tal que casi nunca ocurre en la realidad. Todos los sistemas macroscópicos no en equilibrio tienden hacia éste, es decir, hacia situaciones de mayor azar. Es decir, todos los sistemas exhiben un comportamiento irreversible. Como en la vida diaria estamos rodeados constantemente por sistemas que no están en equilibrio, resulta evidente la razón por la cual el tiempo parece tener un sentido sin ambigüedad que nos permite distinguir claramente el pasado del futuro. Así esperamos que la gente nazca, crezca y muera. Nunca vemos el proceso invertido en el tiempo (en principio posible, pero fantásticamente improbable) en donde alguien se levanta de su tumba, aparece progresivamente más joven y desaparece en el seno de su madre.

Obsérvese que no existe nada intrínseco a las leyes del movimiento de las partículas de un sistema que dé al tiempo un sentido preferente. Ciertamente supongamos que tomamos una película del gas aislado en equilibrio, como se ve en la Fig. 1.4 (o consideramos la dependencia con el tiempo del número $n$ de moléculas en una mitad de la caja, como se indicó en la Fig 1.5). Mirando esta película proyectada en una pantalla no habría modo de decir si estaba rodando en el proyector hacia adelante o hacia atrás. El sentido preferido del tiempo surge únicamente cuando se trata de un sistema macroscópico aislado del que se sabe que está en una situación muy especial de falta de azar en un instante especificado $t_1$. Si se ha dejado sin perturbar el sistema un tiempo muy largo y alcanza esta situación como resultado de una fluctuación espontánea muy rara en el equilibrio, no existe ciertamente nada especial sobre el sentido del tiempo. Como ya señalábamos en conexión con el pico

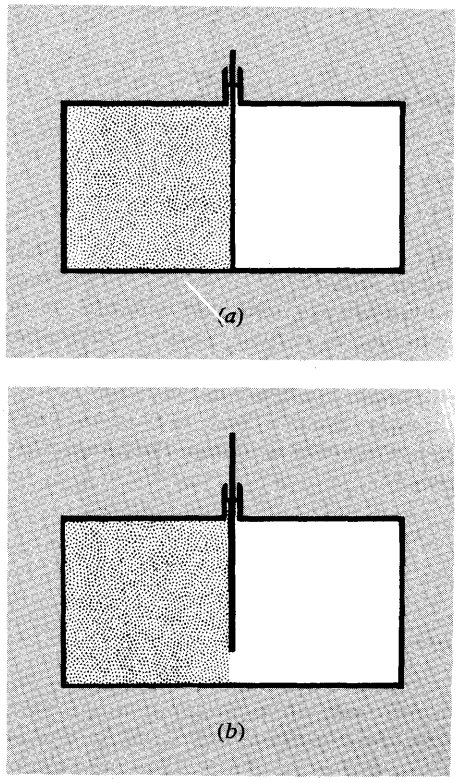



*Fig. 1.13* La partición en (*a*) se ha retirado repentina pero sólo parcialmente, como se ve en (*b*).

[10] Ciertamente, consideremos las moléculas en un cierto tiempo $t_1$ después que se hayan distribuido uniformemente por toda la caja. Supongamos ahora que, en algún tiempo subsiguiente $t_2$, cada molécula está nuevamente en la misma posición que en el instante $t_1$ y que tiene una velocidad igual pero opuesta. Entonces cada molécula deberá volver a trazar su trayecto en el tiempo. El gas se volvería a concentrar por sí mismo en la mitad izquierda de la caja.

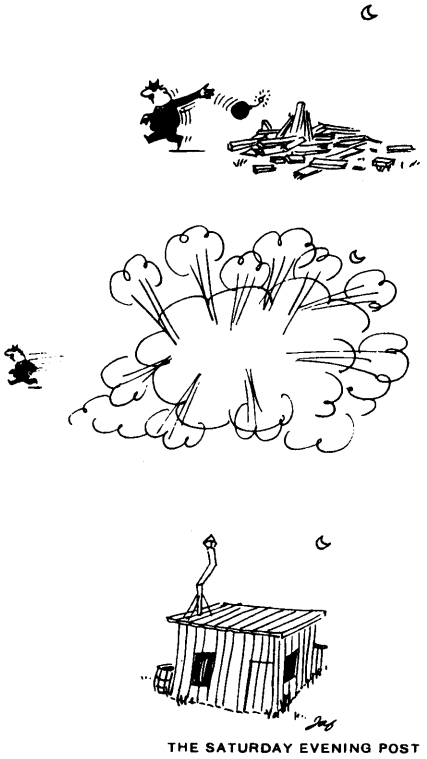



***Fig. 1.14*** Esta historieta es humorística porque describe el reverso de un proceso irreversible. La secuencia indicada de sucesos podría suceder, pero es extraordinariamente improbable que así suceda. (*Reproducido con permiso especial de The Saturday Evening Post and James Frankfort,* © 1965 *The Curtis Publishing Company.*)

$X$ en la Fig. 1.8, el sistema tiende entonces a cambiar hacia la situación más aleatoria, mientras el tiempo marcha hacia adelante o hacia atrás (proyectada la película hacia delante o hacia atrás partiendo del tiempo $t_1$). El otro único modo de alcanzar la especial situación de falta de azar en el tiempo $t_1$ sería la interacción con otro sistema en un determinado instante anterior: pero en este caso se singulariza un sentido específico del tiempo mediante el conocimiento de que antes de haberse dejado sin perturbar, se hizo interaccionar el sistema con otro sistema en un cierto momento *anterior* al tiempo $t_1$.

Finalmente es interesante señalar que la irreversibilidad de los procesos que se verifican espontáneamente es una cuestión de grado. La irreversibilidad resulta tanto más pronunciada cuanto más partículas contenga el sistema, ya que la presencia de una situación ordenada es cada vez menos probable si se compara con la posibilidad de existencia de una situación al azar.

**Ejemplo**

Consideremos una caja que contiene una sola molécula moviéndose en su interior y chocando elásticamente con las paredes. Si tomamos una película de este sistema y luego examinamos su proyección en una pantalla, nunca podría decir si la película está siendo rodada hacia adelante o hacia atrás en el proyector. Consideremos ahora una caja que contiene $N$ moléculas de un gas ideal. Supongamos que se proyecta sobre una pantalla una película de este gas, y se exhibe un proceso en el cual las moléculas del gas, originalmente distribuidas uniformemente en la caja entera, terminan por quedar concentradas en su mitad izquierda. ¿A qué conclusión podríamos llegar? Si $N = 4$, este tipo de proceso podría en realidad ocurrir con relativa frecuencia como resultado de una fluctuación espontánea. (En promedio, 1 de cada 16 cuadros de la película mostrará todas las moléculas en la mitad izquierda de la caja). De aquí que no podamos decir con certidumbre apreciable si el film está siendo proyectado hacia adelante o hacia atrás. (Véase la Fig. 1.15.) Pero si $N = 40$, este tipo de proceso ocurrirá muy raramente en la realidad como resultado de una fluctuación espontánea. (En promedio, sólo 1 de cada $2^N = 2^{40} \approx 10^{12}$ imágenes de la película mostrarán todas las moléculas en la izquierda de la caja). Es mucho más probable que la película esté siendo proyectada hacia atrás, y presente el resultado de una intervención anterior, por ejemplo, la operación de retirar un tabique que había confinado previamente las moléculas en la mitad izquierda de la caja. (Véase la Fig. 1.17.) Para un gas ordinario en donde $N \sim 10^{20}$, nunca ocurrirán en realidad fluctuaciones espontáneas del tipo observado en la pantalla. Se puede, por tanto, estar casi completamente seguro de que la película está siendo proyectada hacia atrás.

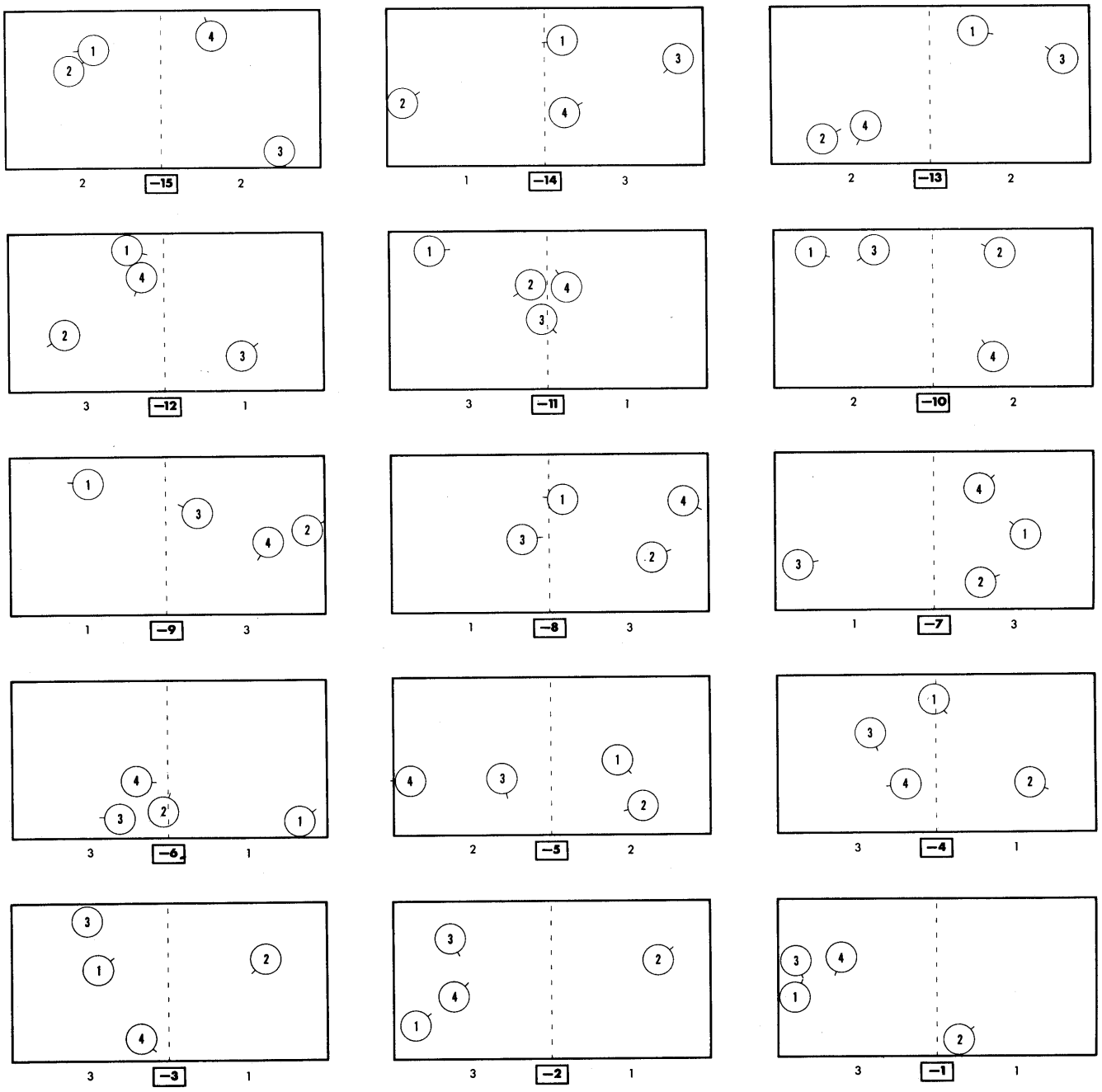



***Fig. 1.15*** Construcción de una posible historia del pasado correspondiente a la Fig. 1.16. Las figuras de esta página se calcularon empezando con todas las partículas en la mitad izquierda de la caja en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ de la página de al lado, e *invirtiendo* las direcciones de todas las velocidades de las partículas supuestas en ese cuadro. La evolución resultante con el tiempo del sistema se muestra entonces mediante la secuencia de cuadros leídos en el orden $j = 0, -1, -2, \ldots -15$. El segmento corto que sale de cada partícula indica la dirección de su velocidad en este caso.

Si imaginamos ahora que la velocidad de cada partícula de esta página invierte su dirección, entonces la secuencia de cuadros en el orden $j = -15, -14, \ldots, -1, 0, 1 \ldots 14$ (incluyendo también la página derecha) representa un movimiento posible de las partículas en el tiempo. Este movimiento, partiendo de la situación muy especial que prevalecía en el cuadro $j = -15$ en virtud del modo como fue construido, da como resultado una fluctuación en la que todas las partículas se encuentran en la mitad izquierda de la caja en el cuadro $j = 0$.

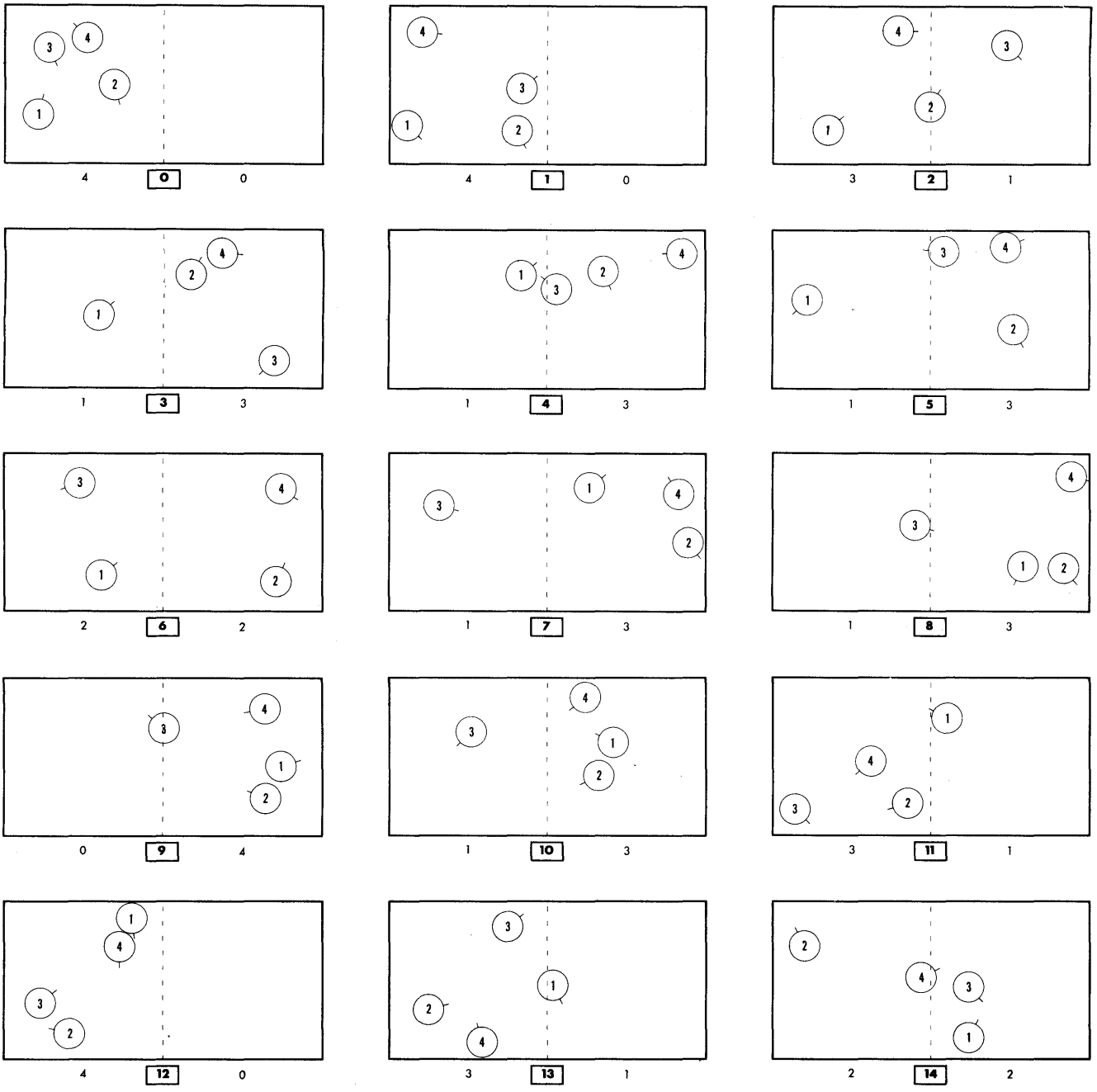



***Fig. 1.16*** Figuras obtenidas mediante una ordenadora mostrando 4 partículas en una caja. Las figuras se construyeron partiendo del caso especial en que todas las partículas están en la mitad izquierda de la caja y en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ y se les ha dado unas velocidades arbitrarias. La evolución resultante del sistema con el tiempo se ve entonces en la secuencia de cuadros $j = 0, 1, 2, \ldots, 14$. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito directamente debajo de cada mitad. El segmento corto que sale de cada partícula indica la dirección de la velocidad de la partícula.

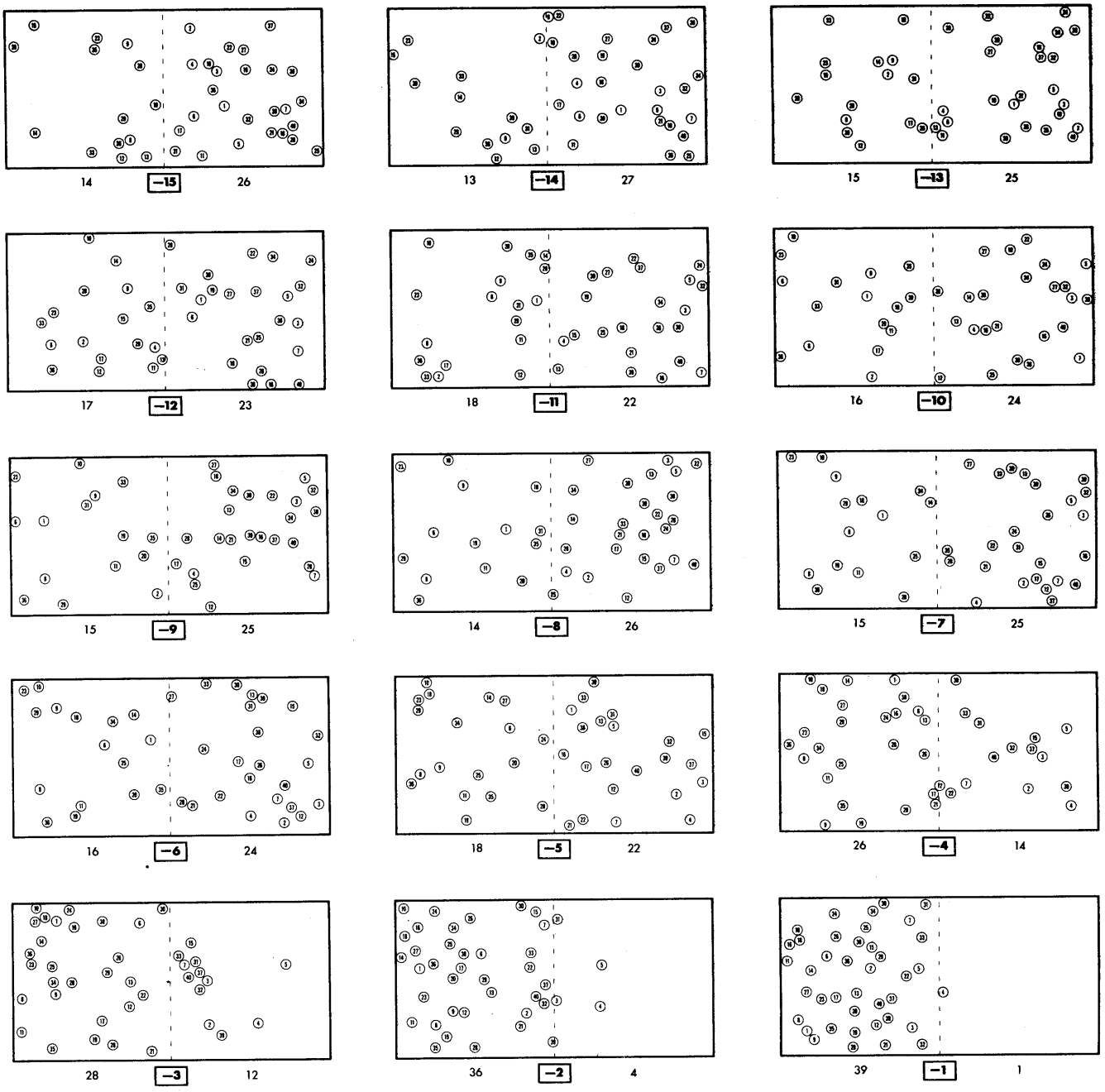



*Fig. 1.17* Construcción de una posible historia del pasado correspondiente a la Fig. 1.18. Las figuras de esta página se calcularon empezando con todas las partículas en la mitad izquierda de la caja en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ de la página de al lado, e *invirtiendo* las direcciones de todas las velocidades de las partículas supuestas en ese cuadro. La evolución resultante con el tiempo del sistema se muestra entonces mediante la secuencia de cuadros leídos en el orden $j = 0, -1, -2, \ldots, -15$. No se han indicado las velocidades.

Si imaginamos ahora que la velocidad de cada partícula de esta página invierte su dirección, entonces la secuencia de cuadros en el orden $j = -15, -14, \ldots, -1, 0, 1, \ldots, 14$ (incluyendo también la página derecha) representa un movimiento posible de las partículas en el tiempo. Este movimiento, partiendo de la situación muy especial que prevalecía en el cuadro $j = -15$ en virtud del modo como fue construido, da como resultado una fluctuación en la que todas las partículas se encuentran en la mitad izquierda de la caja en el cuadro $j = 0$ .

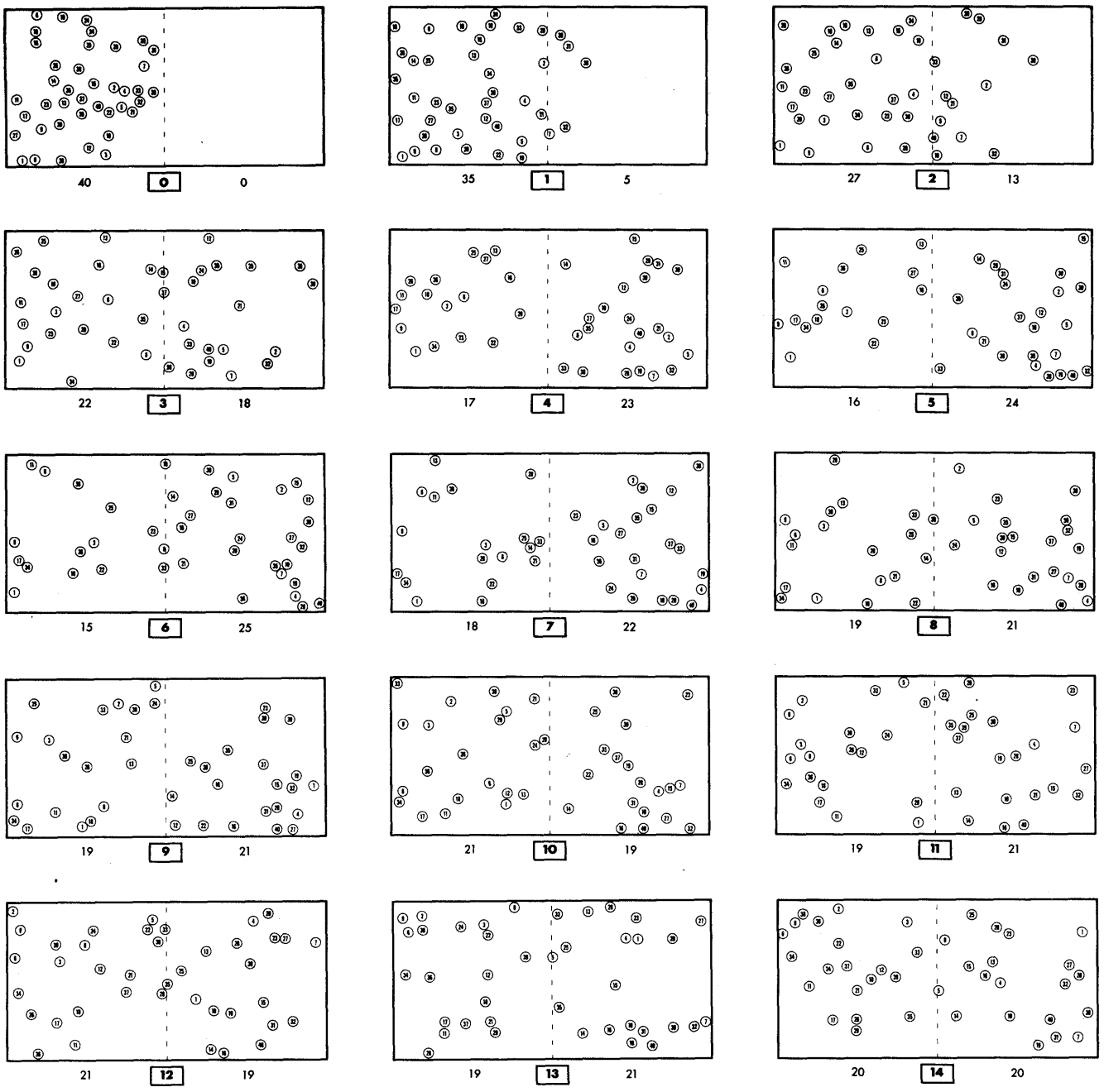



***Fig. 1.18*** Figuras construidas mediante un ordenador electrónico mostrando 40 partículas en una caja. Las figuras se construyeron partiendo del caso especial en que todas las partículas están en la mitad izquierda de la caja y en las posiciones indicadas en el cuadro $j = 0$ y se les ha dado unas velocidades arbitrarias. La evolución resultante del sistema con el tiempo se ve entonces en la secuencia de cuadros $j = 0, 1, 2, \ldots, 14$. El número de partículas situadas en cada mitad de la caja está escrito directamente debajo de cada mitad. No se han indicado las velocidades.

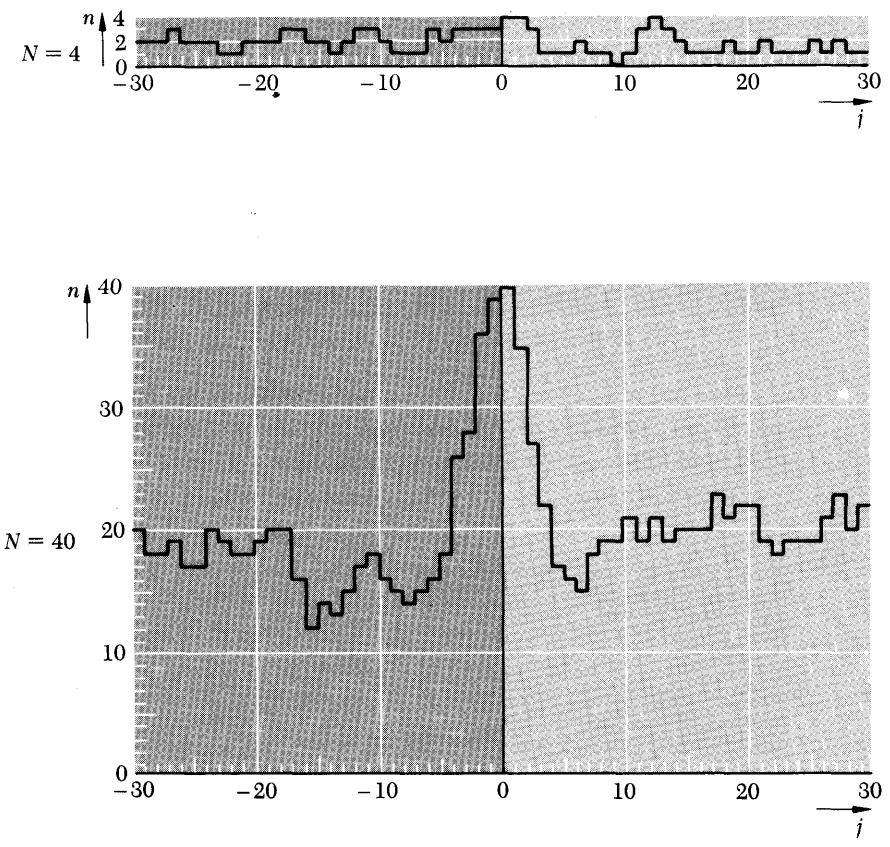



***Fig. 1.19*** Número $n$ de partículas en la mitad izquierda de la caja en función del índice del cuadro $j$ o del tiempo $t = j\tau_0$. El número $n$ en el cuadro $j$ está indicado por una línea horizontal que se extiende de $j$ a $j + 1$. Los gráficos corresponden a las Figs. 1.15 y 1.16 para $N = 4$ partículas y a las Figs. 1.17 y 1.18 para $N = 40$ partículas, pero contienen información sobre más cuadros de los indicados allí. La mitad derecha de cada gráfico muestra la tendencia del sistema al equilibrio. El dominio entero de cada gráfico muestra la presencia de una fluctuación rara que puede acontecer en la situación de equilibrio.

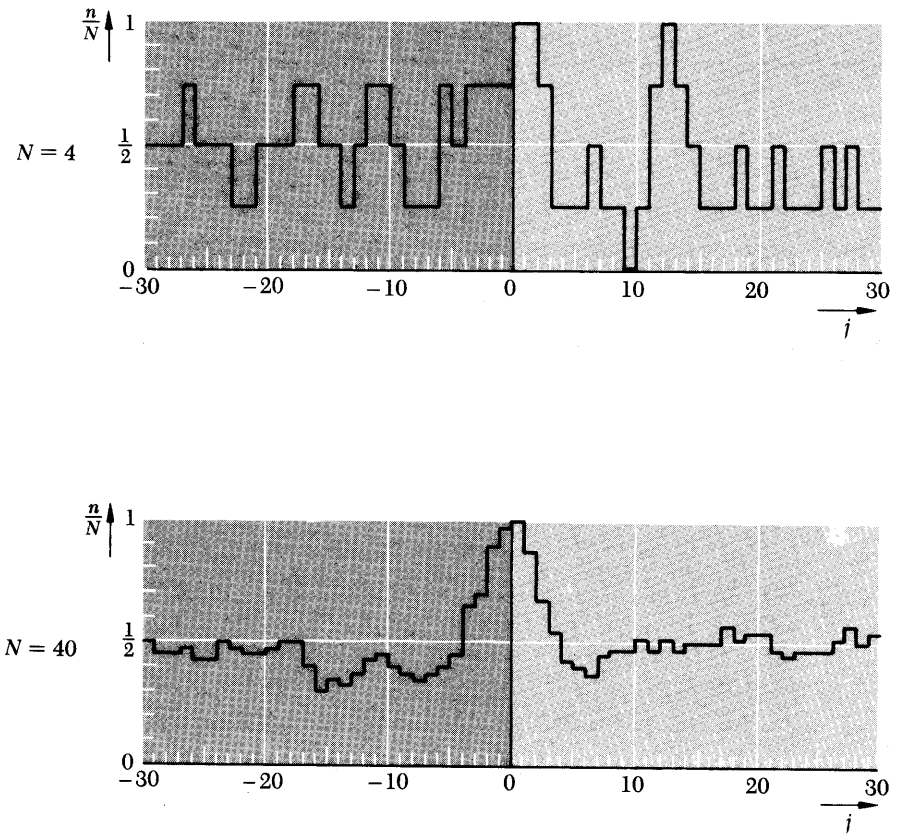



***Fig. 1.20*** Número *relativo* $n/N$ de partículas en la mitad izquierda de la caja en función del índice del cuadro $j$ o del tiempo $t = j\tau_0$. La información presentada es por otra parte la misma que la de la Figura 1.19.

## 1.3 *Otros ejemplos*

Pensando detalladamente sobre el caso sencillo del gas ideal de $N$ moléculas, hemos puesto atención en todos los problemas esenciales que intervienen en la comprensión de los sistemas compuestos por muchas partículas. Realmente la mayor parte del resto de este libro consistirá simplemente en la elaboración sistemática y en el perfeccionamiento de las ideas que ya se han estudiado. Para empezar, aclararemos la aplicabilidad universal de los conceptos básicos que hemos presentado, considerando brevemente algunos ejemplos adicionales de sistemas macroscópicos sencillos.

**Sistema ideal de $N$ spines**

Consideremos un sistema de $N$ partículas cada una de las cuales tiene un "spin $\frac{1}{2}$" y un momento magnético asociado de valor $\mu_0$. Las partículas pueden ser electrones, átomos con un electrón no apareado o núcleos como los protones. El concepto de spin debe describirse en función de las ideas cuánticas. La afirmación de que una partícula tiene un spin $\frac{1}{2}$ lleva consigo que una medición de la componente (a lo largo de una dirección especificada) del momento cinético de spin de la partícula puede tener únicamente dos resultados posibles: la componente medida puede ser $+\frac{1}{2}\hbar$ o $-\frac{1}{2}\hbar$ (en donde $\hbar$ designa la constante de Planck dividida por $2\pi$), o sea, puede decirse que el spin se orienta paralela o antiparalelamente a la dirección especificada. En correspondencia, la componente del momento magnético de la partícula (a lo largo de la dirección especificada) puede ser $+\mu_0$ ó $-\mu_0$, o sea, puede decirse también que el momento magnético señala paralela o antiparalelamente a la dirección especificada. Para mayor simplicidad, designaremos estas dos orientaciones posibles como "arriba" y "abajo" respectivamente[11].

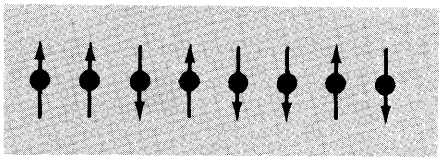


*Fig. 1.21* Sistema simple de partículas con spin $\frac{1}{2}$. Cada spin puede señalar hacia arriba o hacia abajo.

El sistema de $N$ partículas con spin $\frac{1}{2}$ es así completamente análogo a un colección de $N$ barras imantadas, cada una de las cuales tiene un momento magnético $\mu_0$ que puede orientarse hacia arriba o hacia abajo. Para mayor sencillez podemos considerar que las partículas están esencialmente fijas en su posición, como sería el caso si fuesen átomos situados en los nudos de la red de un sólido[12]. Llamaremos ideal a este sistema de spines si la interacción

[11] El momento magnético de una partícula puede ser antiparalelo a su momento cinético de spin. (Este es el caso normal si la partícula está cargada negativamente.) En este caso, el momento magnético señala hacia abajo cuando el spin lo hace hacia arriba y viceversa.

[12] Si las partículas están libres para moverse es el espacio, su movimiento de traslación puede normalmente considerarse separadamente de la orientación de los spines.

entre ellos es casi despreciable. (Este es el caso en que la distancia media entre las partículas con spin es tan grande que el campo magnético producido por un momento en la posición de otro de ellos es lo bastante pequeño como para ser casi despreciable.)

El sistema ideal de $N$ spines ha sido descrito enteramente en términos de la mecánica cuántica, pero, por otra parte, es completamente análogo al gas ideal de $N$ moléculas. En el caso del gas cada molécula se mueve por todas partes y choca ocasionalmente con otras moléculas; de aquí que a veces se encuentre en la mitad izquierda y a veces en la derecha. En el caso del sistema de spines, cada momento magnético interacciona ligeramente con los otros momentos magnéticos de modo que su orientación cambia ocasionalmente; de aquí que se encuentra cada momento magnético apuntando hacia arriba o hacia abajo. En el caso del gas ideal aislado en equilibrio, cada molécula tiene la misma probabilidad de estar en la izquierda o en la derecha. Análogamente, en el caso del sistema aislado de spines en equilibrio en ausencia de cualquier campo magnético aplicado externamente, cada momento magnético tiene la misma probabilidad de encontrarse orientado hacia arriba o hacia abajo. Podemos llamar $n$ al número de spines señalando hacia arriba y $n'$ el de los que señalan hacia abajo. En el equilibrio la situación más aleatoria, en donde $n \approx n' \approx \frac{1}{2}N$, es la que se presenta con mayor frecuencia, mientras que las fluctuaciones en que $n$ difiere apreciablemente de $\frac{1}{2}N$ se presentan muy raramente. Realmente, cuando $N$ es grande, las situaciones de falta de azar en las que $n$ difiere apreciablemente de $\frac{1}{2}N$ son las que se presentan casi siempre como resultado de una interacción anterior del sistema aislado de spines con algún otro sistema.

**Distribución de la energía en un gas ideal**

Consideremos nuevamente el gas ideal aislado de $N$ moléculas. Llegamos a la conclusión general de que la situación de equilibrio independiente del tiempo alcanzada por el sistema después de un tiempo suficientemente largo corresponde a la distribución más aleatoria de las moléculas. En nuestro estudio previo enfocamos nuestra atención solamente en las posiciones de las moléculas. Vimos entonces que el equilibrio del gas corresponde a la distribución más aleatoria de las moléculas en el espacio, es decir, a la distribución esencialmente uniforme de las moléculas por todo el volumen fijo de la caja. ¿Pero qué podemos decir sobre sus velocidades? Es útil recordar aquí el principio fundamental de la mecánica de que la

energía total $E$ del gas debe permanecer constante, ya que la energía potencial de interacción entre las moléculas es despreciable. De aquí surge la cuestión básica: ¿Cómo se distribuye la energía total fija entre todas las moléculas? (Si una molécula es monoatómica, su energía $\epsilon$ es exclusivamente de carácter cinético, $\epsilon = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2$, siendo $m$ su masa y $\mathbf{v}$ su velocidad). Es posible que un grupo de moléculas pueda tener energías muy elevadas mientras que otro grupo pueda tener energías muy bajas. Pero esta clase de situación es muy especial y no deberá persistir cuando las moléculas chocan entre sí, intercambiando así energía. La situación de equilibrio independiente del tiempo que se alcanza finalmente corresponde, por lo tanto, a la distribución más al azar de la energía total del gas entre todas las moléculas. Cada molécula tiene entonces, en valor medio, la misma energía y, por consiguiente, la misma velocidad[13]. Además, como no existe ninguna dirección preferente en el espacio, la situación más aleatoria es aquella en la que la velocidad de cada molécula señala con igual probabilidad en cualquier dirección.

**Péndulo oscilando en un gas**

Consideremos un péndulo que se pone a oscilar en una caja que contiene un gas ideal. Si el gas no estuviera presente, el péndulo continuaría oscilando indefinidamente sin cambio en la amplitud. (Despreciamos la influencia del rozamiento que pueda existir en el punto de apoyo del péndulo.) Pero en presencia del gas la situación es muy diferente. Las moléculas del gas chocan constantemente con el disco del péndulo. En cada uno de estos choques se transfiere energía desde el citado disco a una de las moléculas o viceversa. ¿Cuál es el efecto resultante de estas colisiones? Nuevamente se puede responder a esta cuestión mediante nuestro razonamiento corriente y general sin necesidad de considerar el choque en detalle[14]. La energía $E_b$ (cinética más potencial) del disco del péndulo más la energía total $E_g$ de todas las moléculas del gas debe permanecer constante puesto que el sistema

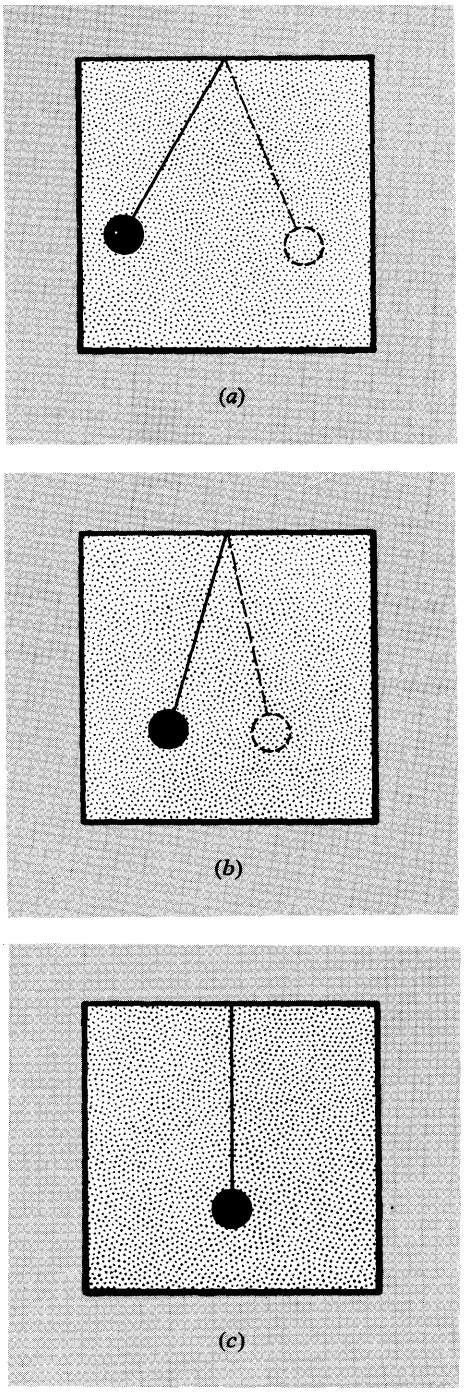



*Fig. 1.22* Oscilación de un péndulo dentro de un gas. El péndulo se ve sucesivamente (*a*) inmediatamente después de ponerlo en oscilación, (*b*) un corto tiempo después, y (*c*) después de mucho tiempo. Una película proyectada hacia atrás mostrará las figuras en el orden inverso (*c*), (*b*), (*a*).

[13] Esto *no* significa que todas las moléculas tienen la misma energía en cualquier tiempo. La energía de una molécula cualquiera fluctúa muy apreciablemente en el curso de tiempo como resultado de sus colisiones con otras moléculas. Pero cuando se observa cada molécula durante un intervalo de tiempo suficientemente largo $\tau$, su energía media durante el citado intervalo es la misma que la de cualquier otra molécula.

[14] Un análisis detallado nos mostraría que el disco del péndulo sufre más colisiones por unidad de tiempo con las moléculas situadas en el lado hacia el que se mueve que con las moléculas situadas en el otro lado. Como resultado, son más frecuentes los choques en los que el disco pierde energía cediéndola a una molécula que aquellos en los que adquiriría energía a partir de una molécula.

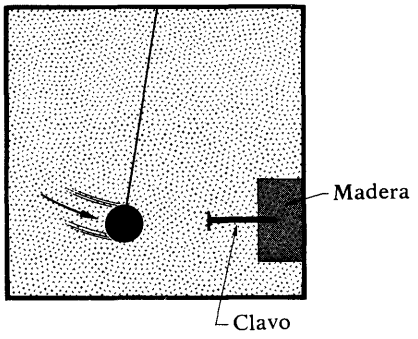



***Fig. 1.23*** Dispositivo con el que puede conseguirse que el disco del péndulo golpee un clavo y realice así trabajo introduciéndolo en un pedazo de madera.

total está aislado (si se incluye la tierra que proporciona la atracción gravitatoria). Si se transfiriese la energía del disco a las moléculas del gas, aquélla podría distribuirse entre muchas de estas moléculas en muy diferentes maneras en lugar de permanecer enteramente asociada al disco, resultando así una situación del sistema mucho más aleatoria. Como un sistema aislado tiende hacia su situación de mayor azar, el péndulo gradualmente transfiere prácticamente toda su energía a las moléculas del gas y así oscila con amplitudes siempre decrecientes. Este proceso es de nuevo típicamente irreversible. Una vez alcanzada la situación de equilibrio, el péndulo cuelga verticalmente a excepción de oscilaciones muy pequeñas alrededor de esta posición.

Obsérvese otro punto adicional de interés. En la situación inicial poco aleatoria el disco del péndulo tenía una gran cantidad de energía asociada, que podía emplear para realizar trabajo útil a escala macroscópica. Por ejemplo, el disco del péndulo podría golpear sobre un clavo e introducirle una cierta profundidad en un pedazo de madera. Una vez alcanzado el equilibrio final, la energía del disco del péndulo no se ha perdido; se ha redistribuido simplemente entre la multitud de moléculas del gas. Pero ahora no hay ningún procedimiento sencillo de utilizar esta energía para realizar el trabajo necesario para introducir el clavo en la madera. Ciertamente se necesitaría algún método que concentrase la energía, distribuida al azar entre muchas moléculas de gas moviéndose en muchas direcciones, para que se ejerciese una fuerza neta en *una* dirección determinada a lo largo de una distancia apreciable.

## *1.4 Propiedades de la situación de equilibrio*

### Simplicidad de la situación de equilibrio

El estudio de las secciones precedentes muestra que la situación de equilibrio de un sistema macroscópico es particularmente simple. Las razones son las siguientes:

1) El macroestado de un sistema en equilibrio es independiente del tiempo excepto en lo que se refiere a las fluctuaciones que están siempre presentes. Generalmente, el macroestado de un sistema puede describirse mediante ciertos *parámetros macroscópicos*, es decir, parámetros que caracterizan las propiedades del sistema a gran escala. (Por ejemplo, el número $n$ de moléculas situadas en la mitad izquierda de una caja con gas es uno de estos parámetros

macroscópicos.) Cuando el sistema está en equilibrio, los valores medios de todos los parámetros macroscópicos permanecen constantes en el tiempo, aunque ellos mismos puedan sufrir fluctuaciones (normalmente muy pequeñas) alrededor de sus valores medios. La situación de equilibrio de un sistema es, por lo tanto, más sencilla de considerar que el caso más general de desequilibrio en donde tienden a variar con el tiempo algunos parámetros macroscópicos.

2) El macroestado de un sistema en equilibrio es, exceptuando las fluctuaciones, el macroestado más desordenado o aleatorio del sistema en las condiciones especificadas. El sistema en equilibrio está caracterizado así de un modo único. En particular esto implica lo siguiente:

*a*) El macroestado de equilibrio de un sistema es independiente de su tiempo pasado. Por ejemplo, consideremos un gas aislado de $N$ moléculas en una caja. Estas moléculas pueden haber estado confinadas originalmente mediante un tabique en una mitad o en un cuarto de la caja (se supone que la energía total de las moléculas es la misma en cada caso). Una vez retirado el tabique y alcanzado el equilibrio, el macroestado del gas es el mismo en ambos casos; corresponde simplemente a la distribución uniforme de todas las moléculas en la caja entera.

*b*) El macroestado de equilibrio de un sistema puede especificarse completamente mediante muy pocos parámetros macroscópicos. Por ejemplo, consideremos nuevamente el gas aislado de $N$ moléculas idénticas en una caja. Supongamos que el volumen de la caja es $V$, mientras que la energía total constante de todas las moléculas es $E$. Si el gas está en equilibrio y sabemos así que está en su situación de mayor desorden o azar, entonces las moléculas deben estar uniformemente distribuidas por todo el volumen $V$ y deben, en promedio, distribuirse equitativamente la energía total disponible. Un conocimiento de los parámetros macroscópicos $V$ y $E$ es, por lo tanto, suficiente para llegar a la conclusión de que el número medio $\bar{n}_s$ de moléculas en cualquier subvolumen $V_s$ de la caja es $\bar{n}_s = N(V_s/V)$ y que la energía media $\bar{\epsilon}$ por molécula es $\bar{\epsilon} = E/N$. Si el gas no estuviese en equilibrio, la distribución sería ordinariamente no uniforme, y un mero conocimiento del número total $N$ de moléculas en la caja sería así totalmente insuficiente para determinar el número medio $\bar{n}_s$ de moléculas en un subvolumen cualquiera del gas.

**Posibilidad de observación de las fluctuaciones**

Consideremos un parámetro macroscópico que describe a un sistema compuesto de muchas partículas. Si el número de partículas en el sistema es grande, la magnitud relativa de las fluctuaciones que sufre el parámetro es ordinariamente muy pequeña. En realidad, con frecuencia son tan pequeñas que resultan prácticamente despreciables comparadas con el valor medio del parámetro. Como resultado, queda normalmente inadvertida la existencia de fluctuaciones cuando tratemos con sistemas macroscópicos grandes. Por otra parte, las fluctuaciones siempre presentes pueden observarse fácilmente y pueden resultar de la mayor importancia práctica si el sistema macroscópico en consideración es muy pequeño o si nuestros métodos de observación son muy sensibles. Diversos ejemplos servirán para demostrar estos comentarios.

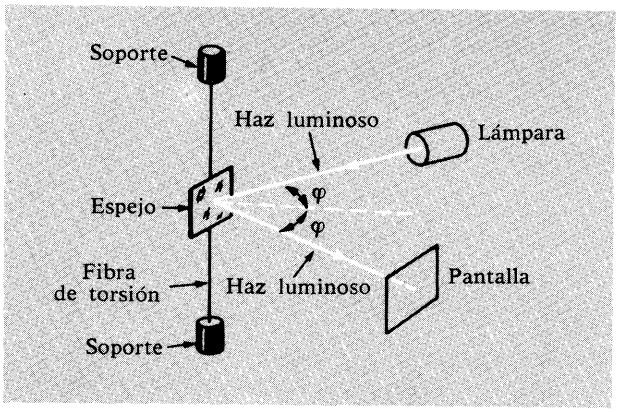



*Fig. 1.24* Péndulo de torsión formado por un espejo montado sobre un hilo delgado. Un haz de luz reflejada por el espejo indica el ángulo de rotación $\varphi$ del espejo.

**Fluctuaciones de densidad en un gas**

Consideremos un gas ideal en equilibrio compuesto de un gran número de moléculas $N$ confinadas dentro de una caja de volumen $V$. Enfoquemos nuestra atención sobre el número $n_s$ de moléculas situadas dentro de cierto subvolumen especificado $V_s$ dentro de la caja. Este número $n_s$ fluctúa en el tiempo alrededor de un valor medio.

$$\bar{n}_s = \frac{V_s}{V} N$$

El valor de su fluctuación en cualquier instante viene dado por la diferencia

$$\Delta n_s = n_s - \bar{n}_s$$

Si consideramos la mitad izquierda de la caja como el subvolumen en cuestión, $V_s = \frac{1}{2}V$ y $\bar{n}_s = \frac{1}{2}N$. Cuando $V_s$ es grande, el número medio de moléculas $\bar{n}_s$ es también grande. De acuerdo con nuestro estudio de la Sec. 1.1., las únicas fluctuaciones que pueden presentarse con una frecuencia apreciable son aquellas de valor suficientemente pequeño, de modo que, $|\Delta n_s| \ll \bar{n}_s$.

Por otra parte, supongamos que se desea investigar la difusión de la luz por una sustancia. Es decir, estamos interesados en conocer lo que sucede en un elemento de volumen $V_s$ que tenga dimensiones lineales del orden de la longitud de onda de la luz. [Como la longitud de onda de la luz visible (alrededor de $5 \times 10^{-5}$ cm) es mucho mayor que una dimensión atómica, dicho elemento de volumen es aún de tamaño macroscópico, aunque sea pequeño.] Si el número de moléculas en cada elemento de volumen de éstos fuese el mismo (como es prácticamente el caso en un sólido como el vidrio), el subespacio en consideración sería especialmente uniforme y refractaría simplemente la luz sin difundirla. Pero en el caso de nuestro gas ideal, el número medio $\bar{n}_s$ de moléculas en un volumen tan pequeño como $V_s$ es muy pequeño y comparadas con $n_s$ no son despreciables las fluctuaciones $\Delta n_s$. Es de esperar, por consiguiente, que el gas difunda la luz en una cantidad apreciable. Ciertamente, el hecho de que el cielo no se vea negro se debe a que la luz del sol es difundida por las moléculas de gas de la atmósfera. El color azul del cielo proporciona así una prueba visible de la importancia de las fluctuaciones.

**Fluctuaciones de un péndulo de torsión**

Consideramos un hilo muy fino tenso entre dos soportes (o suspendido de uno solo y sometido a la influencia de la gravedad) en el que está sujeto un espejo. Cuando el espejo gira un ángulo pequeño, el hilo retorcido produce un momento de torsión recuperador. El espejo puede, pues, realizar pequeñas oscilaciones angulares y, de acuerdo con esto, constituye un péndulo de torsión. Como el momento recuperador de un hilo fino puede hacerse muy pequeño y un haz de luz reflejado en el espejo proporciona un modo muy eficaz de detectar pequeñas desviaciones angulares del espejo, se utiliza corrientemente un hilo de torsión para las mediciones con gran sensibilidad de momentos pequeños. Por ejemplo, puede recordarse que fue este dispositivo el utilizado por Cavendish para medir la constante universal de la gravitación y por Coulomb para determinar la fuerza electrostática entre cuerpos cargados.

Cuando el péndulo de torsión sensible está en equilibrio, su espejo no está perfectamente quieto, sino que puede apreciarse que realiza unas oscilaciones angulares irregulares alrededor de su orientación media de equilibrio. (El caso es análogo al del péndulo ordinario estudiado en la Sec. 1.3, que presenta en el equilibrio pequeñas flutuaciones alrededor de su posición vertical.) Estas fluctuaciones son producidas ordinariamente por los impactos al azar sobre el espejo de las moléculas del aire que lo rodea.

[Las fluctuaciones del espejo se modificarían, pero no desaparecerían, aunque extrajésemos todas las moléculas que lo rodean. En este caso, la energía total del péndulo de torsión se compondría aún de dos partes, la energía $E_\omega$, debida a la velocidad angular del espejo moviéndose como un todo, más la energía $E_i$ debida al movimiento interno de todos los átomos del espejo e hilo. (Los átomos están libres para realizar pequeñas vibraciones alrededor de los puntos de equilibrio en el interior de los sólidos que constituyen el espejo e hilo.) Aunque la energía total $E_\omega + E_i$ del péndulo de torsión es constante, se presentarán fluctuaciones en el modo de repartirse esta energía entre $E_\omega$ y $E_i$. Cualquier fluctuación en la que $E_\omega$ gane energía a expensas del movimiento interno de los átomos dará como resultado un incremento de la velocidad angular del espejo y viceversa.]

**Movimiento browniano de una partícula**

Partículas sólidas pequeñas, de un tamaño del orden de $10^{-4}$ cm, pueden introducirse en el seno de una gota de líquido y observarse entonces con un microscopio. Estas partículas no están en reposo, sino que se ven en movimiento constante de un modo totalmente irregular. Este fenómeno se denomina *movimiento browniano* debido a que fue observado por primera vez en el siglo pasado por un botánico inglés llamado Brown, que no supo explicar su origen. Fue Einstein en 1905 quien dio la explicación correcta en función de las fluctuaciones al azar que deben ocurrir en el equilibrio.

Una partícula sólida está sometida a una fuerza neta fluctuante debida a los numerosos choques al azar de la partícula con las moléculas del líquido. Como la partícula es pequeña, el número de moléculas con las que choca por unidad de tiempo es relativamente pequeño y, de acuerdo con esto, fluctúa apreciablemente. Además, la masa de la partícula es tan pequeña que cualquier choque tiene un efecto notable sobre la misma. El movimiento irregular resultante de la partícula resulta así lo bastante grande como para ser observado.

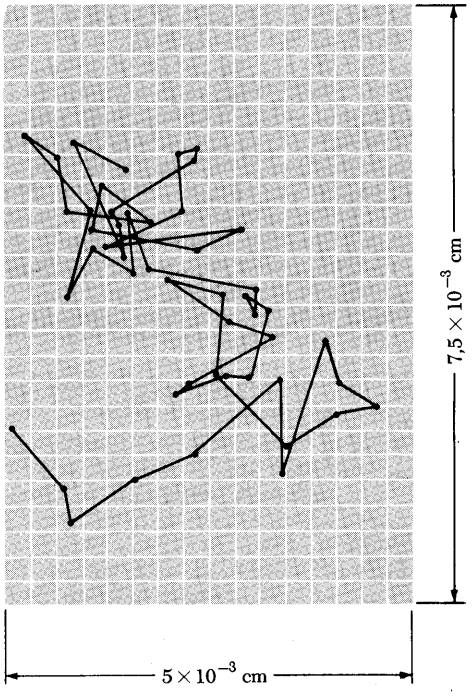



*Fig. 1.25* Movimiento browniano de una partícula sólida, de $10^{-4}$ cm de diámetro, suspendida en agua y observada a través de un microscopio. En este diagrama se indica su movimiento tridimensional, proyectado en el plano horizontal del campo del microscopio, en donde las líneas unen las posiciones consecutivas de la partícula que se observarían en intervalos de 30 segundos. [Los datos son de J. Perin, *Atoms*, p. 115. (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton. N. J., 1916)].

**Fluctuaciones de tensión a través de una resistencia**

Si se conecta una resistencia eléctrica entre los terminales de entrada de un amplificador electrónico sensible, se observa que en su salida se presentan fluctuaciones de tensiones al azar. Despreciando el ruido que se origina en el mismo amplificador, la razón de su existencia radica en el movimiento browniano de los electrones en la resistencia. Supongamos, por ejemplo, que este movimiento desordenado conduce a una fluctuación en donde el número de electrones en una mitad de la resistencia es mayor que en la otra mitad. La diferencia de carga resultante produce entonces un campo eléctrico en la resistencia y por tanto una diferencia de potencial entre sus extremos. Así pues, las variaciones de esta diferencia de potencial dan origen a fluctuaciones de tensión amplificadas por el instrumento electrónico.

La existencia de fluctuaciones puede tener importantes consecuencias prácticas. Esto es especialmente cierto en el caso en que se quieran medir pequeños efectos o señales, ya que pueden quedar enmascaradas por las fluctuaciones intrínsecas siempre presentes en el instrumento de medida. (Estas fluctuaciones se dice entonces que constituyen *ruido* porque su presencia dificulta las medidas.) Por ejemplo, es difícil utilizar una fibra de torsión para medir un momento o par que sea tan pequeño que la desviación angular que produce sea menor que el valor de las fluctuaciones intrínsecas de la posición angular en que se desvía el espejo. Análogamente, en el caso de la resistencia conectada al amplificador, es difícil medir un voltaje aplicado a la resistencia si éste es menor que el valor de las fluctuaciones intrínsecas de tensión siempre presentes en la misma [15].

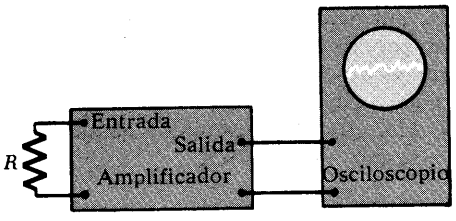



*Fig. 1.26* Resistencia $R$ conectada a los bornes de entrada de un amplificador sensible cuya salida puede verse en un osciloscopio.

## *1.5 Calor y temperatura*

Los sistemas macroscópicos que no están aislados pueden sufrir interacciones mutuas y, por tanto, intercambiar energía. Un modo evidente en que puede suceder esto es el caso en que un sistema realiza trabajo observable macroscópicamente sobre otro sistema. Por ejemplo, en la Fig. 1.28, el muelle comprimido $A'$ ejerce una fuerza sobre el pistón comprimiendo al gas $A$. De modo análogo, en la Fig. 1.29, el gas comprimido $A'$ ejerce una fuerza sobre el pistón que comprime el gas $A$. Cuando el pistón se deja en libertad y se mueve a través de una distancia macroscópica, la fuerza ejercida por $A'$ realiza un trabajo[16] sobre el sistema $A$.

[15] Valores típicos del orden de un microvolt o menos pueden llegar a ser difíciles de medir. Promediando las medidas durante un tiempo suficientemente largo se pueden, sin embargo, discriminar las fluctuaciones irregulares en favor de la señal aplicada que no fluctúa en el tiempo.

[16] El término *trabajo* se utiliza aquí en su sentido corriente, habitual en la mecánica y se define, por tanto, básicamente como el producto de una fuerza por la distancia a lo largo de la cual actúa.

Es, sin embargo, muy posible que dos sistemas macroscópicos puedan sufrir interacción bajo circunstancias en las que no se realiza trabajo. Este tipo de interacción, que se denomina *interacción térmica,* se verifica porque puede transferirse energía de un sistema a otro a escala atómica. La energía así transferida se llama *calor.* Imaginemos que el pistón de la Fig. 1.29 está sujeto en su posición de modo que no puede moverse. En este caso, ningún sistema puede realizar trabajo macroscópico sobre el otro independientemente de la fuerza resultante que se ejerza sobre el pistón. Por otra parte, los átomos del sistema $A$ interaccionan (o chocan) con otros casi constantemente y pueden intercambiar así energía entre ellos mismos [17] . De modo análogo, los átomos del sistema $A'$ intercambian energía entre ellos mismos. En el pistón, que constituye el límite entre las fases $A$ y $A'$, los átomos de $A$ interaccionan con los del pistón, que a su vez interaccionan entre sí y luego actúan sobre los átomos de $A'$. De aquí que pueda transferirse energía desde $A$ a $A'$ (o desde $A'$ a $A$) como resultado de muchas interacciones sucesivas entre los átomos de estos sistemas.

Consideremos, en general, dos sistemas cualesquiera $A$ y $A'$ en interacción térmica entre sí. Por ejemplo, pueden ser los dos gases $A$ y $A'$ que acabamos de estudiar; $A$ podía ser también un bloque de cobre inmerso en un sistema $A'$ constituido por un recipiente lleno de agua. Llamemos $E$ a la energía del sistema $A$ (es decir, la energía total, cinética más potencial, de todos los átomos de $A$); análogamente, llamemos $E'$ a la energía del sistema $A'$. Como el sistema combinado $A^* \equiv A + A'$ compuesto de $A$ y $A'$ se supone que está aislado, la energía total

$$E + E' = \text{constante}^{18} \tag{8}$$

La cuestión que se plantea es, sin embargo, la distribución real de esta energía entre los sistemas $A$ y $A'$. En particular, supongamos que los sistemas $A$ y $A'$ están en equilibrio, es decir, que el sistema combinado $A^*$ está en equilibrio. Excepto pequeñas fluctuaciones, esta situación de equilibrio de $A^*$ debe corresponder entonces a la distribución de energía más aleatoria en este sistema.

[17] Si cada molécula de gas se compone de más de un átomo, las diferentes moléculas pueden intercambiar energía chocando entre sí; además, la energía de una simple molécula puede distribuirse entre sus átomos constituyentes como resultado de interacción entre ellos.

[18] En el caso del sistema de la Fig. 1.29, suponemos, para mayor sencillez, que las paredes del recipiente y el pistón son tan delgadas que sus energías son pequeñas y despreciables comparadas con las energías de los gases.

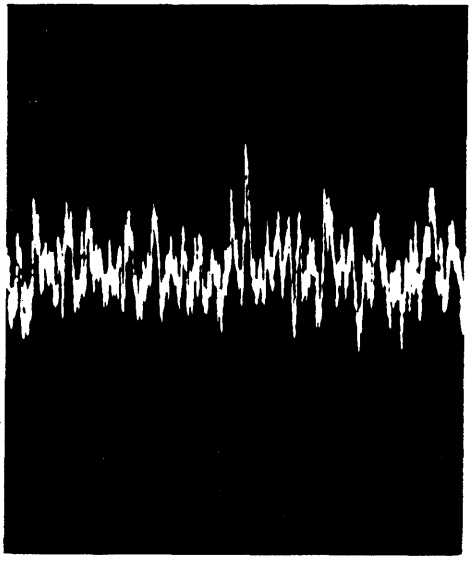


*Fig. 1.27* Fotografía real de la tensión de ruido de salida en un osciloscopio dispuesto como el de la Fig. 1.26. (*Fotografía por cortesía del Dr. F. W. Wright, Jr., University of California, Berkeley.*)

*Fig. 1.28* El muelle comprimido $A'$ trabaja sobre el gas $A$ cuando el pistón se mueve cierta distancia macroscópica neta.

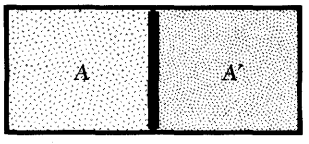



*Fig. 1.29* El gas comprimido $A'$ trabaja sobre el gas $A$ cuando el pistón se mueve cierta distancia macroscópica neta.

Veamos primero el caso sencillo en que los sistemas $A$ y $A'$ son dos gases ideales compuestos por moléculas de la misma clase. [Por ejemplo, $A$ y $A'$ pueden consistir en moléculas de nitrógeno ($N_2$).] En este caso, la situación más aleatoria del sistema combinado $A^*$ es evidentemente aquella en que su energía total $E + E'$ se distribuye sin discriminación entre todas las moléculas idénticas de $A^*$. Cada molécula de $A$ y $A'$ deberá tener entonces la misma energía media. En particular, la energía media $\bar{\epsilon}$ de una molécula de gas $A$ deberá ser la misma que la energía media $\bar{\epsilon}'$ de una molécula de gas $A'$, es decir,

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}' \tag{9}$$

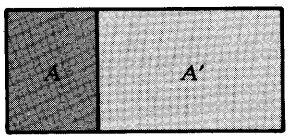



*Fig. 1.30* Diagrama esquemático mostrando dos sistemas generales $A$ y $A'$ en contacto térmico entre sí.

Naturalmente, si existen $N$ moléculas en el gas $A$ y $N'$ en el gas $A'$, entonces,

$$\bar{\epsilon} = \frac{E}{N} \qquad \text{y} \qquad \bar{\epsilon}' = \frac{E'}{N'} \tag{10}$$

De aquí que la condición (9) puede escribirse también en la forma

$$\frac{E}{N} = \frac{E'}{N'}$$

Supongamos que los gases $A$ y $A'$ están separados inicialmente entre sí y se encuentran en equilibrio cada uno de ellos. Llamemos a sus energías en estas circunstancias $E_i$ y $E'_i$, respectivamente. Imaginemos ahora que los sistemas $A$ y $A'$ se colocan en contacto entre sí de modo que quedan libres para intercambiar energía por interacción térmica. Pueden presentarse dos casos:

1) Ordinariamente, las energías iniciales $E_i$ y $E'_i$ de los sistemas son tales que la energía inicial media $\bar{\epsilon}_i = E_i/N$ de una molécula de $A$ no es la misma que la energía inicial media $\bar{\epsilon}'_i = E'_i/N'$ de una molécula de $A'$, es decir, normalmente,

$$\bar{\epsilon}_i \neq \bar{\epsilon}_i' \tag{11}$$

En este caso, la distribución inicial de energía en el sistema combinado $A^*$ no es totalmente aleatoria y no persistirá en el tiempo. En su lugar, los sistemas $A$ y $A'$ intercambiarán energía hasta que finalmente alcancen la situación de equilibrio correspondiente a la distribución más aleatoria de energía, que es aquella que tiene la misma energía media por molécula en ambos sistemas. Las energías $E_f$ y $E'_f$ de los sistemas $A$ y $A'$ en la situación final de equilibrio deberán ser entonces tales que

$$\bar{\epsilon}_f = \bar{\epsilon}_f' \qquad \text{o} \qquad \frac{E_f}{N} = \frac{E_f'}{N'} \tag{12}$$

En el proceso de interacción que lleva a la situación final de equilibrio el sistema con menor energía media inicial por molécula aumentará su energía, mientras que el otro verá disminuida la suya. Naturalmente, la energía total del sistema aislado combinado $A^*$ permanece constante de modo que

$$E_f' + E_f = E_i' + E_i$$

Así pues
$$\Delta E + \Delta E' = 0 \tag{13}$$

o
$$Q + Q' = 0 \tag{14}$$

en donde hemos escrito

y
$$\begin{aligned} Q &\equiv \Delta E \equiv E_f - E_i \\ Q' &\equiv \Delta E' \equiv E_f' - E_i' \end{aligned} \tag{15}$$

La magnitud $Q$ es el *calor absorbido por* $A$ en el proceso de interacción y se define como el aumento de energía de $A$ que resulta del proceso de interacción térmica. Se aplica una definición análoga al calor $Q'$ absorbido por $A'$.

Obsérvese que el calor $Q = \Delta E$ absorbido por un sistema puede ser positivo o negativo. Ciertamente, en la interacción térmica entre dos sistemas, uno pierde energía mientras que el otro la gana; es decir, en (14) si $Q$ es positivo, $Q'$ es negativo y viceversa. Por definición, el sistema que gana energía absorbiendo una cantidad positiva de calor se dice que es el sistema *más frío*; por otra parte, el sistema que pierde energía absorbiendo una cantidad negativa de calor (es decir, "cediendo" una cantidad positiva de calor) se dice que es el sistema *más caliente.*

2) Puede presentarse un caso especial cuando las energías iniciales $E_i$ y $E_i'$ de los sistemas $A$ y $A'$ son tales que la energía media de una molécula de $A$ es la misma que la de una molécula de $A'$, es decir, puede suceder que

$$\bar{\epsilon}_i = \bar{\epsilon}_i' \tag{16}$$

En este caso, cuando se llevan a contacto térmico entre sí, quedan ya automáticamente en la situación más aleatoria del sistema combinado $A^*$. Por ello los sistemas permanecen en equilibrio y no se verifica ninguna transferencia neta de energía (o calor) entre ambos.

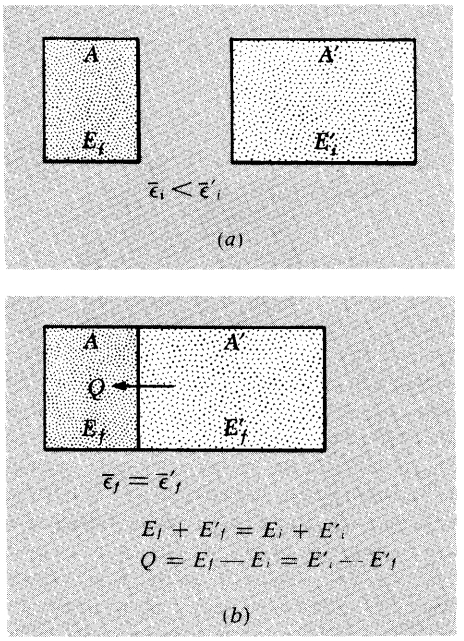



*Fig. 1.31* Dos gases $A$ y $A'$ compuestos por moléculas de la misma clase, están inicialmente separados en (*a*). Se ponen luego en contacto térmico entre sí en (*b*) y se les permite que intercambien calor hasta que alcanzan el equilibrio. La energía de los gases se designa por $E$ y la energía media por molécula por $\bar{\epsilon}$.

**Temperatura**

Consideremos ahora el caso general de interacción térmica entre dos sistemas $A$ y $A'$. Estos sistemas pueden ser gases diferentes cuyas moléculas tengan masas diferentes o que se compongan de distintas clases de átomos; uno de los sistemas, o los dos, puede ser líquido o sólido. Aunque la conservación de la energía (8) es todavía válida, resulta ahora más difícil caracterizar la situación de equilibrio correspondiente a la distribución más aleatoria de la energía entre todos los átomos del sistema combinado $A + A'$. Sin embargo, la mayoría de nuestros comentarios precedentes, referentes al caso de los dos gases análogos, podrían ser todavía aplicables cualitativamente. Lógicamente (como se verá más explícitamente después) ocurrirá los siguiente: cada sistema, como el $A$, está caracterizado por un parámetro $T$ (llamado convencionalmente su "temperatura absoluta") que está relacionado con la energía media por átomo del sistema.

En la situación de equilibrio correspondiente a la distribución más aleatoria de energía es de esperar entonces, análogamente a (9), una condición de la forma

$$T = T' \tag{17}$$

No es posible definir el concepto de temperatura absoluta más precisamente hasta que hayamos dado una definición más detallada del concepto de aleatoriedad (aplicable a la distribución de energía entre átomos diferentes). Es fácil, sin embargo, introducir el concepto de temperatura (*no* la "temperatura absoluta") medida con un termómetro determinado. Por termómetro entendemos cualquier sistema macroscópico $M$ dispuesto de modo que sólo varía uno de sus parámetros macroscópicos cuando el sistema $M$ absorbe o cede calor. Esta magnitud se denomina *parámetro termométrico* del termómetro y la designaremos con la letra griega $\theta$. Por ejemplo, el termómetro corriente de mercurio o alcohol es un ejemplo especial de termómetro. En él varía la longitud $L$ de la columna de líquido dentro del tubo capilar de vidrio al variar su energía, como resultado de una transferencia de calor. El parámetro termométrico $\theta$ de este tipo de termómetro es, por tanto, la longitud $L$. Si se coloca el termómetro $M$ en contacto térmico con algún otro sistema $A$ y se permite que alcance el equilibrio, su parámetro termométrico $\theta$ adquirirá cierto valor $\theta_A$. Este valor $\theta_A$ se denomina *temperatura*

*del sistema A respecto al termómetro particular M* [19].

La utilidad de un termómetro se hace evidente mediante las siguientes consideraciones. Supongamos que el termómetro $M$ se coloca en contacto térmico primero con un sistema $A$ y luego con otro sistema $B$. Se deja que el termómetro alcance en cada caso el equilibrio; indicará entonces las temperaturas respectivas $\theta_A$ y $\theta_B$. Dos casos pueden presentarse: $\theta_A \neq \theta_B$ o bien $\theta_A = \theta_B$. Es un hecho experimental familiar que si $\theta_A \neq \theta_B$, los sistemas $A$ y $B$ intercambiarán calor cuando se pongan en contacto térmico entre sí; pero, si $\theta_A = \theta_B$, los sistemas no intercambiarán calor entre sí. La temperatura $\theta$ de un sistema medida con un determinado termómetro es, pues, un parámetro muy útil que caracteriza al sistema, puesto que el conocimiento de la temperatura nos permite la siguiente afirmación: si dos sistemas se ponen en contacto térmico entre sí, intercambiarán calor si sus temperaturas son diferentes y no intercambiarán calor si sus temperaturas son iguales.

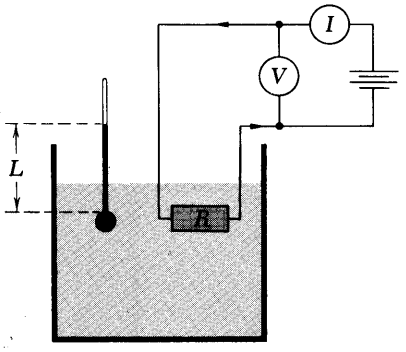



***Fig. 1.32*** Dos tipos diferentes de termómetros en contacto térmico con un sistema compuesto por un recipiente lleno de líquido. Uno de ellos es un termómetro de mercurio; su parámetro termométrico es la longitud $L$ de la columna de mercurio en el tubo capilar de vidrio. El otro es una resistencia eléctrica $R$ hecha, por ejemplo, con alambre de platino o carbón; su parámetro termométrico es la resistencia eléctrica $R$ (determinada haciendo pasar una pequeña corriente $I$ a través de la resistencia y midiendo la tensión entre sus extremos).

## *1.6 Magnitudes típicas*

Las secciones anteriores nos han mostrado a grandes rasgos cómo puede entenderse el comportamiento de sistemas macroscópicos en función de sus moléculas o átomos constituyentes. Nuestras consideraciones han sido, no obstante, totalmente cualitativas. Para completar nuestra orientación preliminar, deberemos estar en condiciones de adquirir alguna perspectiva sobre los órdenes de magnitud representativos. Por ejemplo, es interesante saber con qué rapidez se mueve una molécula o con qué frecuencia choca con otras. Para responder a estas preguntas, podemos volver de nuevo a un gas ideal.

### Presión de un gas ideal

Cuando se confina un gas dentro de un recipiente, las numerosas colisiones de las moléculas de gas sobre sus paredes dan lugar a una fuerza neta sobre cada elemento de área de estas paredes. La fuerza por unidad de área se denomina *presión* $p$ del gas. La presión media $\bar{p}$ ejercida por el gas se mide fácilmente, por ejemplo, mediante un manómetro. La presión del gas podrá calcularse en función de magnitudes moleculares; inversamente, será posible enton-

[19] Se supone que el sistema $A$ es mucho mayor que el termómetro $M$, de modo que no resulta prácticamente perturbado por la pequeña cantidad de energía ganada o perdida por el termómetro. Obsérvese también que, de acuerdo con nuestra definición, la temperatura medida por un termómetro viene dada por una longitud, y por ello, ha de medirse en unidades de centímetros.

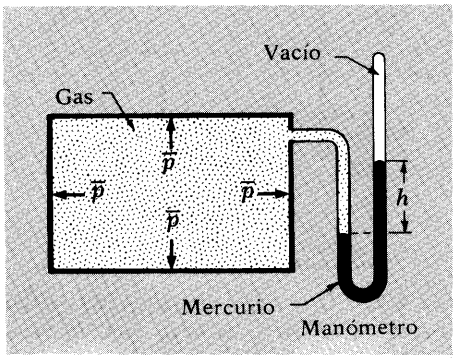



***Fig. 1.33*** Gas cuya presión media $\bar{p}$ se mide mediante un manómetro compuesto por un tubo en U lleno de mercurio. Con objeto de que el sistema esté en equilibrio mecánico, los niveles de mercurio deben ajustarse por sí mismos de modo que la columna de mercurio de altura $h$ tenga un peso por unidad de área de la sección recta igual a la presión ejercida por el gas.

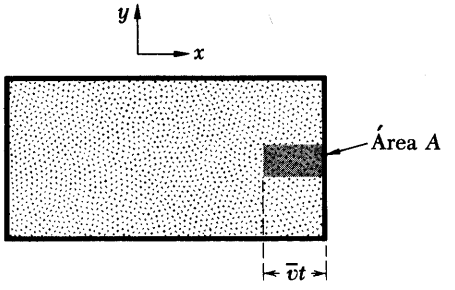



***Fig. 1.34*** Diagrama que muestra los choques de moléculas de gas contra un área $A$ de una pared del recinto. (El eje $z$ es perpendicular al papel y dirigido al lector.)

ces utilizar la presión medida del gas para deducir la cuantía de las magnitudes moleculares. Empezaremos, por lo tanto, dando un cálculo simple aproximado de la presión ejercida por un gas ideal.

Para concretar, consideremos un gas ideal de $N$ moléculas de masa $m$. Supongamos que el gas está en equilibrio y que está encerrado dentro de una caja en forma de paralelepípedo rectangular cuyo volumen es $V$. El número de moléculas por unidad de volumen será designado[20] convenientemente por $n \equiv N/V$. Puede suponerse que las aristas de la caja son paralelas a un conjunto de ejes cartesianos $x$, $y$, $z$ como se ve en la Fig. 1.34.

Centremos nuestra atención en una pared de la caja, por ejemplo, la pared de la derecha que es perpendicular al eje $x$. Veamos primero cuántas moléculas chocan contra su área $A$ de esta pared durante un corto intervalo de tiempo $t$. No todas las moléculas tienen la misma velocidad en un instante cualquiera. Pero como nos consideramos satisfechos con resultados aproximados, podemos simplificar nuestras consideraciones suponiendo que todas las molécula se mueven con la misma velocidad, igual a su velocidad media $\bar{v}$. Las moléculas se mueven, sin embargo, al azar en todas direcciones de modo que, en valor, medio, un tercio de ellas ( ó $\frac{1}{3}\,n$ moléculas por unidad de volumen) se mueven predominantemente a lo largo del eje $x$, un tercio a lo largo del eje $y$ y otro tercio a lo largo del eje $z$. De las $\frac{1}{3}\,n$ moléculas por unidad de volumen que se mueven predominantemente a lo largo del eje $x$, la mitad de ellas ( $\frac{1}{6}\,n$ moléculas por unidad de volumen) se mueven en sentido $+\,x$ hacia el área $A$, mientras que la mitad restante se mueve en sentido $-\,x$ alejándose de $A$. Una molécula cualquiera que tenga una velocidad dirigida predominantemente en el sentido $+\,x$ recorre durante un tiempo breve $t$ una distancia $\bar{v}\,t$ en sentido $+\,x$. Si una molécula de éstas está situada dentro de una distancia $\bar{v}\,t$ del área $A$ de la pared, chocará sobre ésta en el tiempo $t$; pero si está más alejada que la distancia $\bar{v}\,t$ del área $A$, no alcanzará esta área y por ello no chocará con ella[21]. De aquí, que el número medio de moléculas que chocan contra el área $A$ durante el tiempo $t$ es igual simplemente al número medio de moléculas que tienen una velocidad predominantemente en el sentido $+\,x$ y que están contenidas

[20] El hecho de que hayamos utilizado anteriormente el símbolo $n$ en un contexto diferente para designar el número de moléculas en la mitad de una caja no deberá producir confusión.

[21] Como el intervalo de tiempo $t$, puede considerarse arbitrariamente corto, mucho más corto que el tiempo medio que corresponde a los choques de las moléculas entre sí, las colisiones de la molécula, especificada con otras moléculas son muy improbables durante el tiempo $t$ y pueden despreciarse.

dentro del cilindro de área $A$ y longitud $\bar{v}\,t$. Se obtiene, por lo tanto, multiplicando $\frac{1}{6}\,n$ (número medio de moléculas por unidad de volumen que tienen sus velocidades predominantemente en el sentido $+\,x$) por el volumen $A\,\bar{v}\,t$ del cilindro y viene dado así por

$$(\tfrac{1}{6}n)(A\bar{v}t)$$

Si dividimos este resultado por el área $A$ y el tiempo $t$, obtenemos una expresión aproximada para $\mathcal{J}_0$, número medio de moléculas que chocan contra la unidad de área de una pared por unidad de tiempo (o la *densidad de flujo,* molecular). Por tanto

$$\boxed{\mathcal{J}_0 \approx \tfrac{1}{6}n\bar{v}} \qquad (18)$$

Calculemos ahora la fuerza media ejercida por las moléculas que chocan sobre un área unidad de la pared. Cuando una molécula de éstas, moviéndose predominantemente en el sentido $+\,x$, choca contra la pared, su energía cinética $\frac{1}{2}\,m\,\bar{v}^2$ permanece invariable. (Esto debe ser cierto, al menos en valor medio, puesto que el gas está en equilibrio.) El módulo de la cantidad de movimiento de la molécula debe entonces, en valor medio permanecer también invariable; es decir, la molécula que se acerca a la pared de la derecha con una cantidad de movimiento $m\,\bar{v}$ en el sentido $+\,x$ debe tener una cantidad de movimiento $-\,m\,\bar{v}$ en el mismo sentido después de rebotar en la pared. La componente $+\,x$ de la cantidad de movimiento de la molécula varía entonces en una cantidad $-m\,\bar{v} - m\,\bar{v} = -2\,m\,\bar{v}$ como resultado del choque contra la pared. En correspondencia, se deduce por el principio de la conservación de la cantidad de movimiento, que la pared adquiere durante el choque una cantidad de movimiento $+\,2\,m\,\bar{v}$ en el sentido $+\,x$. Pero la fuerza media ejercida sobre la pared por las moléculas de gas es, según la segunda ley de Newton igual a la variación media por unidad de tiempo de la cantidad de movimiento que sufre la pared como resultado de los choques moleculares. La fuerza media ejercida sobre la unidad de área de la pared (es decir, la presión media $\bar{p}$ sobre la pared) se obtiene simplemente por multiplicación, o sea,

$$\bar{p} = \begin{bmatrix} \text{cantidad de movimiento} \\ \text{media } 2\,m\bar{v} \text{ adquirida por} \\ \text{la pared en un choque} \\ \text{molecular} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \text{número medio de choques} \\ \text{experimentados por unidad} \\ \text{de tiempo por la unidad de} \\ \text{área de pared} \end{bmatrix}$$

Así pues, $$\bar{p} \approx (2m\bar{v})\mathcal{F}_0 = (2m\bar{v})(\tfrac{1}{6}n\bar{v})$$

o bien $$\boxed{\bar{p} \approx \tfrac{1}{3}nm\bar{v}^2} \qquad (19)$$

Como era de esperar, se ve que la presión $\bar{p}$ aumenta: 1) si $n$ aumenta de modo que existen más moléculas chocando con las paredes, y 2) si se aumenta $\bar{v}$ de modo que las moléculas choquen contra las paredes con más frecuencia y proporcionen una mayor cantidad de movimiento por choque.

Como la energía cinética media $\overline{\epsilon^{(k)}}$ de una molécula viene dada aproximadamente por [22]

$$\overline{\epsilon^{(k)}} \approx \tfrac{1}{2}m\bar{v}^2 \qquad (20)$$

la relación (19) puede escribirse también como

$$\bar{p} \approx \tfrac{2}{3}n\overline{\epsilon^{(k)}} \qquad (21)$$

Obsérvese que (19) y (21) dependen únicamente del número de moléculas por unidad de volumen, pero no hacen referencia a la naturaleza de las mismas. Estas relaciones son, pues, siempre válidas, independientemente de que el gas se componga de moléculas de He, Ne, $O_2$, $N_2$ o $CH_4$. La presión media de un gas ideal encerrado en un recipiente de volumen fijo proporciona así una medida muy directa de la energía cinética media de una molécula del gas.

**Estimaciones numéricas**

Antes de hacer algunas estimaciones numéricas, será útil recordar algunas definiciones importantes. La masa $m$ de un átomo o molécula se expresa convenientemente en función de una unidad de masa standard $m_0$. De acuerdo con la convención internacional presente (adoptada en 1960 y llamada *escala unificada de pesos atómicos*) esta unidad de masa $m$ se define en función de la masa $m_C$ de un átomo del isótopo particular del carbono $^{12}C$ según [23]

$$m_0 \equiv \frac{m_C}{12} \qquad (22)$$

[22] Despreciamos aquí la diferencia entre $\overline{v^2}$, la media cuadrática y $\bar{v}^2$, el cuadrado de la media.

[23] Recordemos que se define un isótopo particular como un átomo X con un núcleo único especificado; el símbolo $^nX$ indica que el átomo tiene $n$ nucleones (protones + neutrones) en su núcleo. Los átomos que tienen núcleos con diferentes números de neutrones pero el mismo número de protones son químicamente análogos, puesto que tienen el mismo número de electrones extranucleares.

La masa de un átomo de $^{12}C$ es, pues, exactamente igual a 12 unidades de masa. La masa de un átomo de H es *aproximadamente* igual a una unidad de masa.

La razón entre la masa $m$ de un átomo (o molécula) y la unidad de masa $m_0$ se denomina *peso atómico* del átomo (o *peso molecular* de la molécula) y se denominará $\mu$. Así pues,

$$\mu \equiv \frac{m}{m_0} \tag{23}$$

El peso atómico del $^{12}C$ es, por tanto, igual a 12 por definición.

Un número macroscópico conveniente de átomos (o moléculas) es el número $N_a$ de átomos de masa $m_0$ que tendría una masa total de 1 gramo; es decir, el número $N_a$ viene definido por

$$N_a \equiv \frac{1}{m_0} \tag{24}$$

Esta relación de definición puede escribirse de otro modo en la forma

$$N_a = \frac{m}{mm_0} = \frac{\mu}{m} \tag{25}$$

en donde hemos utilizado (23). Esto significa que $N_a$ es igual también al número de moléculas de peso molecular $\mu$ que tienen una masa total de $\mu$ gramos. El número $N_a$ se denomina *número de Avogadro*.

Un *mol* de una cierta clase de molécula (o átomo) se define como una cantidad compuesta por $N_a$ moléculas (o átomos) de esta clase. Un mol de moléculas de peso molecular $\mu$ tiene, por lo tanto, una masa total de $\mu$ gramos.

El valor numérico del número de Avogadro obtenido experimentalmente resulta ser:

$$N_a = (6{,}02252 \pm 0{,}00009) \times 10^{23} \text{ moleculas/mol} \tag{26}$$

(Véase la tabla de constantes numéricas al final del texto.)

Utilicemos ahora las relaciones (19) o (21) de la presión de un gas, para estimar magnitudes moleculares correspondientes al gas nitrógeno ($N_2$) contituyente principal del aire. A la temperatura ambiente y presión atmosférica ($10^6$ dinas/cm$^2$), la masa de gas $N_2$ contenida dentro de un recipiente que tiene un volumen de un litro ($10^3$ cm$^3$) se halla experimentalmente *que vale* 1,15 gramos aproximadamente. Como el peso atómico de un átomo N es 14, el peso molecular de una molécula $N_2$ es $2 \times 14 = 28$. Por tanto, 28 gramos de gas $N_2$ contiene un número de Avogadro $N_a = 6{,}02 \times 10^{23}$ moléculas de $N_2$. El número total $N$ de moléculas en el

recipiente experimental es, pues

$$N = (6{,}02 \times 10^{23})\frac{1{,}15}{28}$$
$$= 2{,}47 \times 10^{22} \text{ moleculas}$$

de modo que

$$n \equiv \frac{N}{V} = \frac{2{,}47 \times 10^{22}}{10^3}$$
$$\approx 2{,}5 \times 10^{19} \text{ moleculas/cm}^3 \quad (27)$$

Haciendo uso de (21), se deduce entonces que la energía cinética media de una molécula de $N_2$ es

$$\overline{\epsilon^{(k)}} \approx \frac{3}{2}\frac{\bar{p}}{n} = \frac{3}{2}\left(\frac{10^6}{2{,}5 \times 10^{19}}\right)$$
$$\approx 6{,}0 \times 10^{-14} \text{ erg} \quad (28)$$

Como $N_a$ moléculas de nitrógeno (en donde $N_a$ es el número de Avogadro) tienen una masa de 28 gramos, la masa $m$ de una molécula $N_2$ sola es

$$m = \frac{28}{6{,}02 \times 10^{23}} = 4{,}65 \times 10^{-23} \text{ gm} \quad (29)$$

De aquí que según (20):

$$\bar{v}^2 \approx \frac{2\overline{\epsilon^{(k)}}}{m} \approx \frac{2(6{,}0 \times 10^{-14})}{4{,}65 \times 10^{-23}} = 2{,}6 \times 10^9$$

o bien $\bar{v} \approx 5{,}1 \times 10^4$ cm/s (30)

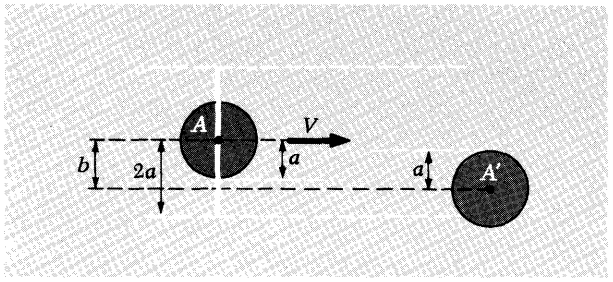



*Fig. 1.35* Diagrama que muestra un encuentro entre dos esferas rígidas de radio *a*.

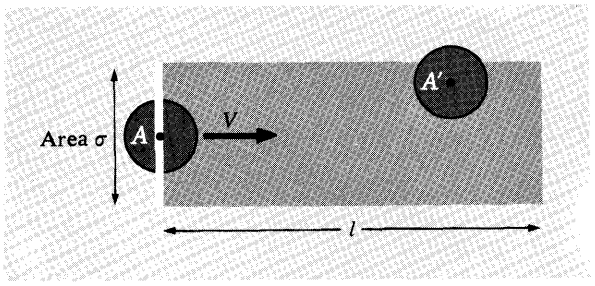



*Fig. 1.36* Diagrama que muestra los choques sufridos por una molécula particular *A* cuando se encuentra con otra *A'* cuyo centro está situado dentro del volumen barrido por el área $\sigma$ del disco imaginario que lleva *A*.

**Recorrido libre medio**

Enfocando nuestra atención sobre una molécula de un gas en un instante cualquiera de tiempo, estimemos la distancia media $l$ que recorre esta molécula antes de chocar con otra molécula del mismo gas. Esta distancia $l$ se denomina *recorrido libre medio* de la molécula. Para simplificar, imaginemos que cada molécula es de forma esférica y que las fuerzas entre dos moléculas cualesquiera son semejantes a las que actúan entre dos esferas rígidas de radio $a$. Esto significa que las moléculas no ejercen ninguna fuerza sobre las demás, mientras la separación $R$ entre sus centros sea mayor que $2a$, pero que ejercen fuerzas extremadamente grandes (es decir, *chocan*) si $R < 2a$. La Fig. 1.35 muestra un encuentro entre dos moléculas de este tipo. Aquí la molécula $A'$ puede considerarse estacionaria cuando la molécula $A$ se le acerca con cierta velocidad relativa **V** de modo que sus centros se acercarían hasta una distancia $b$ si no sufriese desviación. Es evidente entonces que las moléculas no chocarán nunca si $b > 2a$, pero que se producirá el choque si $b < 2a$. Otro modo de expresar esta relación geométrica es imaginar que la molécula $A$ está asociada a un disco de radio $2a$ (con su centro coincidente con el de la molécula y orientado perpendicularmente a la velocidad **V**). Se verificará un choque entre las dos moléculas únicamente si el centro de la molécula $A'$ cae dentro del volumen barrido por el disco transportado por la molécula $A$.

El área $\sigma$ del disco imaginario que lleva la molécula es

$$\sigma = \pi(2a)^2 = 4\pi a^2 \quad (31)$$

y se denomina *sección recta de difusión total* para choques molécula-molécula. El volumen barrido por este disco cuando la molécula recorre una distancia $l$ es igual a $\sigma l$. Supongamos que este volumen es tal que contiene, en valor medio, otra molécula es decir, que

$$(\sigma l)n \approx 1$$

siendo $n$ el número de moléculas por unidad de volumen. Entonces la distancia $l$ es la distancia media recorrida por la molécula antes de sufrir un choque con otra molécula, esto es, el recorrido libre medio deseado. Así pues, tenemos

$$\boxed{l \approx \frac{1}{n\sigma}} \tag{32}$$

Como era de esperar, el recorrido libre medio resulta largo (1) si $n$ es pequeño, de modo que existen pocas moléculas contra las que pueda chocar una molécula dada, y (2) si el radio molecular es pequeño, de modo que las moléculas deben acercarse mucho entre sí, antes de chocar.

Para estimar órdenes de magnitud, volvamos al caso estudiado anteriormente del gas $N_2$ a la temperatura ambiente y presión atmosférica. El radio de una molécula es del orden de $10^{-8}$ cm, es decir,

$$a \sim 10^{-8}\ \text{cm}$$

De aquí (31) nos da para la sección recta

$$\sigma = 4\pi a^2 \sim 12 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2$$

Utilizando el valor (27) de $n$, (32) nos da entonces el valor

$$l \approx \frac{1}{n\sigma} \sim \frac{1}{(2{,}5 \times 10^{19})(12 \times 10^{-16})}$$

o bien $$l \sim 3 \times 10^{-5}\ \text{cm} \tag{33}$$

Obsérvese que $l \gg a$, esto es, el recorrido libre medio, es mucho mayor que el radio de una molécula. Las moléculas, por tanto, interaccionan entre sí con muy poca frecuencia, de modo que es una aproximación suficientemente buena considerar el gas como ideal. Por otra parte, el recorrido libre medio es muy pequeño comparado con las dimensiones lineales del recipiente de un litro que contiene el gas.

## 1.7 *Problemas importantes de la física macroscópica*

Aunque el tema estudiado en este capítulo lo ha sido principalmente de un modo cualitativo, ha revelado las características más significativas de los sistemas macroscópicos. Hemos adquirido, por lo tanto, suficiente perspectiva para apreciar algunas de las cuestiones que debemos finalmente estar en condiciones de explorar y entender.

**Conceptos fundamentales**

Nuestra primera tarea debe ser evidentemente transformar las ideas cualitativas en conceptos teóricos formulados con precisión, capaces de originar predicciones cuantitativas. Por ejemplo, hemos observado que ciertas situaciones de un sistema macroscópico son más probables (o más aleatorias) que otras. Pero, ¿cómo asignar una probabilidad a un macroestado determinado de un sistema y cómo medir su grado de aleatoriedad? Esta cuestión es de máxima importancia. También se ha llegado a la conclusión de que la situación de equilibrio independiente del tiempo está caracterizada por ser la situación más ordenada de un sistema aislado. El problema de definir la aleatoriedad de un modo general y preciso se presenta, pues, nuevamente. Realmente, este problema resultó ya complicado cuando intentamos examinar el caso de dos sistemas arbitrarios en contacto térmico entre sí. Sospechábamos que la condición de equilibrio de máxima aleatoriedad implicaría que cierto parámetro $T$ (que mide aproximadamente la energía media por átomo de un sistema) podría ser el mismo para ambos sistemas. Pero, puesto que no sabemos cómo definir la aleatoriedad en el caso general, somos incapaces de llegar a una definición que no sea ambigua de este parámetro $T$ (que denominamos "temperatura absoluta"). Así pues, podemos plantear la siguiente cuestión básica: ¿cómo podemos hacer uso de las ideas de probabilidad para descubrir sistemas macroscópicos de un modo sistemático que definan conceptos como la aleatoriedad o la temperatura absoluta?

Al estudiar el ejemplo del péndulo en la Sec. 1.3, vimos que aparentemente no resultaba fácil transformar la energía distribuida aleatoriamente entre muchas moléculas, en una forma menos desordenada en donde pudiese realizar trabajo ejerciendo una fuerza macroscópica neta sobre una distancia macroscópica. Este ejemplo aclara cuestiones de la más profunda importancia. Realmente, ¿en qué extensión es posible tomar energía distribuida al azar entre muchas moléculas de una sustancia (como el carbón o la gasolina) y transformarla en una forma menos aleatoria donde pueda utilizarse para mover unos pistones contra fuerzas en oposición? En otras palabras, ¿en qué extensión es posible construir las máquinas de vapor o los motores de gasolina causa de nuestra revolución industrial? Análógamente, ¿en qué extensión es posible tomar la energía distribuida al azar entre muchas moléculas de un cierto compuesto químico y transformarla en una forma más

regular en donde pueda utilizarse para producir las contracciones musculares o la síntesis de moléculas polímeras altamente ordenadas como las proteínas? En otras palabras, ¿en qué extensión puede utilizarse la energía química para hacer posibles los procesos biológicos? Una buena comprensión del concepto de aleatoriedad nos permitirá llegar a conclusiones interesantes sobre todas estas cuestiones.

**Propiedades de los sistemas en equilibrio**

Como los sistemas macroscópicos en equilibrio son particularmente sencillos, sus propiedades podrían ser las más fácilmente tratables para un estudio cuantitativo. Ciertamente existen muchos casos de equilibrio que son del mayor interés e importancia. Mencionemos algunas de las cuestiones que son interesantes de investigar.

Una sustancia homogénea es uno de los sistemas más simples cuyas propiedades de equilibrio se tenga esperanza de calcular. supongamos, por ejemplo, que algún fluido determinado (gas o líquido) está en equilibrio a una temperatura dada. La presión que ejerce, ¿en qué forma depende de su temperatura y de su volumen? O supongamos que cierta sustancia contiene una determinada concentración de átomos de hierro, de momento magnético definido. Si esta sustancia está a una temperatura dada y se sitúa en un campo magnético también dado, ¿cuál es el valor de su imantación, es decir, de su momento magnético neto por unidad de volumen? ¿Cómo depende esta imantación de la temperatura y del campo magnético? O supongamos que se añade una pequeña cantidad de calor a alguna sustancia determinada (que puede ser un líquido, un sólido o un gas), ¿cuál será el incremento de temperatura?

No sólo cabe hacer preguntas sobre los parámetros macroscópicos de un sistema en equilibrio; podemos también inquirir sobre el comportamiento de los átomos que lo componen. Por ejemplo, consideremos un recipiente de gas mantenido a una temperatura determinada. No todas las moléculas del gas tienen la misma velocidad y podemos preguntar qué fracción de ellas tienen una velocidad comprendida dentro de un intervalo especificado. Si hacemos un agujero muy pequeño en el recipiente, algunas de las moléculas escaparán a través del orificio hacia el vacío exterior en donde su velocidad puede medirse y compararse con los resultados experimentales. O consideremos un recipiente

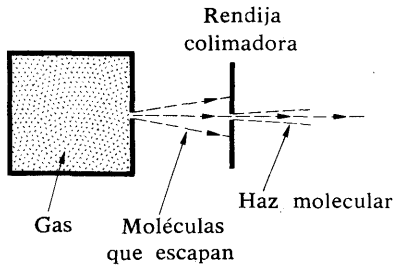



***Fig. 1.37*** Un recipiente lleno con gas tiene un pequeño orificio a través del cual algunas moléculas pueden escapar al vacío inmediato. La colimación de estas moléculas mediante una o más rendijas produce un haz molecular bien definido. La distribución de velocidades de las moléculas en el haz está estrechamente relacionada con la de las moléculas en el recipiente. Los haces moleculares de este tipo representan un método muy eficaz para el estudio de átomos o moléculas casi aisladas y han sido empleados para realizar algunos de los experimentos más fundamentales de la física moderna.

vacío cuyas paredes se mantienen a una cierta temperatura elevada. Como los átomos de las paredes emiten radiación electromagnética, el recipiente mismo se llena entonces con radiación (o con fotones) en equilibrio con las paredes. ¿Qué cantidad de energía de esta radiación electromagnética está concentrada en un intervalo de frecuencia cualquiera? Si se hace en el recipiente un agujero muy pequeño a través del cual escape algo de radiación, entonces podemos usar fácilmente un espectrómetro para medir la cantidad de radiación que emerge en una banda estrecha de frecuencias y comparar así los resultados experimentales con los previstos. Este último problema es realmente muy importante para comprender la radiación emitida por cualquier cuerpo caliente, lo mismo el sol que el filamento de una lámpara.

Otro tipo de situación de gran interés es aquel en que pueden verificarse reacciones químicas entre diversas clases de moléculas. Como ejemplo específico, consideremos un recipiente de volumen $V$ lleno con gas dióxido de carbono ($CO_2$). Es posible transformar las moléculas de $CO_2$ en moléculas de monóxido de carbono (CO) y oxígeno ($O_2$), o viceversa, de acuerdo con la reacción química

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2 \tag{34}$$

Cuando se eleva la temperatura del recipiente, algunas de las moléculas de $CO_2$ se disociarán en moléculas de CO y $O_2$. En el recipiente se contendrá entonces una mezcla de gases $CO_2$, CO y $O_2$ en equilibrio entre sí. Nos gustaría saber cómo calcular a partir de principios básicos el número relativo de moléculas de $CO_2$, CO y $O_2$ presentes en el equilibrio a cualquier temperatura especificada.

Pero incluso una sustancia simple compuesta únicamente de un solo tipo de moléculas presenta algunos problemas intrigantes. Una sustancia como ésta puede existir típicamente en varias formas diferentes, o *fases,* como gas, líquido o sólido. Un ejemplo específico puede ser el agua que puede existir en forma de vapor de agua, agua líquida o hielo. Cada fase se compone de la misma clase de moléculas ($H_2O$, en el caso del agua), pero las moléculas están muy separadas entre sí, y por ello se mueven con independencia casi completa de un modo aleatorio. En la fase sólida, por otra parte, las moléculas están distribuidas de un modo muy ordenado. Están situadas en una red cristalina regular cerca de sus nudos y únicamente están libres para realizar pequeñas oscilaciones alrededor de dichos nudos. En la fase líquida la situación es

intermedia, no siendo tan ordenada como en el sólido ni tan desordenada como en el gas. Las moléculas están aquí más cerca unas de otras y siempre bajo la fuerte influencia de las demás, aunque están libres para moverse en distancias largas. La prueba de estas ordenaciones moleculares en las diversas fases procede en su mayor parte de los estudios de difusión de rayos X.

Es bien conocido que una sustancia cambia de una fase a otra a una temperatura muy bien definida (absorbiendo o cediendo calor en el proceso). Por ejemplo, el agua cambia de hielo sólido a agua líquida a 0° centígrados y cambia a su vez (a una presión de 1 atmósfera) de la forma líquida a la forma de vapor de agua a 100° centígrados. Bajo ciertas circunstancias, pueden coexistir, por tanto, dos fases en equilibrio entre sí (por ej., hielo y agua líquida a 0° C). Una buena teoría de los sistemas en equilibrio nos deberá permitir enunciar reglas sobre las condiciones de temperatura y presión bajo las que puedan coexistir dos fases en equilibrio. También deberá permitirnos predecir a qué temperatura una sustancia sólida determinada funde para transformarse en un líquido y a qué temperatura el líquido se vaporiza para dar lugar a un gas.

Estos problemas son realmente muy difíciles e interesantes. El concepto de grado de aleatoriedad, o de orden, es esencial de nuevo. Cuando la temperatura absoluta (o energía media por átomo) de una sustancia aumenta, varía primeramente desde la forma sólida más ordenada (o menos al azar) hasta la forma líquida que posee un grado de orden intermedio; cuando la temperatura aumenta aún más, varía de la forma líquida a la gaseosa que es la más cercana al desorden o azar total. Pero resulta sorprendente que estos cambios de un grado de orden al siguiente tengan lugar tan bruscamente a temperaturas tan extraordinariamente bien definidas. La razón esencial es cierta clase de inestabilidad crítica que afecta a todas las moléculas de la sustancia. Supongamos, por ejemplo, que la temperatura absoluta de un sólido es suficientemente alta de modo que sus moléculas, como resultado de su energía media relativamente grande, pueden oscilar alrededor de sus posiciones en la red regular con desplazamientos lo bastante grandes como para ser comparables con su posición intermolecular. Supongamos entonces que se produce una fluctuación en la que algunas moléculas adyacentes se alejan simultáneamente de sus posiciones en la red regular; esto hace que resulte más fácil para las moléculas vecinas separarse ligeramente de sus posiciones re-

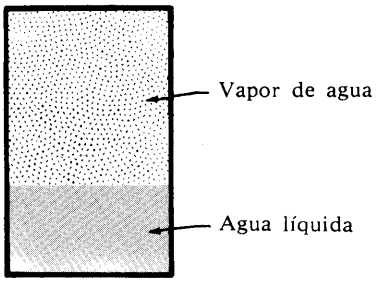



***Fig. 1.38*** El agua líquida y su forma gaseosa, el vapor de agua se muestran aquí coexistiendo en equilibrio a cierta temperatura especificada. La presión ejercida por el vapor tiene entonces un valor único que depende solamente de la temperatura.

gulares y así sucesivamente. El resultado neto se parece entonces a la caída de una pila de fichas de dominó; es decir, el elevado grado de orden del sólido empieza repentinamente a desintegrarse todo a la vez y el sólido se transforma en líquido. Esta inestabilidad que aparece en la fusión del sólido afecta juntamente a *todas* las moléculas del sólido; se dice, por lo tanto, que es un *fenómeno cooperativo.* Como exige el análisis de todas las moléculas en interacción simultánea, el problema teórico de tratar cualquier fenómeno cooperativo como la fusión o vaporización desde un punto de vista microscópico detallado es muy difícil y atractivo.

**Sistemas que no están en equilibrio**

El estudio de sistemas que no están en equilibrio es normalmente mucho más difícil que el de aquellos que están en equilibrio. Aquí es necesario considerar procesos que cambian con el tiempo y lo más interesante consiste en saber con qué rapidez varían. El estudio de estas cuestiones exige un análisis detallado de cómo interaccionan efectivamente las moléculas entre sí. Excepto en casos relativamente sencillos como los gases diluidos, este tipo de análisis puede resultar bastante complicado.

Mencionamos nuevamente algunos problemas típicos de interés. Consideremos, por ejemplo, la reacción química (34). Supongamos que algo de gas $CO_2$ se introduce en el recipiente a una temperatura elevada determinada. ¿Cuánto se tardaría en alcanzar la concentración de equilibrio de CO? Así se podría calcular la *velocidad* con que la reacción química (34) evoluciona de izquierda a derecha.

Como otro problema, consideraremos dos cuerpos grandes a diferentes temperaturas $T_1$ y $T_2$, unidos por una varilla. Como esta situación no es de equilibrio, fluirá calor de un cuerpo a otro a través de la varilla de unión. Pero, ¿a qué ritmo se transporta la energía por la varilla, es decir, cuánto tiempo emplea una cantidad determinada de calor para fluir de un cuerpo a otro? Esto depende de una propiedad intrínseca de la varilla, su "conductividad térmica". Por ejemplo, una varilla de cobre permite que circule el flujo de calor con mucha mayor facilidad que si fuese de acero inoxidable; esto es, el cobre tiene una conductividad térmica mucho mayor que el acero inoxidable. El trabajo teórico consiste en definir con precisión la "conductividad térmica" y calcular este parámetro a partir de principios básicos.

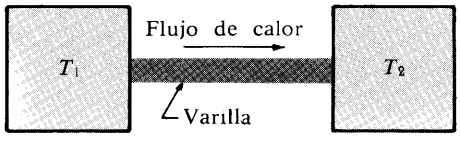



*Fig. 1.39* Dos cuerpos a temperaturas diferentes unidos por una varilla que conduce el calor uno a otro.

### *Notas finales*

La revisión anterior de problemas indica con alguna extensión el tipo de fenómenos naturales macroscópicos que pueden tratarse cuantitativamente sobre la base de consideraciones microscópicas fundamentales. No pretendemos estudiar todos estos problemas en el resto del libro. Ciertamente, algunas de las cuestiones que han surgido (por ejemplo, los cálculos de los cambios de fase como la fusión o vaporización) originan problemas que todavía no están resueltos adecuadamente y que, por ello, son áreas activas de investigación. Por otra parte, estamos ahora bien preparados para transformar las consideraciones cualitativas de este capítulo en un estudio cuantitativo más sistemático de las propiedades de los sistemas macroscópicos. Este estudio nos orientará hacia la respuesta de las cuestiones básicas que hemos planteado.

### *Resumen de definiciones*

**Sistema aislado** Un sistema que no interacciona con ningún otro.

**Gas ideal** Un gas de moléculas cuya interacción mutua es casi despreciable (es decir, la interacción es suficientemente grande para asegurar que las moléculas puedan intercambiar energía entre ellas, pero en otro sentido es despreciable).

**Sistema de spines ideal** Un sistema de spines cuya interacción mutua es lo bastante grande como para asegurar que los spines pueden intercambiar energía entre sí, pero que por otra parte es despreciable.

**Microscópico** Pequeño, del orden de las dimensiones atómicas, o menor.

**Macroscópico** Muy grande comparado con las dimensiones atómicas.

**Estado microscópico (o microestado)** Estado de un sistema descrito en detalle microscópico mediante la especificación más completa, de acuerdo con las leyes de la mecánica, de todos los átomos del sistema.

**Estado macroscópico (o macroestado)** Estado de un sistema descrito, sin atención a los detalles microscópicos, especificando únicamente magnitudes que pueden determinarse por mediciones macroscópicas.

**Parámetro macroscópico** Parámetro que puede determinarse mediante mediciones a gran escala y que describe el estado macroscópico de un sistema.

**Equilibrio** Estado macroscópico que no tiende a cambiar en el tiempo, excepto para fluctuaciones aleatorias.

**Tiempo de relajación** Tiempo aproximado necesario para que un sistema, partiendo de una situación lejos del equilibrio, alcance éste.

**Proceso irreversible** Proceso tal que el proceso correspondiente con inversión del tiempo (el que se observaría en una película proyectada hacia atrás) casi nunca se verificaría en la realidad.

**Interacción térmica** Interacción en la que no se realiza trabajo a escala macroscópica.

**Calor** Energía transferida que no está asociada con la realización de trabajo macroscópico, sino que se verifica a escala atómica.

**Termómetro** Sistema macroscópico pequeño dispuesto de modo que sólo varía uno de sus parámetros macroscópicos cuando absorbe o cede calor.

**Parámetro termométrico** El único parámetro macroscópico variable de un termómetro.

**Temperatura de un sistema respecto a un termómetro dado** Valor del parámetro termométrico del termómetro cuando éste se coloca en contacto térmico con el sistema y se le permite que llegue al equilibrio con él.

**Recorrido libre medio** Distancia media que una molécula recorre en un gas antes de que choque con otra.

## *Sugerencias para lecturas complementarias*

F. J. Dyson, "¿What is Heat?", *Sci. American* **191,** 58 (septiembre 1954).

R. Furth, "The Limits of Measurement", *Sci. American* **183,** 48 (julio 1950). Un estudio del movimiento browniano y otros fenómenos de fluctuaciones.

B. J. Alder y T. E. Wainwright, "Molecular Motions", *Sci. American* **201,** 113 (octubre 1959). Este artículo estudia la aplicación de las modernas calculadoras de alta velocidad al estudio de los movimientos moleculares en diversos sistemas macroscópicos.

## *Problemas*

### 1.1 Fluctuaciones en un sistema de spines

Consideremos un gas ideal de 5 spines en ausencia de un campo magnético externo. Supóngase que se toma una película de este sistema en equilibrio. ¿Qué fracción de imágenes de la película mostrarán $n$ spines señalando hacia arriba? Considérense todas las posibilidades $n = 0$, 1, 2, 3, 4 y 5.

### 1.2 Difusión de un líquido

Considérese que una gota de tinta (con la misma densidad que el agua) se introduce en un vaso de agua. El sistema completo se mantiene a temperatura constante y no se perturba mecánicamente. Supóngase que tomamos una película del proceso que se verifica después de colocar la gota de tinta en el agua. ¿Qué se vería en una pantalla al proyectar dicha película? ¿Qué se vería si la película se proyectase en sentido contrario? ¿Es el proceso reversible o irreversible? Describir el proceso en función del movimiento de las moléculas de tinta.

### 1.3 Explicación microscópica del rozamiento

Un bloque de madera, al que se le ha dado originalmente un impulso, se desliza sobre el suelo y gradualmente queda en reposo. ¿Es este proceso reversible o irreversible? Describir el proceso como aparecería si se proyectase según una película hacia atrás. Determinar lo que sucede durante este proceso a escala microscópica de átomos y moléculas.

### 1.4 Tendencia al equilibrio térmico

Consideremos dos gases $A$ y $A'$ en recipientes separados. Inicialmente, la energía media de una molécula del gas $A$ es muy diferente de la energía media de una molécula del gas $A'$. Se ponen entonces en contacto los dos recipientes de modo que pueda transferirse energía en forma de calor desde el gas $A$ a las moléculas de las paredes de los recipientes y de allí al gas $A'$. El proceso que se obtiene, ¿es reversible o irreversible? Describir con detalle microscópico el proceso que aparecería si se filmase dicho proceso y se proyectase hacia atrás en la pantalla.

**1.5 Variación de la presión de un gas con el volumen**

Se divide un recipiente en dos partes mediante un tabique. Una de ellas tiene un volumen $V_i$ y está llena con un gas diluido; la otra parte está vacía. Se retira el tabique y se espera hasta que se alcanza la situación de equilibrio final en la que están uniformemente distribuidas las moléculas del gas en todo el recipiente completo de volumen $V_f$.

*a*) ¿Ha variado la energía total del gas? Utilizar este resultado para comparar la energía media por molécula y la velocidad media de una molécula en las situaciones de equilibrio antes y después de quitar el tabique.

*b*) ¿Cuál es la razón entre la presión ejercida por el gas en la situación final y la ejercida en la situación inicial?

**1.6 Número de moléculas de gas incidentes sobre un área**

Consideremos gas nitrógeno ($N_2$) a la temperatura y presión ambientes. Utilizando los valores numéricos dados en el texto, hallar el número medio de moléculas de $N_2$ que chocan sobre un 1 $cm^2$ de área de las paredes del recipiente por segundo.

**1.7 Valoración de un escape**

Una esfera de vidrio de 1 litro contiene gas $N_2$ a la temperatura ambiente y presión atmosférica. La esfera, que ha de utilizarse conjuntamente en otro experimento, está encerrada en una cámara grande en la que se ha hecho el vacío. Desgraciadamente, la bola de vidrio tiene un pequeño orificio de unos $10^{-5}$ cm de radio ignorado por el experimentador. Para apreciar la importancia de este orificio, estimar el tiempo necesario para que el 1 por ciento de las moléculas de $N_2$ escapen de la esfera al vacío que la rodea.

**1.8 Tiempo medio entre choques moleculares**

Consideremos gas nitrógeno a la temperatura ambiente y presión atmosférica. Utilizando los valores numéricos dados en el texto, hallar el tiempo medio que está viajando una molécula de $N_2$ antes de chocar con otra molécula.

**1.9 Equilibrio entre átomos de diferentes masas**

Consideremos un choque entre dos átomos diferentes que tienen masas $m_1$ y $m_2$. Designar las velocidades de estos átomos antes del choque por $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$, respectivamente. Es de interés investigar la energía transferida desde un átomo a otro como resultado del choque.

*a*) Escribiendo las condiciones de conservación de la cantidad de movimiento y energía, demostrar que

$$\mathbf{v}_1 + \mathbf{v}_1' = \mathbf{v}_2 + \mathbf{v}_2'. \tag{i}$$

[*Sugerencia*: Puede ser útil hacer uso de que $\mathbf{v}'^2 - \mathbf{v}^2 = (\mathbf{v}' + \mathbf{v})(\mathbf{v}' - \mathbf{v})$.]

*b*) Utilizar la conservación de la cantidad de movimiento y (i) para eliminar $\mathbf{v}'_2$, de modo que se encuentre una expresión explícita para $\mathbf{v}_1$ en función de las velocidades iniciales $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$.

*c*) Demostrar que la variación de energía $\Delta\epsilon_1 \equiv \frac{1}{2}m_1(\mathbf{v}_1'^2 - \mathbf{v}_1^2)$ del áto-

mo 1 como resultado del choque viene dada por

$$\Delta\epsilon_1 = \frac{4m_1m_2}{(m_1+m_2)^2}[-(\epsilon_1-\epsilon_2)+\tfrac{1}{2}(m_1-m_2)\mathbf{v}_1\cdot\mathbf{v}_2] \qquad \text{(ii)}$$

en donde hemos llamado $\epsilon_1 \equiv \frac{1}{2}m_1\mathbf{v}_1^2$ y $\epsilon_2 \equiv \frac{1}{2}m_2\mathbf{v}_2^2$ a las energías iniciales de los átomos.

*d*) Supóngase que los dos átomos forman parte de una sustancia en equilibrio. En la condición de equilibrio la energía de cualquier átomo no puede cambiar en valor medio; en particular esto significa que $\overline{\Delta\epsilon_1} = 0$. Además, las velocidades iniciales de todos los átomos deben tener entonces direcciones al azar de modo que el coseno del ángulo entre $\mathbf{v}_1$ y $\mathbf{v}_2$ puede ser positivo o negativo con la misma frecuencia; es decir, este coseno debe anularse en valor medio de modo que $\overline{\mathbf{v}_1\cdot\mathbf{v}_2} = 0$. Tomando valores medios en ambos miembros de la ecuación (ii) demostrar que en el equilibrio

$$\bar{\epsilon}_1 = \bar{\epsilon}_2 \qquad \text{(iii)}$$

Este importante resultado demuestra que las energías medias de los átomos en equilibrio son iguales incluso si son diferentes las masas de los átomos.

### 1.10. Comparación de velocidades moleculares en una mezcla de gases

Consideremos una mezcla de gases encerrada en un recipiente y compuesta por moléculas monoatómicas de dos masas diferentes $m_1$ y $m_2$.

*a*) Supóngase que la mezcla de gases está en equilibrio. Utilizar el resultado del problema precedente para hallar la razón aproximada entre la velocidad media $\bar{v}_1$ de una molécula de masa $m_1$ y la velocidad media $\bar{v}_2$ de una molécula de masa $m_2$.

*b*) Suponer que las dos clases de moléculas son He (helio) y Ar (argón) que tienen pesos atómicos iguales a 4 y 40, respectivamente. ¿Cuál es la razón entre la velocidad media de un átomo de He y la de un átomo de Ar?

### 1.11. Presión de una mezcla gaseosa

Considérese un gas ideal compuesto por dos clases de átomos. Para concretar, supóngase que existen, por unidad volumen, $n_1$ átomos de masa $m_1$, y $n_2$ átomos de masa $m_2$. El gas se supone que está en equilibrio de modo que la energía media $\bar{\epsilon}$ por átomo es la misma para ambas clases de átomos. Hallar una relación aproximada para la presión media $\bar{p}$ ejercida por la mezcla de gases. Expresar el resultado en función de $\bar{\epsilon}$.

### 1.12. Mezcla de dos gases

Consideremos un recipiente dividido en dos partes iguales por un tabique. Una de ellas contiene 1 mol de gas helio (He) y la otra 1 mol de gas argón (Ar). De un gas a otro puede pasar energía a través del tabique. Después de un tiempo suficientemente largo, los dos gases alcanzarán, por lo tanto, el equilibrio entre sí. La presión media del gas helio es entonces $\bar{p}_1$ y la del gas argón es $\bar{p}_2$.

*a*) Comparar las presiones $\bar{p}_1$ y $\bar{p}_2$ de ambos gases.

*b*) ¿Qué sucederá cuando se retire el tabique? Describir el proceso

tal como aparecería en una película proyectada hacia atrás. ¿Es reversible o irreversible?

*c*) ¿Cuál es la presión media ejercida por el gas en la situación final de equilibrio?

**1.13 Efecto de una separación semipermeable ("ósmosis")**

Una bola de vidrio contiene gas argón (Ar) a la temperatura ambiente y presión de 1 atmósfera. Se coloca dentro de una cámara grande conteniendo gas helio (He) en las mismas condiciones de presión y temperatura. La bola está hecha de un vidrio que es permeable a los pequeños átomos de He, pero es impermeable a los átomos mayores de Ar.

*a*) Describir el proceso que sucede a continuación.

*b*) ¿Cuál es la distribución más aleatoria de las moléculas que se obtiene en la situación de equilibrio final?

*c*) ¿Cuál es la presión media del gas en el interior de la bola cuando se ha alcanzado esta última situación?

**1.14. Vibraciones térmicas de los átomos en un sólido**

Consideremos gas nitrógeno ($N_2$) en equilibrio dentro de una caja a la temperatura ambiente. De acuerdo con el resultado del problema 1.9, es razonable suponer entonces que la energía cinética media de una molécula de gas es aproximadamente igual a la energía cinética media de un átomo en la pared sólida del recipiente. Todas las moléculas de este sólido están localizadas cerca de un sitio fijo. Sin embargo, son libres para oscilar alrededor de este sitio y realizan, con buena aproximación, movimientos armónicos simples alrededor del mismo. Su energía potencial es entonces, en valor medio, igual a su energía cinética.

Supongamos que las paredes se componen de cobre con una densidad de 8,9 g/cm$^3$ y un peso atómico de 63,5.

*a*) Estimar la velocidad media con que vibra un átomo de cobre alrededor de su posición de equilibrio.

*b*) Estimar aproximadamente el espaciado medio entre los átomos de cobre en el sólido. (Puede suponerse que están localizados en los vértices de una red cúbica regular.)

*c*) Cuando se aplica una fuerza $F$ a una barra de cobre de sección recta $A$ y longitud $L$, el aumento en longitud $\Delta L$ de la barra viene dado por la relación

$$\frac{F}{A} = Y\frac{\Delta L}{L}$$

en donde la constante de proporcionalidad $Y$ se llama *módulo de Young*, cuyo valor para el cobre es $Y = 1{,}28 \times 10^{12}$ dinas/cm$^2$. Emplear esta información para estimar la fuerza restauradora que actúa sobre un átomo de cobre cuando se desplaza una pequeña cantidad $x$ de su posición de equilibrio en el sólido.

*d*) ¿Cuál es la energía potencial de un átomo cuando se desplaza una pequeña cantidad $x$ de su posición de equilibrio? Hacer uso de este resultado para estimar el valor medio $|x|$ de la amplitud de la vibración de un átomo de cobre alrededor de su posición de equilibrio. Comparar $|x|$ con la separación entre los átomos de cobre en el sólido.

# Cap. 2

# Conceptos básicos de probabilidad


*2.1 Conjuntos estadísticos 60*

*2.2 Relaciones elementales entre probabilidades 68*

*2.3 Distribución binómica 71*

*2.4 Valores medios 80*

*2.5 Cálculo de los valores medios para un sistema de spines 85*

*2.6 Distribuciones continuas de probabilidad 92*

*Resumen de definiciones 97*

*Relaciones importantes 97*

*Sugerencias para lecturas suplementarias 98*

*Problemas 98*

Las consideraciones del capítulo anterior han indicado que los razonamientos sobre probabilidades son de importancia fundamental para la comprensión de sistemas macroscópicos compuestos de muchísimas partículas. Será útil, por consiguiente, revisar las nociones básicas de probabilidad y examinar cómo pueden aplicarse a algunos problemas sencillos pero importantes. Realmente, este estudio será probablemente de valor en temas mucho más amplios que los que nos interesan de modo inmediato. Por ejemplo, los conceptos de probabilidad son indispensables en todos los juegos de azar, en el negocio de seguros (puesto que necesita conocer la probabilidad de que se produzca la muerte o enfermedad entre sus clientes) y en los métodos de información, como el de consulta de la opinión pública. En biología son de profunda importancia en el estudio de genética. En física, son necesarios para el estudio de la desintegración radiactiva, la llegada de rayos cósmicos a la superficie de la tierra o la emisión aleatoria de electrones por el filamento caliente de un tubo de vacío; además, juegan un papel importante en la descripción cuántica de los átomos y moléculas. Y, lo que es más importante para nosotros, forman la base de nuestro estudio completo de los sistemas macroscópicos.

## *2.1 Conjuntos estadísticos*

Consideremos un sistema $A$ en el que podemos realizar observaciones o experimentos [1]. En muchos casos el resultado determinado que resulta de la realización de un simple experimento no puede predecirse con certidumbre, por ser intrínsecamente imposible [2] o porque la información disponible acerca del sistema es insuficiente para permitir esta predicción única. Aunque no se puede afirmar nada sobre un experimento aislado, es posible sin embargo, hacer algunas indicaciones significativas sobre los resultados de un gran número de experimentos análogos. Así llegamos a una descripción *estaaística* del sistema, es decir, a una descripción expresada en *probabilidades.* Para su obtención seguiremos el siguiente camino:

En lugar de enfocar nuestra atención sobre el sistema aislado

[1] Un acto de observación puede considerarse como un experimento en el que el resultado de la observación constituye el resultado del mismo. Por lo tanto, no necesitamos hacer distinción entre experimentos y observaciones.

[2] Este es el caso, por ejemplo, en mecánica cuántica en donde el resultado de una medida en un sistema microscópico no es predecible con exactitud.

$A$ de interés, contemplemos una reunión (o *conjunto* según la terminología más común) compuesta por un cierto número muy grande $\mathcal{N}$ de sistemas "semejantes". En principio, imaginemos que $\mathcal{N}$ es arbitrariamente grande (es decir, $\mathcal{N} \to \infty$). Los sistemas se supone que son semejantes en el sentido de que cada sistema satisface las mismas condiciones que sabemos satisface el sistema $A$. Esto significa que cada sistema se supone que ha sido preparado del mismo modo que $A$ y ha sido sometido a los mismos experimentos que éste. Podemos preguntar entonces en qué fracción de casos se verificará un resultado determinado del experimento. Para ser precisos, los dispondremos de modo que podamos enumerar de algún modo conveniente todos los resultados posibles mutuamente excluyentes del experimento. (El número total de tales resultados posibles puede ser finito o infinito). Supongamos entonces que señalamos mediante una $r$ un resultado determinado del experimento y que existen, entre los $\mathcal{N}$ sistemas del conjunto, $\mathcal{N}_r$ sistemas que presentan este resultado. Entonces la fracción

$$P_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \text{ (en donde } \mathcal{N} \to \infty) \tag{1}$$

se denomina *probabilidad de ocurrencia del resultado* $r$. Cuanto mayor sea $\mathcal{N}$, lógicamente una repetición del mismo experimento en el conjunto conducirá con mayor reproducibilidad a la misma razón $\mathcal{N}_r/\mathcal{N}$. La definición (1) resulta así sin ambigüedad en el límite, cuando se hace $\mathcal{N}$ infinitamente grande.

Lo expuesto anteriormente, muestra cómo puede medirse la probabilidad de presentación de cualquier resultado posible de un experimento en un sistema repitiéndolo en un gran número $\mathcal{N}$ de sistemas semejantes [3]. Aunque el resultado del experimento en un sistema solo no puede predecirse, la misión de una teoría *estadística* es entonces la de predecir la *probabilidad* de que se presente cada uno de los resultados posibles del experimento. Las probabilidades predichas pueden compararse entonces con las realmente medidas, experimentando con un conjunto de sistemas semejantes.

Diversos ejemplos nos servirán para aclarar esta descripción estadística en cierto número de casos concretos.

---

[3] Si el caso que estamos viendo es independiente del tiempo, podríamos igualmente bien repetir el mismo experimento $\mathcal{N}$ veces en sucesión con el sistema particular en consideración. (Teniendo cuidado de iniciar cada vez el experimento con el sistema en la misma condición inicial.)

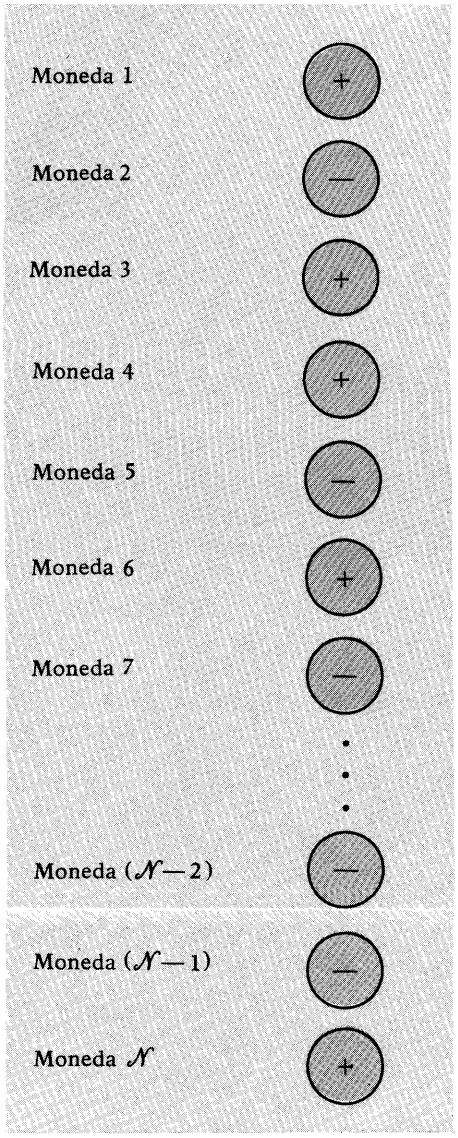



***Fig. 2.1*** Con objeto de obtener conclusiones sobre las probabilidades al lanzar una moneda *aislada*, consideraremos un conjunto compuesto por un número grande $\mathcal{N}$ de monedas semejantes. El diagrama indica esquemáticamente el aspecto de este conjunto después de haber lanzado cada moneda. El símbolo + significa "cara" y el símbolo — "cruz".

**Lanzamiento de monedas o dados**

Consideremos el experimento de lanzar al aire una moneda. Existen únicamente dos resultados posibles de este experimento o "cara" o "cruz", según que la moneda quede o no sobre una mesa con la efigie grabada hacia arriba. En principio podría predecirse totalmente el resultado del experimento si supiésemos exactamente cómo se arroja la moneda y las fuerzas con las que interacciona en la mesa. Sería necesario entonces únicamente hacer los complicados cálculos necesarios basados en las leyes de la mecánica clásica. Pero en la práctica no se dispone de esta información tan detallada sobre la tirada. No es posible, por lo tanto, hacer una predicción única sobre el resultado de una jugada concreta. (Ciertamente, aunque pudiese obtenerse toda la información precisa y pudiesen realizarse todos los cálculos necesarios, no estaríamos normalmente interesados en obtener estas predicciones tan precisas a costa de complejidad tan grande.) La formulación estadística del experimento es, sin embargo, muy sencilla y familiar. Necesitamos únicamente considerar un conjunto compuesto por un número muy grande $\mathcal{N}$ de monedas semejantes. Cuando se lanzan estas monedas de una manera semejante, podemos contar la fracción de casos en los que el resultado es *cara* y los que el resultado es *cruz*[5]. Estas fracciones dan entonces, respectivamente, la probabilidad medida $p$ de obtener cara y la probabilidad $q$ de obtener cruz. Una teoría estadística debería intentar la predicción de estas probabilidades. Por ejemplo, si el centro de masas de la moneda coincide con su centro geométrico, la teoría podría basarse en el razonamiento de simetría según el cual no hay nada en las leyes de la mecánica que distinga entre caras y cruces. En este caso, la mitad de los resultados experimentales deberían ser caras y la otra mitad cruces, de modo que $p = q = 1/2$. La comparación con el experimento puede comprobar o no esta teoría. Por ejemplo, si se observa que salen caras con mayor frecuencia que cruces, podemos llegar a la conclusión de que la teoría no está justificada al suponer que el centro de masas de la moneda coincide con su centro geométrico.

Consideremos ahora el experimento un poco más complicado de lanzar un grupo de $N$ monedas. Como la tirada correspondiente a cualquier moneda puede tener 2 resultados posibles el lanzamiento de las $N$ monedas puede tener entonces $2 \times 2 \times \ldots \times 2 = 2^N$ resultados posibles[6]. La formulación estadística del experimento requiere nuevamente que, en vez de considerar un simple grupo de $N$ monedas, examinemos un conjunto formado por $\mathcal{N}$ de dichos grupos de $N$ monedas, en los que todas se lanzan de la misma manera. Una cuestión de posible interés es entonces la probabilidad de que se produzca en el conjunto uno cualquiera de los $2^N$ resultados posibles. Otra cuestión de interés, menos detallada, puede consistir en la probabilidad de hallar en el conjunto un resultado en el que $n$ monedas resulten caras y las restantes $(N - n)$, cruces.

El problema de lanzar un grupo de $N$ dados es, naturalmente, semejante. La única diferencia consiste en que el lanzamiento de un dado cualquiera puede dar 6 resultados posibles, dependientes de cuál de las seis caras del dado cúbico queda hacia arriba.

---

4 Despreciamos la remota posibilidad de que la moneda quede en reposo sobre su canto.

5 De otro modo, podemos tomar la misma moneda y lanzarla $\mathcal{N}$ veces sucesivamente, contando la fracción de casos que presentan cara o cruz.

6 En el caso especial en que $N = 4$, los $2^4 = 16$ resultados posibles están relacionados explícitamente en la tabla 1.1, pág. 11, si se interpreta la letra $I$ como cara y la letra $D$ como cruz.

Resulta con frecuencia conveniente utilizar la palabra *suceso* para designar el resultado de un experimento o de una observación. Obsérvese que la probabilidad de que se produzca un suceso depende inicialmente de la información disponible sobre el sistema en consideración. Ciertamente, esta información determina la clase de conjunto estadístico que ha de ser estudiado, puesto que este conjunto debe consistir únicamente de sistemas que cumplan todas las condiciones satisfechas por el sistema determinado en consideración.

**Ejemplo**

Supongamos que estamos interesados en la siguiente cuestión: ¿Cuál es la probabilidad de que una persona viviendo en nuestro país deba hospitalizarse en algún momento entre las edades de 23 y 24 años? Entonces debemos considerar un conjunto compuesto por un gran número de personas y debemos averiguar la fracción de las mismas hospitalizadas en algún instante entre dichas edades. Si imponemos ahora la condición de que la persona debe ser del sexo femenino, la respuesta a nuestra pregunta es distinta, porque ahora debemos examinar un conjunto de *mujeres* y debemos averiguar cuántas de ellas se hospitalizan entre las edades mencionadas. (Realmente, hay una mayor tendencia a que mujeres de estas edades se hospitalicen debido a los alumbramientos.)

**Aplicación a sistemas de muchas partículas**

Consideremos un sistema macroscópico compuesto por muchas partículas. Por ejemplo, el sistema podría ser un gas ideal de $N$ moléculas, un sistema de $N$ spines, un líquido o un bloque de cobre. En ninguno de estos casos es posible hacer una predicción única sobre el comportamiento de cada una de las partículas en el sistema [7], ni tiene interés. Acudiremos, por tanto, a una descripción estadística del sistema $A$ en consideración. En lugar de considerar el sistema aislado $A$, examinaremos un conjunto compuesto de un gran número $\mathcal{N}$ de sistemas semejantes al $A$. Para hacer cualquier afirmación estadística sobre el sistema en el instante $t$, observemos los $\mathcal{N}$ sistemas en dicho momento. Así podemos determinar la probabilidad $P_r(t)$ de que la observación ofrezca un resultado concreto $r$ en el instante $t$. El procedimiento puede comprenderse con mayor facilidad imaginando que tomamos una película de cada sistema del conjunto. Nos encontraremos al final con $\mathcal{N}$ películas que contienen los resultados de todas las obser-

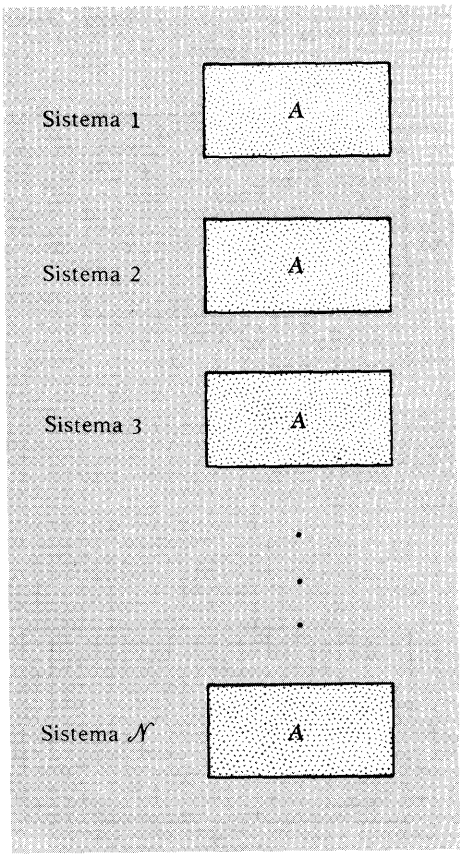



*Fig. 2.2* Descripción estadística de un sistema $A$ formado por un gas en una caja. El diagrama representa esquemáticamente un conjunto estadístico de $\mathcal{N}$ sistemas semejantes al sistema $A$ considerado.

[7] En la descripción cuántica correcta del sistema no son posibles, incluso en principio, predicciones no estadísticas. En una descripción clásica, una predicción única sobre un sistema requerirá saber la posición y velocidad de todas las partículas a la vez, información que no disponemos.

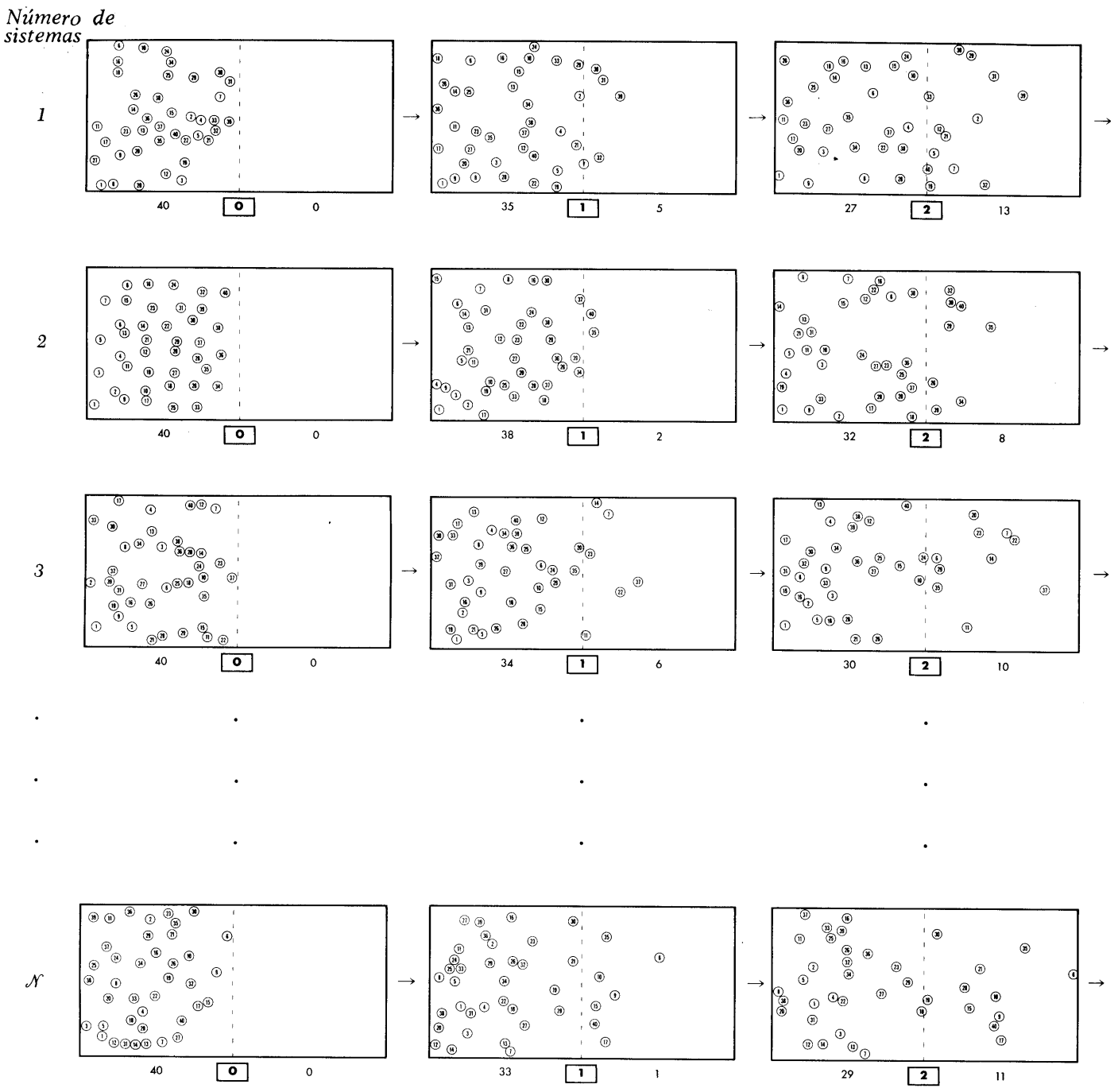



***Fig. 2.3*** Figuras construidas con ayuda de un ordenador electrónico mostrando un conjunto estadístico de sistemas. Este conjunto se preparó para representar un sistema compuesto por 40 partículas en una caja con la información siguiente: se sabe que todas las partículas están en la mitad izquierda de la caja en un determinado instante inicial correspondiente a la imagen $j = 0$, pero no se sabe nada sobre sus posiciones ni sobre sus velocidades.

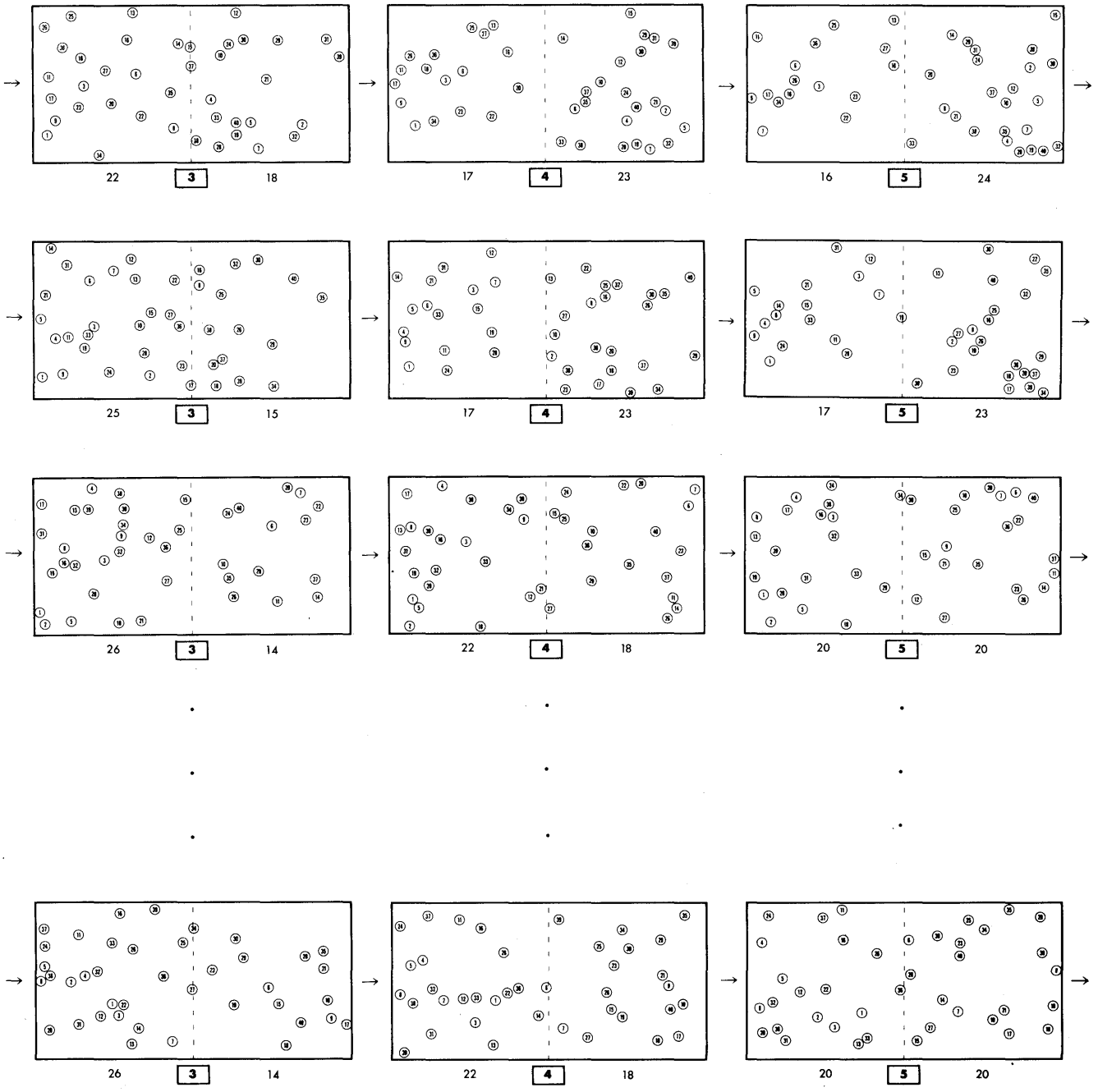



***Fig. 2.3*** **(cont.)**

La evolución en el tiempo del sistema $k$ del conjunto puede seguirse examinándolo horizontalmente en las figuras sucesivas $j = 0, 1, 2 \ldots$ Pueden hacerse consideraciones estadísticas sobre el sistema en un instante cualquiera correspondiente a la figura $j$ examinando verticalmente todos los sistemas en dicha imagen, y haciendo los recuentos precisos para determinar las probabilidades.

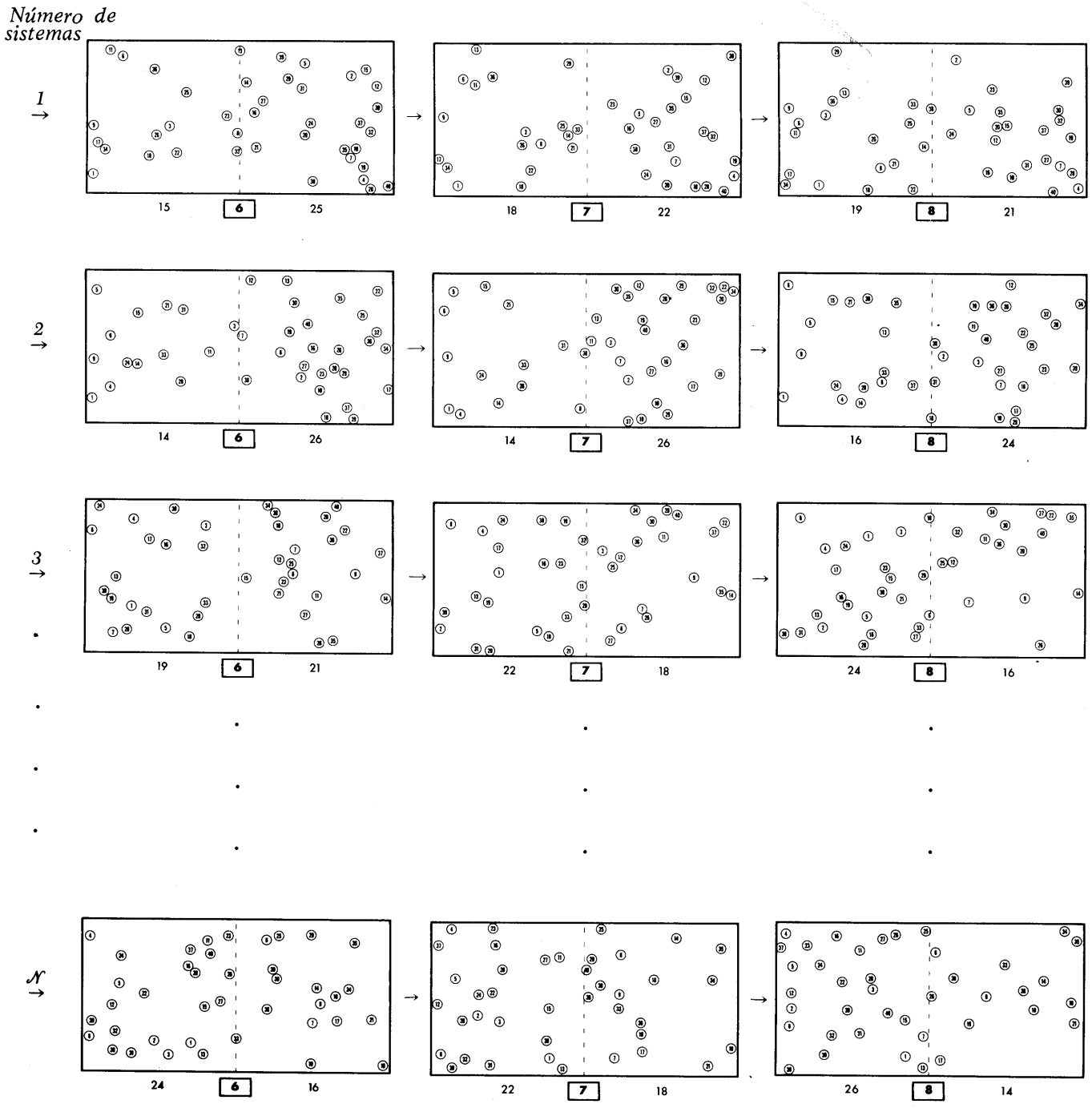



***Fig. 2.4*** Continuación de la Fig. 2.3. El conjunto ha resultado ser ahora independiente del tiempo, es decir, el sistema ha alcanzado el equilibrio.

vaciones sobre los sistemas del conjunto. El comportamiento de cualquiera de ellos, por ejemplo el sistema $k$, en función del tiempo puede obtenerse entonces examinando la cinta $k$ (es decir, examinando una línea horizontal de la Fig. 2.3). Por otra parte se obtienen conclusiones de probabilidad sobre el sistema en cualquier instante $t$ examinando todas las imágenes de película tomadas en dicho momento particular $t$ (es decir, mirando a lo largo de una línea vertical en la Fig. 2.3 y contando la fracción de sistemas que presentan un resultado determinado en dicho momento).

Se dice que un conjunto estadístico de sistemas es independiente del tiempo si el número de sistemas que presentan un suceso cualquiera es el mismo en todo momento (o, de modo equivalente, si la probabilidad de que se verifique un suceso particular en este conjunto es independiente del tiempo). La descripción estadística proporciona, pues, una definición de equilibrio muy clara: *Se dice que un sistema macroscópico está en equilibrio si un conjunto estadístico de este sistema es independiente del tiempo.*

**Ejemplo**

Consideremos un gas ideal de $N$ moléculas. En un cierto instante inicial $t_0$, inmediatamente después de haber retirado un tabique, se sabe que todas las moléculas de este gas están en la mitad izquierda de una caja. ¿Cómo haremos para dar una descripción estadística de lo que sucede en todos los momentos siguientes? Necesitamos considerar únicamente un conjunto compuesto por un gran número $\mathcal{N}$ de cajas semejantes de gas, teniendo concentradas todas las moléculas en su mitad izquierda en el instante $t_0$. En la Fig. 2.3 se muestra esquemáticamente un conjunto de éstos. Podemos considerar entonces este conjunto en cualquier momento $t > t_0$ y suscitar varias cuestiones de interés. Por ejemplo, centrando nuestra atención sobre una molécula cualquiera, ¿cuál es la probabilidad $p(t)$ de que esta molécula esté en la mitad izquierda de la caja o la probabilidad $q(t)$ de que esta molécula esté en la mitad derecha? O ¿cuál es la probabilidad $P(n,t)$ de que, en cualquier instante $t$, estén situadas en la mitad izquierda de la caja $n$ de las $N$ moléculas? En el instante inicial $t_0$, sabemos que $p(t_0)=1$ mientras que $q(t_0) = 0$. [Análogamente, $P(N,t_0) = 1$, mientras que $P(n,t_0) = 0$ para $n \neq N$.] Al pasar el tiempo, cambian todas estas probabilidades hasta que las moléculas se distribuyen uniformemente por toda la caja, de modo que $p = q = \frac{1}{2}$. A partir de aquí las probabilidades permanecen invariables a lo largo del tiempo, es decir, el conjunto resulta independiente del tiempo y el sistema ha alcanzado el equilibrio (véase Fig. 2.4)[8]. Esta última situación es, como es lógico, especialmente simple. Ciertamente, el problema del gas

[8] Obsérvese que, a pesar de las fluctuaciones irregulares que ocurren en cualquier sistema *aislado* cuando transcurre el tiempo, la probabilidad $P$ en el *conjunto* tiene en cualquier instante siempre un valor único bien definido, puesto que el número $\mathcal{N}$ de sistemas en el conjunto es arbitrariamente grande. Esta nota aclara la gran simplicidad conceptual que se obtiene al pensar en los conjuntos y no en un sistema solo.

de $N$ moléculas resulta ser entonces análogo al anteriormente estudiado del conjunto de $N$ monedas. En particular, la probabilidad $p$ de hallar una molécula en la mitad izquierda de la caja es análoga a la probabilidad $p$ de que una moneda presente una cara al ser lanzada al aire; de modo semejante, la probabilidad $q$ de hallar una molécula en la mitad izquierda es análoga a la probabilidad $q$ de que la moneda presente cruz. Además como en el caso de la moneda, estas probabilidades son independientes del tiempo y valen $p = q = \frac{1}{2}$.

**Nota**

En la ecuación (1.4) del Cap. 1 calculábamos probabilidades considerando únicamente un sistema aislado. Este procedimiento es válido ordinariamente en el caso especial de un sistema en equilibrio. Como un conjunto de estos sistemas es independiente del tiempo, un número grande de observaciones sucesivas sobre un sistema único es equivalente, pues, a un gran número de observaciones simultáneas sobre todos los sistemas del conjunto. En otras palabras supongamos que una cinta de película de un solo sistema tomada durante un tiempo $\tau$ se corta en $\mathcal{N}$ trozos grandes cada uno de ellos con una duración $\tau_1 \equiv \tau/\mathcal{N}$ (en donde $\tau_1$ es tan grande que el comportamiento del sistema en un trozo es independiente del comportamiento en un trozo adyacente). Entonces la colección de estas $\mathcal{N}$ cintas de un solo sistema no se distingue de una colección de películas $\mathcal{N}$ tomadas de todos los sistemas del conjunto durante cualquier intervalo de tiempo de duración $\tau_1$.

## 2.2. *Relaciones elementales entre probabilidades*

Las probabilidades satisfacen algunas relaciones sencillas que son casi evidentes por sí mismas, pero muy importantes. Será interesante deducirlas partiendo directamente de la definición (1) de la probabilidad. Debe entenderse a lo largo de todo el estudio siguiente que el número $\mathcal{N}$ de sistemas del conjunto es siempre infinitamente grande.

Supongamos que los experimentos realizados sobre un determinado sistema $A$ pueden conducir a uno cualquiera de $\alpha$ resultados posibles mutuamente excluyentes. Señalemos cada resultado o *suceso* mediante un subíndice $r$ que puede indicar cualquiera de los $\alpha$ números $r = 1, 2, 3, \ldots$ o $\alpha$. En un conjunto de sistemas semejantes, $\mathcal{N}_1$ de ellos presentarán el suceso 1, $\mathcal{N}_2$ de ellos el suceso 2, ... y $\mathcal{N}_\alpha$ el suceso $\alpha$. Como estos $\alpha$ sucesos son mutuamente excluyentes y se agotan todas las posibilidades se deduce que

$$\mathcal{N}_1 + \mathcal{N}_2 + \cdots + \mathcal{N}_\alpha = \mathcal{N}$$

Dividiendo por $\mathcal{N}$ esta expresión se reduce a

$$P_1 + P_2 + \cdots + P_\alpha = 1 \qquad (2)$$

en donde $P_r \equiv \mathcal{N}_r/\mathcal{N}$ designa la probabilidad de que se presente el suceso $r$ de acuerdo con la definición (1). La relación (2), que establece simplemente que la suma de todas las probabilidades es igual a la unidad, se denomina *condición de normalización* para las probabilidades. Empleando el símbolo sumatorio $\Sigma$ definido en (M. 1), esta relación puede escribirse también abreviadamente como

$$\sum_{r=1}^{\alpha} P_r = 1 \tag{3}$$

¿Cuál es la probabilidad de que se presente el *suceso* $r$ o el suceso $s$? Existen $\mathcal{N}_r$ sistemas en el conjunto que presentan el suceso $r$ y $\mathcal{N}_s$ que presentan el suceso $s$. Por tanto, existen $(\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s)$ que presentan o bien el suceso $r$ o bien el suceso $s$. En correspondencia, la probabilidad $P(r \text{ o } s)$ de presencia de cualquiera de ambos, el suceso $r$ o el $s$ viene dada simplemente por

$$P(r \text{ o } s) = \frac{\mathcal{N}_r + \mathcal{N}_s}{\mathcal{N}}$$

de modo que

$$\boxed{P(r \text{ o } s) = P_r + P_s} \tag{4}$$

**Ejemplo**

Supóngase que consideramos el lanzamiento de un dado que, en virtud de su simetría, tiene probabilidades iguales a 1/6 de quedar con cualquiera de sus caras hacia arriba. La probabilidad de que el dado presente el número 1 es entonces 1/6, igual a la probabilidad de que salga el número 2. La probabilidad de que salga el número 1 ó el 2 es pues, según (4), simplemente $1/6 + 1/6 = 1/3$. Este resultado es evidente, naturalmente, puesto que los sucesos en los que el 1 ó el 2 saldrán hacia arriba representa un tercio de todos los casos posibles 1, 2, 3, 4, 5 ó 6.

La relación (4) es generalizable inmediatamente a más de dos sucesos alternativos. Así pues, la probabilidad de que se presenten varios sucesos entre un conjunto de ellos es simplemente igual a la suma de sus probabilidades respectivas. En particular, vemos que la condición de normalización (2) establece sencillamente el resultado evidente de que la suma de probabilidades de la izquierda (es decir, la probabilidad de que se *presente* el suceso 1 *o* el 2, ... *o* el $\alpha$) es simplemente igual a la unidad (es decir, equivalente a la certeza) puesto que hemos tenido en cuenta todos los posibles sucesos en la enumeración de las $\alpha$ alternativas posibles.

**Probabilidades compuestas**

Supongamos que el sistema en consideración puede presentar dos tipos diferentes de sucesos, por ejemplo $\alpha$ sucesos posibles del tipo señalado con una $r$ (en donde el índice $r = 1, 2, 3, \ldots, \alpha$) y $\beta$ sucesos posibles del tipo señalado con una $s$ (en donde el índice $s = 1, 2, 3, \ldots \beta$). Llamaremos $P_{rs}$ la probabilidad de que se presenten conjuntamente *ambos* sucesos, el $r$ y el $s$. Es decir, en un conjunto compuesto por un gran número $\mathcal{N}$ de sistemas análogos, $\mathcal{N}_{rs}$ de ellos están caracterizados por la presencia conjunta de un suceso $r$ del primer tipo y a la vez un suceso $s$ del segundo. Entonces $P_{rs} \equiv \mathcal{N}_{rs}/\mathcal{N}$. Como es corriente llamaremos $P_r$ a la probabilidad de que se presente un suceso $r$ (independientemente de que se presenten o no sucesos del tipo $s$). Esto es, si en el conjunto anterior no se presta atención a los sucesos del tipo $s$ y se cuentan $\mathcal{N}_r$ sistemas del conjunto que presentan el suceso $r$, entonces $P_r \equiv \mathcal{N}_r/\mathcal{N}$. De modo semejante, llamaremos $P_s$ a la probabilidad de que se presente un suceso $s$ (independientemente de la presencia de sucesos de tipo $r$).

Un caso especial importante es aquel en que la probabilidad de que se verifique un suceso de tipo $s$ no se ve afectada por la presencia o ausencia de un suceso de tipo $r$. Se dice entonces que los sucesos de tipo $r$ y $s$ son *estadísticamente independientes* o no *correlacionados*. Consideremos ahora en el conjunto los $\mathcal{N}_r$ sistemas que presentan un suceso particular cualquiera $r$. Independientemente del valor de $r$, una fracción $s$ de ellos presentará también el suceso $s$. Así pues, el número $\mathcal{N}_{rs}$ de sistemas que presentan conjuntamente $r$ y $s$ es simplemente

$$\mathcal{N}_{rs} = \mathcal{N}_r P_s$$

En correspondencia, la probabilidad compuesta de que se presenten ambos, $r$ y $s$, viene dada por

$$P_{rs} \equiv \frac{\mathcal{N}_{rs}}{\mathcal{N}} = \frac{\mathcal{N}_r P_s}{\mathcal{N}} = P_r P_s$$

De aquí podemos sacar la conclusión de que

*si* los sucesos $r$ y $s$ son estadísticamente independientes,

$$P_{rs} = P_r P_s \tag{5}$$

Obsérvese que el resultado (5) no es cierto si los sucesos $r$ y $s$ no son estadísticamente independientes. La relación (5) puede

generalizarse inmediatamente; así pues, la probabilidad compuesta de más de dos sucesos estadísticamente independientes es el producto de sus probabilidades respectivas.

**Ejemplo**

Supongamos que el sistema $A$ en consideración se compone de dos dados $A_1$ y $A_2$. Un suceso de tipo $r$ puede ser la aparición hacia arriba de cualquiera de las 6 caras del dado $A_1$; análogamente, un suceso de tipo $s$ puede ser lo mismo respecto al dado $A_2$. Por consiguiente, un suceso del sistema $A$ se especifica indicando las caras del dado $A_1$ y del dado $A_2$ que están hacia arriba. Un experimento en el que intervenga el lanzamiento de los dos dados tendría, por tanto, $6 \times 6 = 36$ resultados posibles. Podemos estudiar las probabilidades en un conjunto compuesto de un gran número $\mathcal{N}$ de pares de dados semejantes. Supongamos que todos los dados son simétricos de modo que existe la misma probabilidad de que el resultado de la tirada sea cualquiera de las 6 caras. La probabilidad $P_r$ de que cada dado caiga con una cara determinada $r$ hacia arriba es entonces simplemente 1/6. Si el dado no interacciona con el otro (es decir, si no están imantados de modo que se ejerzan fuerzas que tiendan a alinearlos) y si se lanzan del mismo modo, pueden considerarse estadísticamente independientes. En este caso la probabilidad compuesta $P_{rs}$ de que el dado $A_1$ salga con una cara determinada $r$ hacia arriba y el dado $A_2$ quede con la cara $s$ hacia arriba es sencillamente

$$P_{rs} = P_r P_s = \tfrac{1}{6} \times \tfrac{1}{6} = \tfrac{1}{36}$$

Este resultado es, naturalmente, evidente puesto que el suceso que se observa representa uno de los $6 \times 6 = 36$ resultados posibles.

## 2.3 *Distribución binómica*

Nos hemos familiarizado ahora suficientemente con los métodos estadísticos para hacer un estudio cuantitativo de algunos problemas físicamente importantes. Consideremos, por ejemplo, un sistema ideal de $N$ spines $\frac{1}{2}$, con un momento magnético asociado $\mu_0$. Este sistema es de particular interés puesto que es un sistema muy simple y se describe con facilidad en función de la mecánica cuántica; por lo tanto, se utilizará con frecuencia como prototipo de sistemas más complicados. Para mayor generalidad, supongamos que el sistema de spines está situado en un campo magnético externo **B**. Cada momento magnético puede señalar entonces "hacia arriba" (es decir, paralelo al campo **B**) o "hacia abajo" (es decir, antiparalelo al campo **B**). Se supone que el sistema de spines está en equilibrio. Un conjunto estadístico compuesto por $\mathcal{N}$ de dichos sistemas es, pues, independiente del tiempo. Enfocando nuestra atención sobre un spin cualquiera, llamemos $p$ a la probabilidad de que su momento magnético señale hacia arriba y $q$ a la probabilidad de que señale hacia abajo. Como estas

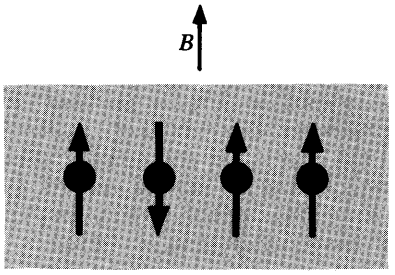



*Fig. 2.5* Sistema compuesto por $N$ spines $\frac{1}{2}$ en el caso especial en que $N = 4$. Las flechas indican el sentido del momento magnético del spin. El campo magnético externo está indicado por $B$.

dos orientaciones agotan todas las posibilidades, el requisito de normalización (3) tiene por consecuencia evidente que

$$p + q = 1 \tag{6}$$

o $q = 1 - p$. En ausencia de campo, cuando $\mathbf{B} = 0$, no existe dirección preferente en el espacio, de modo que $q = p = \frac{1}{2}$. Pero en presencia de un campo, los momentos magnéticos tendrían una mayor probabilidad de señalar en el mismo sentido que el campo, es decir, $p > q$ [9]. Como el sistema de spines es ideal, la interacción entre los spines es casi despreciable, de modo que pueden considerarse sus orientaciones como estadísticamente independientes. La probabilidad de que cualquier momento determinado señale hacia arriba no se ve, por tanto, influida por la orientación de los demás momentos.

Entre los $N$ momentos magnéticos del sistema de spines, llamemos $n$ al número de ellos que señalan hacia arriba y $n'$ al número de los que señalan hacia abajo. Naturalmente

$$n + n' = N \tag{7}$$

de modo que $n' = N - n$. Consideremos entonces los sistemas de spines del conjunto estadístico. El número $n$ de momentos que señalan hacia arriba no es el mismo en cada sistema, sino que puede adquirir cualquiera de los valores posibles $n = 0, 1, 2, \ldots, N$. La cuestión de interés es entonces la siguiente: para cada valor posible de $n$, ¿cuál es la probabilidad $P(n)$ de que $n$ de los $N$ momentos magnéticos señalen hacia arriba?

El problema de encontrar la probabilidad $P(n)$ se resuelve fácilmente mediante el razonamiento siguiente. La probabilidad de que un momento magnético cualquiera señale hacia arriba es $p$ y de que señale hacia abajo es $q = 1 - p$. Como todos los momentos magnéticos son estadísticamente independientes, la relación general (5) nos permite decir inmediatamente que

$$\left[\begin{array}{l}\text{la probabilidad de que se presente } \textit{una} \text{ configuración particular en la que } n \text{ momentos señalen hacia arriba y los restantes } n' \text{ momentos señalen hacia abajo.}\end{array}\right] = \underbrace{pp\cdots p}_{n \text{ factores}} \quad \underbrace{qq\cdots q}_{n' \text{ factores}} = p^n q^{n'} \tag{8}$$

[9] Consideremos a $p$ y $q$ como cantidades determinadas mediante experimentos. En el Cap. 4 aprenderemos cómo calcular $p$ y $q$ para cualquier valor de $B$ si se sabe que el sistema de spines está a una temperatura dada.

Pero una situación en la que $n$ momentos señalen hacia arriba puede obtenerse normalmente de muchos modos diferentes, como se indica en la Tabla 2.1. Introduzcamos, por tanto, la notación

$$C_N(n) \equiv \text{número de configuraciones diferentes de } N \text{ momentos en donde } n \text{ cualquiera de ellos señalan hacia arriba (y los restantes } n' \text{ hacia abajo)} \quad (9)$$ [10]

La probabilidad deseada $P(n)$ de que $n$ de los $N$ momentos señalen hacia arriba, es igual a la probabilidad de que se verifique la primera, o la segunda, ...o la última de las $C_N(n)$ posibilidades diferentes. De acuerdo con la relación general (4), la probabilidad $P(n)$ se obtiene, pues, sumando la probabilidad (8) para las $C_N(n)$ configuraciones posibles que tienen $n$ momentos señalando hacia arriba, es decir multiplicando la probabilidad (8) por $C_N(n)$. Así se obtiene

$$P(n) = C_N(n)p^n q^{N-n} \quad (10)$$

en donde hemos puesto $n' = N - n$.

Falta sólo calcular el número de configuraciones $C_N(n)$ en el caso general de valores arbitrarios de $N$ y $n$. Supongamos entonces que se considera una Tabla $T$, semejante a la Tabla 2.1 en la que se relacionan todas las configuraciones posibles de los $N$ momentos y designemos por $U$ cada momento que señala hacia arriba y por $D$ los que señalen hacia abajo. El número $C_N(n)$ es entonces el número de entradas en las que la letra $U$ aparece $n$ veces. Para examinar cuántas entradas existen, consideremos $n$ momentos diferentes que señalan hacia arriba y marquémoslos con las letras $U_1, U_2, \ldots, U_n$. ¿De cuántas maneras pueden escribirse en una Tabla $T'$ (como, por ejemplo, la Tabla 2.2, en el caso especial en que $N = 4$ y $n = 2$)?

La letra $U_1$ puede escribirse en una línea de la Tabla en cualquiera de los $N$ lugares diferentes;

para cada situación posible de $U_1$, puede escribirse entonces la letra $U_2$ en cualquiera de los $(N-1)$ lugares restantes;

para cada situación posible de $U_1$ y $U_2$, la letra $U_3$ puede escribirse en cualquiera de los $(N-2)$ lugares restantes;

... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ... ...

[10] El número $C_N(n)$ se suele llamar también número de combinaciones de $N$ objetos de $n$ en $n$.

| 1 | 2 | 3 | 4 | $n$ | $n'$ | $C_N(n)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $U$ | $U$ | $U$ | $U$ | 4 | 0 | 1 |
| $U$ | $U$ | $U$ | $D$ | 3 | 1 | |
| $U$ | $U$ | $D$ | $U$ | 3 | 1 | 4 |
| $U$ | $D$ | $U$ | $U$ | 3 | 1 | |
| $D$ | $U$ | $U$ | $U$ | 3 | 1 | |
| $U$ | $U$ | $D$ | $D$ | 2 | 2 | |
| $U$ | $D$ | $U$ | $D$ | 2 | 2 | |
| $U$ | $D$ | $D$ | $U$ | 2 | 2 | |
| $D$ | $U$ | $U$ | $D$ | 2 | 2 | 6 |
| $D$ | $U$ | $D$ | $U$ | 2 | 2 | |
| $D$ | $D$ | $U$ | $U$ | 2 | 2 | |
| $U$ | $D$ | $D$ | $D$ | 1 | 3 | |
| $D$ | $U$ | $D$ | $D$ | 1 | 3 | |
| $D$ | $D$ | $U$ | $D$ | 1 | 3 | 4 |
| $D$ | $D$ | $D$ | $U$ | 1 | 3 | |
| $D$ | $D$ | $D$ | $D$ | 0 | 4 | 1 |

***Tabla 2.1*** Tabla $T$ que relaciona todas las orientaciones posibles de $N$ momentos magnéticos en el caso especial en que $N = 4$. La letra $U$ indica un momento que señala hacia arriba y la $D$ cuando señala hacia abajo. El número de momentos señalando hacia arriba se designa por $n$ y el de los que señalan hacia abajo por $n'$ Las $C_N(n)$ configuraciones posibles en las que $n$ de los $N$ momentos señalan hacia arriba están indicadas en la última columna. (Obsérvese que esta Tabla es análoga a la 1.1.)

| 1 | 2 | 3 | 4 | |
|---|---|---|---|---|
| $U_1$ | $U_2$ | $D$ | $D$ | $a$ |
| $U_1$ | $D$ | $U_2$ | $D$ | $b$ |
| $U_1$ | $D$ | $D$ | $U_2$ | $c$ |
| $U_2$ | $U_1$ | $D$ | $D$ | $a$ |
| $D$ | $U_1$ | $U_2$ | $D$ | $d$ |
| $D$ | $U_1$ | $D$ | $U_2$ | $e$ |
| $U_2$ | $D$ | $U_1$ | $D$ | $b$ |
| $D$ | $U_2$ | $U_1$ | $D$ | $d$ |
| $D$ | $D$ | $U_1$ | $U_2$ | $f$ |
| $U_2$ | $D$ | $D$ | $U_1$ | $c$ |
| $D$ | $U_2$ | $D$ | $U_1$ | $e$ |
| $D$ | $D$ | $U_2$ | $U_1$ | $f$ |

***Tabla 2.2*** Tabla $T'$ en la que se relacionan todas las ordenaciones posibles de $N = 4$ momentos idénticos, de los que $n = 2$ señalan hacia arriba. Para facilitar su enumeración se especifican estos últimos mediante $U_1$ y $U_2$, respectivamente, aunque son físicamente indiscernibles. De aquí que las filas que difieren únicamente en los subíndices son equivalentes y están indicadas por letras iguales en la última columna. La Tabla contiene así $n! = 2$ veces demasiadas filas si se está interesado únicamente en filas que sean físicamente distintas.

para cada situación posible de $U_1, U_2, \ldots U_{n-1}$ la letra última $U_n$ puede escribirse entonces en cualquiera de los $(N - n + 1)$ lugares restantes.

El número $J_N(n)$ de posibles entradas o filas diferentes en la Tabla $T'$ se obtiene entonces multiplicando todos los números de situaciones diferentes de las letras $U_1, U_2, \ldots, U_n$; es decir,

$$J_N(n) = N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1) \tag{11}$$

que puede escribirse más concisamente mediante el empleo de factoriales. Así pues,[11]

$$J_N(n) = \frac{N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)(N-n)\cdots(1)}{(N-n)\cdots(1)}$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!} \tag{12}$$

Los símbolos $U_1, U_2, \ldots, U_n$ se consideran diferentes en la enumeración anterior, mientras que realmente los subíndices carecen de importancia puesto que todos los momentos que señalan hacia arriba son equivalentes, es decir cualquier $U_i$ designa un momento que señala hacia arriba, independientemente de $i$. Las filas en la Tabla $T'$ que difieren únicamente por una permutación de los subíndices, corresponden, por lo tanto, a situaciones físicamente indiscernibles (véase, por ejemplo, la Tabla 2.2). Como el número de posibles permutaciones de los $n$ subíndices viene dado por $n!$, la Tabla $T'$ contiene $n!$ veces demasiadas filas si han de considerarse únicamente filas diferentes no equivalentes[12]. El número deseado $C_N(n)$ de configuraciones distintas de momentos hacia arriba y hacia abajo viene dado entonces dividiendo $J_N(n)$ por $n!$ de modo que

$$C_N(n) = \frac{J_N(n)}{n!} = \frac{N!}{n!(N-n)!} \tag{13}$$

La probabilidad (10) resulta ser entonces

$$\boxed{P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n q^{N-n}} \tag{14}$$

o en forma más simétrica

[11] Por definición, $N! \equiv N(N-1)(N-2)\ldots(1)$; además, $0! \equiv 1$.

[12] El primer subíndice puede adquirir cualquiera de los $n$ valores posibles, el segundo de los restantes $(n-1)$ valores posibles, ..., y el subíndice $n$-ésimo el valor restante. De aquí que los subíndices puedan ordenarse en $n(n-1)\ldots(1) \equiv n!$ maneras posibles.

$$P(n) = \frac{N!}{n!n'!} p^n q^{n'} \qquad \text{en que } n' \equiv N - n \tag{15}$$

En el caso especial

$$\text{en que } p = q = \tfrac{1}{2} \qquad P(n) = \frac{N!}{n!n'!}\left(\frac{1}{2}\right)^N \tag{16}$$

Para un número dado $N$, la probabilidad $P(n)$ es una función de $n$ y se llama *distribución binómica.*

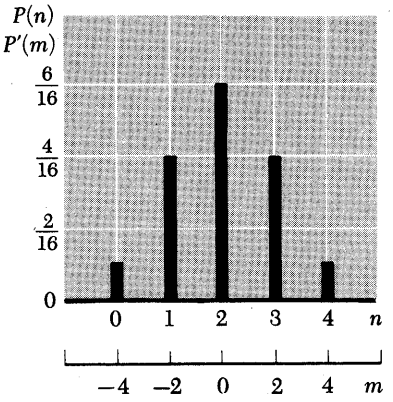



***Fig. 2.6*** Distribución binómica para $N=4$ momentos magnéticos cuando $p = q = \frac{1}{2}$. El gráfico muestra la probabilidad $P(n)$ de que $n$ momentos señalen hacia arriba o, lo que es equivalente, la probabilidad $P'(m)$ de que el momento magnético en sentido hacia arriba sea igual a $m$ (cuando se mide en unidades de $\mu_0$).

**Nota**

Al desarrollar un binomio de la forma $(p + q)^N$, el coeficiente del término $p^n q^{N-n}$ es igual simplemente al número $C_N(n)$ de términos posibles que comprenden el factor $p$ exactamente $n$ veces y al factor $q$ $(N - n)$ veces. De aquí se obtiene el resultado puramente matemático conocido como *Teorema del binomio.*

$$(p + q)^N = \sum_{n=0}^{N} \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \tag{17}$$

Comparando con (14) se ve que cada término del segundo miembro es precisamente la probabilidad $P(n)$.

Esta es la razón para el nombre de "distribución binómica". Incidentalmente, como $p + q = 1$ cuando $p$ y $q$ son las probabilidades que nos interesan, la ecuación (17) es equivalente a

$$1 = \sum_{n=0}^{N} P(n)$$

Esto comprueba que la suma de las probabilidades para todos los valores posibles de $n$ es igual a la unidad, como exigía la condición de normalización (3).

**Discusión**

Para examinar la dependencia de $P(n)$ con $n$, investiguemos primero el comportamiento del coeficiente $C_N(n)$ dado por (13). Observemos primero que $C_N(n)$ es simétrico cuando se cambia $n$ por $N - n = n'$. Así pues,

$$C_N(n') = C_N(n) \tag{18}$$

Además

$$C_N(0) = C_N(N) = 1 \tag{19}$$

Observemos también que

$$\frac{C_N(n+1)}{C_N(n)} = \frac{n!(N-n)!}{(n+1)!(N-n-1)!} = \frac{N-n}{n+1} \tag{20}$$

Partiendo de $n = 0$, la razón de los coeficientes sucesivos es, por consiguiente, grande inicialmente, del orden de $N$; decrece a continuación monótonamente con $n$, siendo mayor que (o como máximo igual que) la unidad siempre que $n < \frac{1}{2}N$ y resultando

menor que la unidad para $n \geqq \frac{1}{2} N$. Este comportamiento, combinado con (19), muestra que $C_N(n)$ tiene un máximo próximo a $n = \frac{1}{2} N$ y que su valor es muy grande comparado con la unidad, en tanto $N$ sea grande.

El comportamiento de la probabilidad $P(n)$ resulta entonces claro. Según (16) resulta que

$$\text{si} \quad p = q = \tfrac{1}{2} \qquad P(n') = P(n) \tag{21}$$

Este resultado debe, naturalmente, ser cierto por simetría, puesto que no existe ninguna orientación espacial preferida si $p = q$ (es decir, en ausencia de un campo aplicado **B**). En este caso la probabilidad $P(n)$ tiene un máximo [13] cerca de $n = \frac{1}{2} N$. Por otra parte, si $p > q$, el coeficiente $C_N(n)$ tiende todavía a producir un máximo de $P(n)$, pero este máximo se desplaza ahora hacia un valor $n > \frac{1}{2} N$. Las figs. 2.6 y 2.7 muestran el comportamiento de la probabilidad $P(n)$ en algunos casos sencillos.

[13] El máximo está en $\frac{1}{2}N$ cuando $N$ es par y en caso contrario solapa dicho valor.

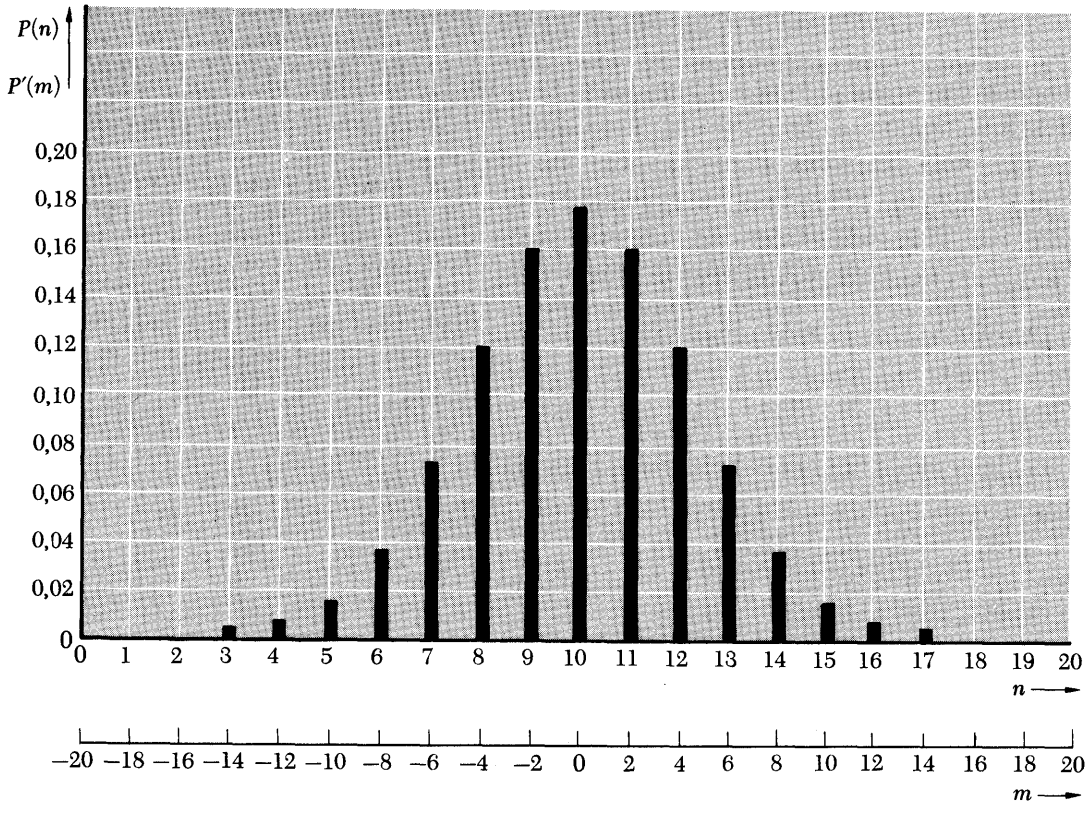



*Fig. 2.7* Distribución binómica para $N = 20$ momentos magnéticos cuando $p = q = \frac{1}{2}$. El gráfico muestra la probabilidad $P(n)$ de que $n$ momentos señalen hacia arriba o lo que es equivalente, la probabilidad $P'(m)$ de que el momento magnético en sentido hacia arriba sea igual a $m$ (cuando se mide en unidades de $\mu_0$).

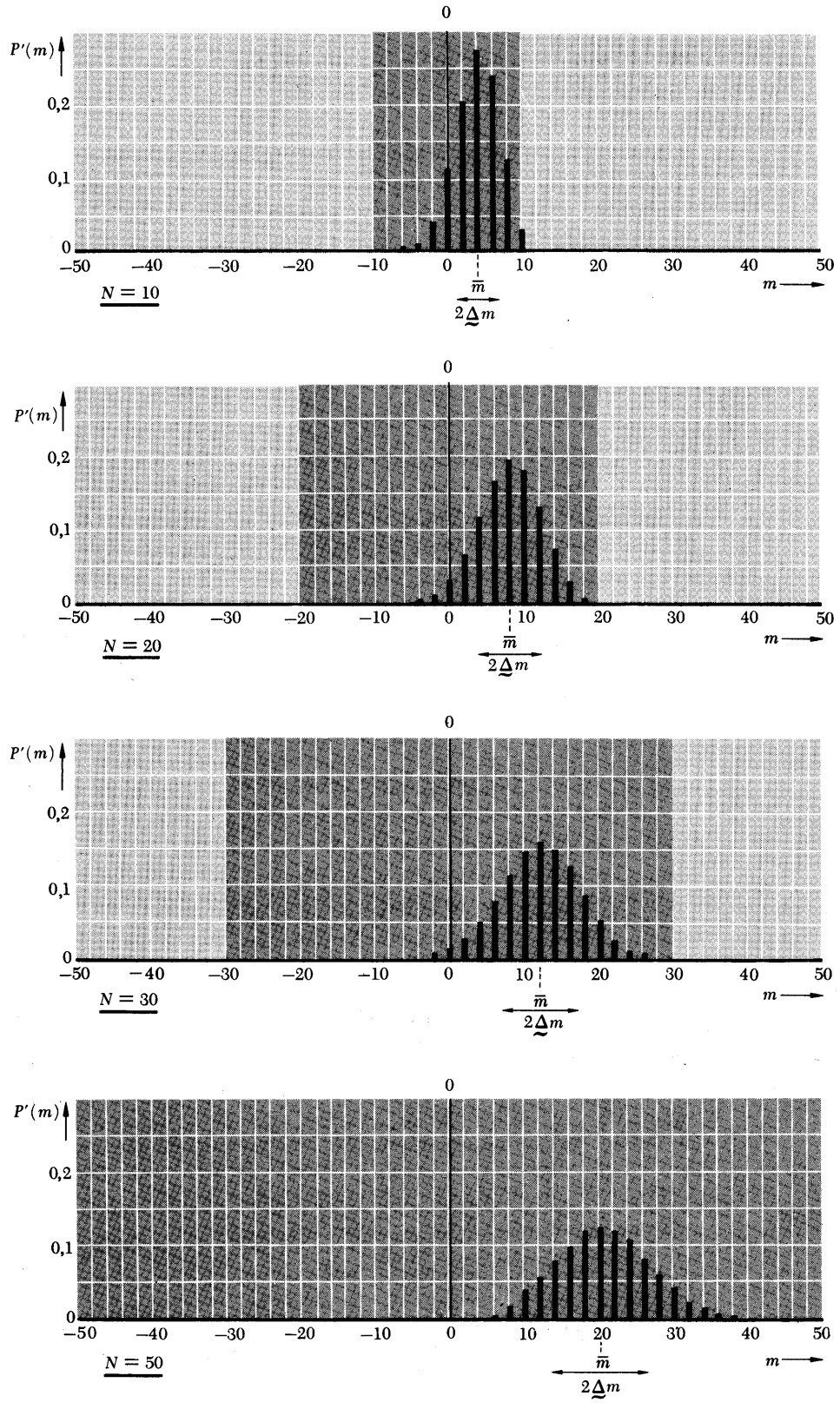



*Fig. 2.8* Probabilidad $P(m)$ de que el momento magnético total de un sistema de $N$ spines $\frac{1}{2}$ sea igual a $m$ (medido en unidades de $\mu_0$). Debido a la presencia de un campo magnético aplicado, $p = 0{,}7$ y $q = 0{,}3$. Los gráficos muestran a $P'(m)$ en cuatro casos diferentes correspondientes a $N = 10$, $N = 20$, $N = 30$ y $N = 50$.

El momento magnético total de un sistema de spines es una magnitud que se mide experimentalmente con facilidad. Llamemos $M$ al momento magnético total en el sentido "hacia arriba". Como $M$ es simplemente igual a la suma algebraica de los componentes en este sentido de los momentos magnéticos de todos los $N$ spines, resulta que:

$$M = n\mu_0 - n'\mu_0 = (n - n')\mu_0$$

o bien

$$M = m\mu_0 \tag{22}$$

en donde

$$m \equiv n - n' \tag{23}$$

y $\mu_0$ es el módulo del momento magnético de un spin. Según (22), $m = M/\mu_0$ es sencillamente el momento magnético total medido en unidades de $\mu_0$. La relación (23) puede escribirse también como

$$m = n - n' = n - (N - n) = 2n - N \tag{24}$$

Esto muestra incidentalmente que los valores posibles de $m$ deben ser impares si $N$ es impar y pares si $N$ es par. De acuerdo con (24), un valor definido de $n$ corresponde a un valor único de $m$, e inversamente

$$n = \tfrac{1}{2}(N + m) \tag{25}$$

La probabililad $P'(m)$ de que $m$ adquiera un cierto valor debe ser entonces la misma que la probabilidad $P(n)$ de que $n$ adquiera el valor correspondiente dado por (25). Así pues,

$$P'(m) = P\left(\frac{N + m}{2}\right) \tag{26}$$

Esta expresión da la probabilidad de que se presente cualquier valor posible del momento magnético total del sistema de spin. En el caso especial en que $p = q = \frac{1}{2}$, las expresiones (16) y (26) nos dan explícitamente

$$P'(m) = \frac{N!}{\left(\frac{N + m}{2}\right)!\left(\frac{N - m}{2}\right)!}\left(\frac{1}{2}\right)^n$$

la situación más probable tiene lugar cuando $m = 0$ (o próximo a cero), en donde $M = 0$.

**Generalidades de la distribución binómica**

Aunque nuestro estudio se ha referido al problema específico de un sistema de spines, puede expresarse de un modo más abstracto. Realmente hemos resuelto el siguiente problema general:

dados $N$ sucesos que son estadísticamente independientes, supongamos que cada uno de ellos se verifica con una probabilidad $p$; la probabilidad de que no se presente viene dada, pues, por $q = 1 - p$. ¿Cuál es entonces la probabilidad $P(n)$ de que se verifiquen $n$ cualquiera de estos $N$ sucesos (mientras que no se presentan los restantes $n' = N - n$ sucesos)? A esta cuestión se responde inmediatamente utilizando la distribución binómica (14). Realmente, en nuestro ejemplo específico de $N$ spines independientes, la presencia de un suceso estaba representada simplemente por un spin señalando hacia arriba, mientras que la falta de un suceso se representaba por un spin no señalando hacia arriba, es decir, señalando hacia abajo.

Otros ejemplos adicionales servirán para resolver algunos problemas comunes que se solucionan inmediatamente en la distribución binómica.

**Gas ideal de $N$ moléculas**

Consideremos un gas ideal de $N$ moléculas encerrado en una caja de volumen $V_0$. Como las moléculas de un gas de este tipo interaccionan de un modo prácticamente despreciable, su movimiento es estadísticamente independiente. Supóngase que la caja se subdivide imaginariamente en dos partes de volumen respectivos $V$ y $V'$, siendo

$$V + V' = V_0 \qquad (27)$$

Consideremos un conjunto de muchas cajas de gas. Llamemos $p$ a la probabilidad de que una molécula dada se encuentre en el volumen $V$ y $q$ a la probabilidad de que se halle en el volumen restante $V'$. Si el gas está en equilibrio, cada molécula tiende a distribuirse uniformemente por toda la caja, de modo que

$$p = \frac{V}{V_0} \qquad \text{y} \qquad q = \frac{V'}{V_0} \qquad (28)$$

Así pues, $p + q = 1$, como en (6). ¿Cuál es entonces la probabilidad $P(n)$ en el conjunto de que $n$ de las $N$ moléculas se hallen en el volumen $V$ (mientras las restantes $n' = N - n$ se encuentran en $V'$)? La respuesta la da la distribución binómica (14). En particular, si $V = V'$ de modo que $p = q = \frac{1}{2}$, hemos resuelto explícitamente el problema de la Sección 1.1, en donde deseábamos hallar la probabilidad de que $n$ de $N$ moléculas se encontrasen en la mitad izquierda de la caja.

**Lanzamiento de monedas o dados**

Consideremos el lanzamiento de un grupo de $N$ monedas, cuyo comportamiento puede considerarse estadísticamente independiente. Llamemos $p$ a la probabilidad de que una moneda cualquiera salga cara y $q$ la de que salga cruz. Por simetría, podemos suponer que $p = q = \frac{1}{2}$. ¿Cuál es entonces la probabilidad $P(n)$ de que $n$ de las $N$ monedas salgan caras?

El lanzamiento de una serie de $N$ dados es semejante. De nuevo pueden considerarse estadísticamente independientes. Llamemos $p$ a la probabilidad de sacar un "6" y $q = 1 - p$ a la de que no salga. Como un dado tiene seis caras, podemos suponer que $p = \frac{1}{6}$ por simetría, mientras que $q = 1 - p = \frac{5}{6}$. ¿Cuál es entonces la probabilidad $P(n)$ de que $n$ de los $N$ dados muestre un "6"? Esta pregunta se responde una vez más mediante la distribución binómica (14).

## 2.4 *Valores medios*

Supóngase que una variable $u$ de algún sistema puede tomar uno cualquiera de los $\alpha$ valores posibles

$$u_1, u_2, \ldots, u_\alpha$$

con probabilidades respectivas

$$P_1, P_2, \ldots, P_\alpha$$

Esto significa que, en un conjunto de $\mathcal{N}$ sistemas semejantes (en donde $\mathcal{N} \to \infty$), la variable $u$ toma el valor particular $u_r$ en un número $\mathcal{N}_r = \mathcal{N} P_r$ de dichos sistemas.

La especificación de las probabilidades $P_r$ para todos los $\alpha$ valores posibles de $u_r$ constituye la descripción estadística más completa del sistema. Es conveniente también, sin embargo, definir parámetros que caracterizan de un modo menos detallado la distribución de los posibles valores de $u$ en el conjunto. Estos parámetros son ciertos valores *medios*. Su noción es muy familiar. Por ejemplo, el resultado de un examen realizado a un grupo de alumnos se describe completamente (si no interesa identificar a cada alumno individualmente) especificando el número de alumnos que ha recibido cada calificación entre las posibles que se pueden obtener en el examen. Pero el resultado puede caracterizarse también de un modo menos detallado calculando la nota media de los alumnos. Esto se hace según convenio multiplicando cada nota posible por el número de alumnos que la han recibido, sumando todos los productos así hallados y dividiendo esta suma por el número total de alumnos. De modo semejante, el valor medio de $u$ en el conjunto se define multiplicando $u_r$ por el número $\mathcal{N}_r$ de sistemas para todos los $\alpha$ valores posibles de la variable $u$ y dividiendo entonces esta suma por el número total $\mathcal{N}$ de sistemas en el conjunto. El *valor medio de u* (o *media del conjunto* de $u$), que llamaremos $\bar{u}$ viene *definido* así por

$$\bar{u} \equiv \frac{\mathcal{N}_1 u_1 + \mathcal{N}_2 u_2 + \cdots + \mathcal{N}_\alpha u_\alpha}{\mathcal{N}} = \frac{\sum_{r=1}^{\alpha} \mathcal{N}_r u_r}{\mathcal{N}}. \qquad (29)$$

Pero como $\mathcal{N}_r/\mathcal{N} \equiv P_r$ es la probabilidad de que se presente el valor $u_r$, la definición (29) se reduce simplemente a [14]

$$\boxed{\bar{u} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r u_r} \tag{30}$$

De modo semejante, si $f(u)$ es una función cualquiera de $u$, el *valor medio* (o *media del conjunto*) de $f$ se define por la expresión

$$\boxed{\bar{f}(u) \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r)} \tag{31}$$

Esta definición implica que los valores medios tienen algunas propiedades muy sencillas. Por ejemplo, si $f(u)$ y $g(u)$ son dos funciones de $u$,

$$\overline{f+g} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r[f(u_r) + g(u_r)] = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r) + \sum_{r=1}^{\alpha} P_r g(u_r)$$

o

$$\boxed{\overline{f+g} = \bar{f} + \bar{g}} \tag{32}$$

Este resultado muestra con mucha generalidad que el valor medio de una suma de términos es igual a la suma de los valores medio de estos términos. Así pues, las operaciones sucesivas de realizar una suma y tomar una media dan el mismo resultado sin importar el orden en que se llevan a cabo [15]. De modo semejante si $c$ es una constante

$$\overline{cf} = \sum_{r=1}^{\alpha} P_r[cf(u_r)] = c\sum_{r=1}^{\alpha} P_r f(u_r)$$

o

$$\boxed{\overline{cf} = c\bar{f}} \tag{33}$$

Así pues, las operaciones de multiplicar por una constante y tomar una media pueden llevarse a cabo en cualquier orden sin que influya sobre el resultado. Si $f = 1$, la relación (33) equivale a

[14] El valor medio $\bar{u}$ es dependiente del tiempo si el conjunto lo es, es decir, si alguna de las probabilidades $P_r$ depende del tiempo. Obsérvese también que el *valor medio* o *media del conjunto* $\bar{u}$ es una media calculada sobre todos los sistemas del conjunto en un instante particular. Ordinariamente es diferente de la media en el tiempo definida en (1.6) para un sistema aislado, excepto en el caso especial de conjuntos independientes del tiempo, en donde la media en el tiempo se toma en un intervalo de tiempo muy largo.

[15] En lenguaje matemático se diría que estas operaciones "conmutan".

la afirmación obvia de que el valor medio de una constante es simplemente igual a dicha constante.

**Ejemplo**

Considérese un sistema de 4 spines en el que $p = q = \frac{1}{2}$. El número de momentos que señalan hacia arriba puede ser $n = 0, 1, 2, 3, 4$. Estos números aparecen con probabilidades $P(n)$ que se deducen inmediatamente de (16) y que ya fueron calculadas con gran sencillez en (1.4*a*). Como se indicaba en la Fig. 2,6, estas probabilidades son, respectivamente,

$$P(n) = \tfrac{1}{16}, \tfrac{4}{16}, \tfrac{6}{16}, \tfrac{4}{16}, \tfrac{1}{16}$$

El número medio de momentos señalando hacia arriba es entonces

$$\begin{aligned}\bar{n} &= \sum_{n=0}^{4} P(n)n \\ &= (\tfrac{1}{16} \times 0) + (\tfrac{4}{16} \times 1) + (\tfrac{6}{16} \times 2) \\ &\quad + (\tfrac{4}{16} \times 3) + (\tfrac{1}{16} \times 4) \\ &= 2\end{aligned}$$

Obsérvese que este resultado es simplemente igual a $N_p = 4 \times \frac{1}{2}$. Como $p = q$, no hay ningún sentido preferido en el espacio. El número medio de momentos señalando hacia abajo debe, por tanto, ser igual al número medio de momentos señalando hacia arriba, es decir,

$$n' = \bar{n} = 2$$

Este resultado se sigue también de la relación (32), que nos permite escribir

$$\overline{n'} = \overline{N - n} = \bar{N} - \bar{n} = 4 - 2 = 2$$

Como no existe ningún sentido preferido en el espacio, el momento magnético medio debe ser nulo. Ciertamente se tiene.

$$\overline{m} = \overline{n - n'} = \bar{n} - \overline{n'} = 2 - 2 = 0$$

El valor de $\overline{m}$ podía haberse calculado también directamente, utilizando la probabilidad $P'(m)$ de que $m$ tome sus valores posibles $m = -4, -2, 0, 2, 4$. Así se tiene, por definición

$$\begin{aligned}\overline{m} &= \sum_{m} P'(m)m \\ &= [\tfrac{1}{16} \times (-4)] + [\tfrac{4}{16} \times (-2)] \\ &\quad + [\tfrac{6}{16} \times 0] + [\tfrac{4}{16} \times 2] + [\tfrac{1}{16} \times 4] \\ &= 0\end{aligned}$$

Con frecuencia es importante otra propiedad de los valores medios. Supongamos que nos estamos refiriendo a dos variables $u$ y $v$, que pueden tomar los valores

$$u_1, u_2, \ldots, u_\alpha$$
$$v_1, v_2, \ldots, v_\beta$$

respectivamente. Llamemos $P_r$ a la probabilidad de que $u$ tome el valor $u_r$ y $P_s$ a la de que $v$ adquiera el valor $v_s$. Si la probabilidad de que $u$ tome cualquiera de sus valores es independiente de los que adquiere $v$ (es decir, si las variables $u$ y $v$ son estadísticamente independientes), entonces la probabilidad compuesta $P_{rs}$ de que $u$ tome el valor $u_r$ y $v$ el valor $v_s$ es, según (5), simplemente igual a

$$P_{rs} = P_r P_s \tag{34}$$

Supongamos ahora que $f(u)$ es una función cualquiera de $u$, mientras que $g(v)$ es otra función cualquiera de $v$. Entonces el valor

medio del producto $fg$ viene, según la definición (31), dado con toda generalidad por

$$\overline{f(u)g(v)} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} \sum_{s=1}^{\beta} P_{rs} f(u_r) g(v_s) \tag{35}$$

en donde la suma se extiende a todos los valores posibles $u_r$ y $v_s$ de las variables. Si éstas son estadísticamente independientes de modo que (34) es válida, la ecuación (35) se reduce a

$$\begin{aligned} \overline{fg} &= \sum_r \sum_s P_r P_s f(u_r) g(v_s) \\ &= \sum_r \sum_s [P_r f(u_r)][P_s g(v_s)] \\ &= \left[\sum_r P_r f(u_r)\right]\left[\sum_s P_s g(v_s)\right] \end{aligned}$$

Pero el primero de los factores de la derecha es simplemente el valor medio de $f$, mientras que el segundo es el valor medio de $g$. Se llega, pues, al resultado de que

si $u$ y $v$ son estadísticamente independientes

$$\overline{fg} = \bar{f}\bar{g} \tag{36}$$

es decir, la media de un producto es entonces igual simplemente al producto de las medias.

**Dispersión**

Supongamos que una variable $u$ toma sus valores posibles $u_r$ con las probabilidades respectivas $P_r$. Algunas características generales de la distribución de probabilidad pueden obtenerse entonces mediante el empleo de ciertos parámetros de interés. Uno de ellos es simplemente el mismo valor medio de $u$, es decir, la magnitud $\bar{u}$ definida en (30). Este parámetro indica el valor central de $u$ alrededor del cual se distribuyen los diversos valores $u_r$. Puede ser conveniente entonces medir los valores posibles de $\bar{u}$ respecto a su valor medio escribiendo

$$\Delta u \equiv u - \bar{u} \tag{37}$$

en donde $\Delta u$ es la desviación de $u$ respecto al valor medio $\bar{u}$. Obsérvese que el valor medio de esta desviación se anula. Ciertamente,

utilizando la propiedad (32),

$$\overline{\Delta u} = \overline{(u - \bar{u})} = \bar{u} - \bar{u} = 0. \tag{38}$$

También es útil definir un parámetro que mida la amplitud con que se extienden todos los valores posibles de $u$ alrededor de su valor medio $\bar{u}$. El valor medio de $\Delta u$ no proporciona por sí mismo esta medida, puesto que $\Delta u$ es, en valor medio, tantas veces positivo como negativo de modo que su valor medio se anula de acuerdo con (38). Por otra parte, la cantidad $(\Delta u)^2$ no puede ser nunca negativa. Su valor medio, definido por

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r(\Delta u_r)^2 \equiv \sum_{r=1}^{\alpha} P_r(u_r - \bar{u})^2 \tag{39}$$

se denomina *dispersión* (o *varianza*) de $u$ y tampoco puede ser negativo, puesto que cada término de la suma (39) es no negativo.[16] Así pues,

$$\overline{(\Delta u)^2} \geq 0 \tag{40}$$

La dispersión sólo puede anularse si *todos* los valores de $u_r$ son iguales a $\bar{u}$; y aumenta progresivamente cuando estos valores tienen una apreciable probabilidad de presentarse lejos de $\bar{u}$. La dispersión, por lo tanto, proporciona una medida conveniente del orden de la repartición de los valores adquiridos por $u$.

La dispersión $\overline{(\Delta u)^2}$ es una magnitud que tiene las dimensiones del cuadro de $u$. Una medida lineal de la repartición de los valores posibles de $u$ viene dada por la raíz cuadrada de la dispersión, es decir, por la magnitud

$$\boxed{\underset{\sim}{\Delta} u \equiv [\overline{(\Delta u)^2}]^{1/2}} \tag{41}$$

que tiene las mismas dimensiones que $u$ y que se denomina *desviación standard* de $u$. La definición (39) muestra que incluso unos pocos valores de $u$ que aparezcan con una probabilidad apreciable alejados de $\bar{u}$ tendrán una contribución importante en $\underset{\sim}{\Delta} u$. La mayoría de los valores de $u$ deben presentarse por tanto dentro de un intervalo del orden de $\underset{\sim}{\Delta} u$ alrededor de su valor medio $\bar{u}$.

---

[16] Obsérvese que $\overline{(\Delta u)^2}$ es diferente de $(\overline{\Delta u})^2$, es decir, hay una gran diferencia en elevar al cuadrado primero y luego tomar la media y realizar las operaciones en orden inverso.

**Ejemplo**

Volvamos al ejemplo anterior de cuatro spines cuando $p = q = \frac{1}{2}$. Como $\bar{n} = 2$, la dispersión de $n$ es, por definición

$$\overline{(\Delta n)^2} \equiv \sum_n P(n)(n-2)^2$$
$$= [\tfrac{1}{16} \times (-2)^2] + [\tfrac{4}{16} \times (-1)^2] + [\tfrac{6}{16} \times (0)^2] + [\tfrac{4}{16} \times (1)^2] + [\tfrac{1}{16} \times (2)^2]$$
$$= 1$$

De aquí que la desviación standard de $n$ sea

$$\underline{\Delta} n = \sqrt{1} = 1$$

Análogamente se puede calcular la dispersión del momento magnético. Como $\overline{m} = 0$, se tiene por definición de modo que

$$\overline{(\Delta m)^2} \equiv \sum_m P'(m)(m-0)^2$$
$$= [\tfrac{1}{16} \times (-4)^2] + [\tfrac{4}{16} \times (-2)^2] + [\tfrac{6}{16} \times (0)^2] + [\tfrac{4}{16} \times (2)^2] + [\tfrac{1}{16} \times (4)^2] = 4$$

de modo que

$$\underline{\Delta} m = \sqrt{4} = 2$$

Comprobemos que los resultados anteriores concuerdan. Como $\overline{m} = 0$, mientras que $\bar{n} = \bar{n}' = 2$, se tiene para todos los valores de $m$ o $n$

$$\Delta m = m = n - n' = n - (4 - n)$$
$$= 2n - 4 = 2(n-2)$$

o bien $\Delta m = 2(n - \bar{n}) = 2\,\Delta n$

De aquí que $\overline{(\Delta m)^2} = 4\overline{(\Delta n)^2}$

De acuerdo con lo que hemos encontrado mediante el cálculo explícito.

Un conocimiento de las probabilidades $P_r$ para todos los valores $u_r$ da una información estadística completa sobre la distribución de los valores de $u$ en el conjunto. Por otra parte, el conocimiento de algunos valores medios como $\bar{u}$ y $\overline{(\Delta u)^2}$ proporciona sólo una información parcial de las características de esta distribución y no es suficiente para determinar las probabilidades $P_r$ sin ambigüedad. Estos valores medios, sin embargo, pueden calcularse a veces con gran sencillez sin un conocimiento explícito de las probabilidades, incluso en los casos en que el cálculo real de estas probabilidades, sería una tarea difícil. Aclararemos estos detalles en la sección siguiente.

## 2.5 *Cálculo de los valores medios para un sistema de spines*

Consideremos un gas ideal de $N$ spines $\frac{1}{2}$. El hecho de que estos spines sean estadísticamente independientes nos permite calcular diversos valores medios en condiciones muy generales de un modo sencillo. El cálculo puede llevarse a cabo sin necesidad de evaluar ninguna probabilidad como la $P(n)$ obtenida en (14).

Empecemos entonces nuestra investigación por una magnitud físicamente interesante de este sistema de spines, su momento magnético total $M$ en el sentido hacia arriba. Llamemos $\mu_i$ al componente hacia arriba del spin $i$. El momento magnético total $M$ es

entonces simplemente igual a la suma de los momentos magnéticos de todos los spines de modo que

$$M = \mu_1 + \mu_2 + \cdots + \mu_N$$

o, más abreviadamente,

$$M = \sum_{i=1}^{N} \mu_i \tag{42}$$

Deseamos calcular el valor medio y la dispersión de este momento magnético total.

Para calcular el valor medio de $M$, necesitamos únicamente tomar los valores medios de ambos miembros de (42). La propiedad general del promedio (32), que nos permite intercambiar el orden de promediar y sumar, nos conduce inmediatamente al resultado

$$\bar{M} = \overline{\sum_{i=1}^{N} \mu_i} = \sum_{i=1}^{N} \bar{\mu}_i \tag{43}$$

Pero la probabilidad de que cualquier momento magnético tenga una orientación dada (hacia arriba o hacia abajo) es la misma para cada momento; de aquí que el momento magnético medio sea el mismo para cada spin (es decir, $\bar{\mu}_1 = \bar{\mu}_2 = \ldots = \bar{\mu}_N$) y puede llamarse sencillamente $\bar{\mu}$. La suma de (43) se compone por tanto, de $N$ términos iguales, de modo que (43) se reduce simplemente a

$$\boxed{\bar{M} = N\bar{\mu}} \tag{44}$$

Este resultado es casi evidente por sí mismo; afirma simplemente que el momento magnético total medio de $N$ spines es $N$ veces mayor que el momento medio de un spin.

Calculemos ahora la dispersión de $M$, es decir, la magnitud $\overline{(\Delta M)^2}$ en donde

$$\Delta M \equiv M - \bar{M} \tag{45}$$

Restando (43) de (42) se tiene

$$M - \bar{M} = \sum_{i=1}^{N} (\mu_i - \bar{\mu})$$

o bien

$$\Delta M = \sum_{i=1}^{N} \Delta\mu_i \tag{46}$$

en donde

$$\Delta\mu_i \equiv \mu_i - \bar{\mu} \tag{47}$$

Para hallar $(\Delta M)^2$ necesitamos únicamente multiplicar (46) por sí mismo. Así pues,

$$\begin{aligned}(\Delta M)^2 &= (\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \cdots + \Delta\mu_N)\ (\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2 + \cdots + \Delta\mu_N) \\ &= [(\Delta\mu_1)^2 + (\Delta\mu_2)^2 + (\Delta\mu_3)^2 + \cdots + (\Delta\mu_N)^2] \\ &\quad + [\Delta\mu_1\,\Delta\mu_2 + \Delta\mu_1\,\Delta\mu_3 + \cdots + \Delta\mu_1\,\Delta\mu_N \\ &\qquad + \Delta\mu_2\,\Delta\mu_1 + \Delta\mu_2\,\Delta\mu_3 + \cdots + \Delta\mu_N\,\Delta\mu_{N-1}]\end{aligned}$$

o bien

$$(\Delta M)^2 = \sum_{i=1}^{N} (\Delta\mu_i)^2 + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{N} \sum_{j=1}^{N} (\Delta\mu_i)(\Delta\mu_j) \tag{48}$$

El primer término del segundo miembro, representa todos los términos al cuadrado que surgen de los términos de la suma (46) que se multiplican por sí mismos; el segundo término representa todos los términos cruzados que surgen al multiplicar los términos *diferentes* de la suma (46). Tomando el valor medio de (48) y usando de nuevo la propiedad (32) que nos permite intercambiar el orden de sumar y promediar resulta:

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{(\Delta\mu_i)^2} + \sum_{\substack{i=1 \\ i\neq j}}^{N} \sum_{j=1}^{N} \overline{(\Delta\mu_i)(\Delta\mu_j)} \tag{49}$$

Todos los productos de la segunda suma, en que $i \neq j$, se refieren a spines diferentes. Pero como éstos son estadísticamente independientes, la propiedad (36) implica que el valor medio de cada producto es simplemente igual al producto de los valores medios de sus factores. Así pues,

para $i \neq j$

$$\overline{(\Delta\mu_i)(\Delta\mu_j)} = (\overline{\Delta\mu_i})(\overline{\Delta\mu_j}) = 0 \tag{50}$$

puesto que,

$$\overline{\Delta\mu_i} = \overline{\mu_i} - \overline{\mu} = 0$$

En resumen, cada término cruzado de (49) se anula al promediar, ya que es negativo o positivo con la misma frecuencia. De aquí que (50) se reduzca simplemente a una suma de términos al cuadrado (ninguno de los cuales puede ser negativo):

$$\overline{(\Delta M)^2} = \sum_{i=1}^{N} \overline{(\Delta\mu_i)^2} \tag{51}$$

El razonamiento se hace ahora idéntico al que seguía a la ecuación (43). La probabilidad de que cualquier momento tenga una orientación dada cualquiera, es la misma para cada momento; de

aquí que la dispersión $\overline{(\Delta\mu_i)^2}$ es la misma para cada spin [es decir, $\overline{(\Delta\mu_1)^2} = \overline{(\Delta\mu_2)^2} = \ldots = \overline{(\Delta\mu_N)^2}$] y puede representarse simplemente por $\overline{(\Delta\mu)^2}$. La suma en (51) se compone, pues, de $N$ términos iguales y se reduce simplemente a

$$\boxed{\overline{(\Delta M)^2} = N\overline{(\Delta\mu)^2}} \tag{52}$$

Esta relación afirma que la dispersión del momento magnético total es sencillamente $N$ veces mayor que la dispersión del momento magnético de un spin individual. En correspondencia, (52) implica también que

$$\boxed{\underset{\sim}{\Delta}M = \sqrt{N}\,\underset{\sim}{\Delta}\mu} \tag{53}$$

en donde $\underset{\sim}{\Delta}M \equiv [\overline{(\Delta M)^2}]^{1/2}$ y $\underset{\sim}{\Delta}\mu \equiv [\overline{(\Delta\mu)^2}]^{1/2}$

son, de acuerdo con la definición general (41), las desviaciones standard del momento magnético total y del momento magnético por spin, respectivamente.

Las relaciones (44) y (53) muestran explícitamente cómo dependen $\overline{M}$ y $\underset{\sim}{\Delta}M$ del número total $N$ de spines del sistema. Cuando $\bar{\mu} \neq 0$, el momento magnético total $\overline{M}$ aumenta proporcionalmente a $N$. La desviación standard $\underset{\sim}{\Delta}M$ (que mide la anchura de la distribución de valores de $M$ alrededor de su valor medio $\overline{M}$) aumenta también cuando $N$ crece, pero sólo proporcionalmente a $N^{1/2}$. De aquí que la magnitud *relativa* de $\underset{\sim}{\Delta}M$ comparada con $\overline{M}$ decrece proporcionalmente a $N^{-1/2}$; realmente (44) y (53) implican que

$$\text{para } \bar{\mu} \neq 0 \qquad \frac{\underset{\sim}{\Delta}M}{\overline{M}} = \frac{1}{\sqrt{N}}\left(\frac{\underset{\sim}{\Delta}\mu}{\bar{\mu}}\right) \tag{54}$$

La figura 2.8 muestra esta tendencia característica.

Obsérvese que los resultados (44) y (53) son muy generales. Dependen únicamente de la relación aditiva (43) y del hecho de que los spines sean estadísticamente independientes. Todas nuestras consideraciones permanecerían, pues, igualmente válidas aunque los componentes de $\mu_i$ de cada momento magnético pudieran adquirir muchos valores posibles. (Este sería el caso si el spin de cada partícula fuera mayor de $\frac{1}{2}$, de modo que pudiera presentar más de dos orientaciones posibles en el espacio.)

**Sistema de partículas con spin 1/2**

Los resultados anteriores se aplican fácilmente al caso especial corriente en que cada partícula tiene spin $\frac{1}{2}$. Como es normal, su-

pongamos que sus momentos magnéticos tienen entonces la probabilidad $p$ de señalar hacia arriba de modo que $\mu_i = \mu_0$ y la probabilidad $q = 1 - p$ de señalar hacia abajo, de modo que $\mu_i = -\mu_0$. Su momento medio en sentido hacia arriba es, pues,

$$\bar{\mu} \equiv p\mu_0 + q(-\mu_0) = (p - q)\mu_0 = (2p - 1)\mu_0 \tag{55}$$

Como comprobación notemos que, en el caso simétrico en que $p = q$, $\bar{\mu} = 0$, como era de esperar.

La dispersión del momento magnético de un spin viene dada por

$$\overline{(\Delta\mu)^2} \equiv \overline{(\mu - \bar{\mu})^2} \equiv p(\mu_0 - \bar{\mu})^2 + q(-\mu_0 - \bar{\mu})^2 \tag{56}$$

Pero $$\mu_0 - \bar{\mu} = \mu_0 - (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0(1 - p) = 2\mu_0 q$$

y $$\mu_0 + \bar{\mu} = \mu_0 + (2p - 1)\mu_0 = 2\mu_0 p$$

Así pues, (56) se reduce a

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = p(2\mu_0 q)^2 + q(2\mu_0 p)^2 = 4\mu_0^2 pq(q + p)$$

o bien $$\overline{(\Delta\mu)^2} = 4pq\mu_0^2 \tag{57}$$

puesto que $p + q = 1$.

Las relaciones (44) y (52) llevan, por tanto, a los resultados

$$\boxed{\bar{M} = N(p - q)\mu_0} \tag{58}$$

y

$$\boxed{\overline{(\Delta M)^2} = 4Npq\,\mu_0^2} \tag{59}$$

La desviación standard de $M$ es, por consiguiente,

$$\boxed{\Delta M = 2\sqrt{Npq}\,\mu_0} \tag{60}$$

Si escribimos $M = m\mu_0$, de modo que el número entero $m = M/\mu_0$ exprese el momento magnético total en unidades de $\mu_0$, los resultados (58) a (60) pueden expresarse también en la forma

$$\bar{m} = N(p - q) = N(2p - 1) \tag{61}$$

$$\overline{(\Delta m)^2} = 4Npq \tag{62}$$

$$\Delta m = 2\sqrt{Npq} \tag{63}$$

Estas relaciones contienen una cantidad apreciable de información sobre la distribución de los valores posibles de $M$ o $m$ en el conjunto de sistemas de spines. Así sabemos que únicamente se presentan con probabilidad apreciable aquellos valores de $m$ que

caen cerca de $\overline{m}$ y no difieren de éste en una cantidad mucho mayor que $\Delta m$. La fig. 2.8 nos proporciona una muestra específica.

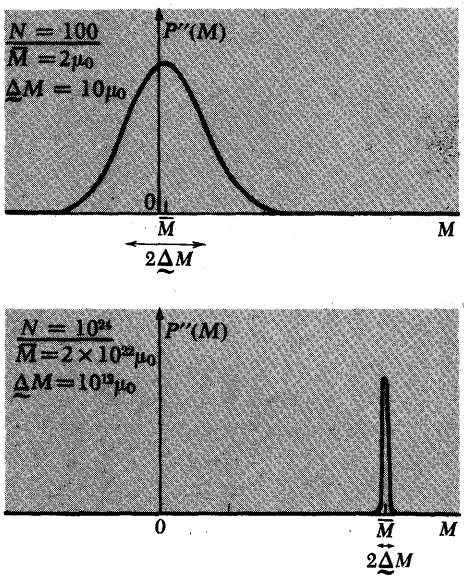



*Fig. 2.9* Probabilidad $P''(M)$ de que el momento magnético total de un sistema de spines tenga un valor $M$ cuando $N = 100$ y cuando $N = 10^{24}$. El campo magnético es tal que $p = 0{,}51$ y $q = 0{,}49$. Los gráficos indican la curva envolvente de los valores posibles de $P''(M)$, pero no se han dibujado a la misma escala.

**Ejemplo**

Supóngase que, en presencia de cierto campo magnético aplicado **B**, el momento magnético de cada spin tiene una probabilidad $p = 0{,}51$ de orientarse paralelamente a **B**. y una probabilidad de $q = 1 - p = 0{,}49$ de orientarse antiparalelamente a **B**. El momento magnético total medio de un sistema de $N$ spines es entonces,

$$\overline{M} = 0{,}02N\mu_0$$

La desviación estandard de su momento magnético total viene dado por (60), de modo que

$$\Delta M = 2\sqrt{Npq}\,\mu_0 \approx \sqrt{N}\mu_0$$

de aquí que $$\frac{\Delta M}{\overline{M}} \approx \frac{\sqrt{N}\mu_0}{0{,}02N\mu_0} = \frac{50}{\sqrt{N}}$$

Consideremos primero un caso en el que el número total de spines es relativamente pequeño. Por ejemplo, supongamos que $N = 100$. Entonces

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{100}} = 5$$

de modo que $\Delta M > \overline{M}$. Los posibles valores de $M$ están entonces muy esparcidos. Realmente, es muy probable que existan valores de $M$ que difieran ampliamente de $\overline{M}$ e incluso sean de signo contrario (Véase Figura 2.9).

Por otra parte, consideremos el caso de un sistema macroscópico de spines en el que $N$ es del orden del número de Avogadro, o sea, $N = 10^{24}$. Entonces

$$\frac{\Delta M}{\overline{M}} \approx \frac{50}{\sqrt{10^{24}}} = 5 \times 10^{-11}$$

de modo que $\Delta M \ll \overline{M}$. Los valores posibles de $M$ están entonces muy poco esparcidos relativamente alrededor de su valor medio. Si pretendemos medir el momento magnético total del sistema, mediremos casi siempre un valor muy próximo a $\overline{M}$. Realmente, a menos que nuestro método de medición sea suficientemente preciso para detectar diferencias de momentos magnéticos menores de una parte de $10^{10}$, siempre mediríamos virtualmente un momento magnético igual a $\overline{M}$ sin advertir la existencia de fluctuaciones alrededor de este valor. Este ejemplo demuestra concretamente la conclusión general de que la magnitud *relativa* de las fluctuaciones tienden a ser muy pequeñas en un sistema macroscópico compuesto por muchísimas partículas.

**Distribución de moléculas en un gas ideal**

Consideremos un gas ideal de $N$ moléculas contenidas en una caja de volumen $V_0$. Estamos interesados en investigar el número $n$ de moléculas que se hallan dentro de un subvolumen especificado $V$ de esta caja (véase Fig. 2.10). Si el gas está en equilibrio, la probabilidad $p$ de hallar una molécula en este volumen $V$ es simplemente igual a

$$p = \frac{V}{V_0} \tag{64}$$

como se mencionó previamente en (28)

Es muy fácil de calcular el valor medio de $n$ y su dispersión. Hemos señalado ya al final de la Sección 2.3 que el problema del gas ideal es análogo al del sistema de spines. (Ambos problemas son del tipo que conduce a una distribución binómica.) De aquí que podamos aplicar inmediatamente los resultados (61) y (62) para hallar la información deseada sobre $n$. Llamaremos $n'$ al número de moléculas en el volumen restante $V_0 - V$ de la caja y sea $m \equiv n - n'$.

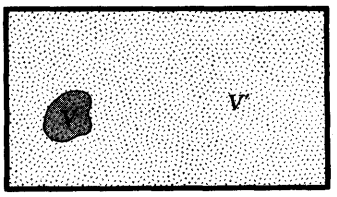



***Fig. 2.10*** Una caja de volumen $V_0$ contiene $N$ moléculas de un gas ideal. En un instante dado cualquiera se encuentran situados cierto número de moléculas $n$ en el subvolumen $V$, mientras que el número restante $n' = N - n$ está situado en el resto del volumen $V' = V_0 - V$.

Como se vio en (25), se tiene

$$n = \tfrac{1}{2}(N + m) \tag{65}$$

Utilizando el resultado (61) para $\overline{m}$, obtendremos entonces

$$\bar{n} = \tfrac{1}{2}(N + \overline{m}) = \tfrac{1}{2}N(1 + p - q)$$

o bien

$$\boxed{\bar{n} = Np} \tag{66}$$

puesto que, $q = 1 - p$. Además, a partir de (65) se obtiene la relación

$$\Delta n \equiv n - \bar{n} = \tfrac{1}{2}(N + m) - \tfrac{1}{2}(N + \overline{m}) = \tfrac{1}{2}[m - \overline{m}]$$

o bien

$$\Delta n = \tfrac{1}{2}\,\Delta m$$

De aquí que

$$\overline{(\Delta n)^2} = \tfrac{1}{4}\overline{(\Delta m)^2}$$

y (62) implica que[17]

$$\boxed{\overline{(\Delta n)^2} = Npq} \tag{67}$$

La desviación standard de $n$ es entonces

$$\boxed{\underset{\sim}{\Delta} n = \sqrt{Npq}} \tag{68}$$

de modo que

$$\frac{\underset{\sim}{\Delta} n}{\bar{n}} = \frac{\sqrt{Npq}}{Np} = \left(\frac{q}{p}\right)^{1/2} \frac{1}{\sqrt{N}} \tag{69}$$

Estas relaciones muestran nuevamente que la desviación standard $\underset{\sim}{\Delta} n$ aumenta proporcionalmente a $N^{1/2}$. En correspondencia, el valor relativo $\underset{\sim}{\Delta} n/\bar{n}$ de la desviación standard *de*crece proporcionalmente a $N^{-1/2}$ y así resulta ser muy pequeña cuando $N$ es grande. Estas consecuencias se comprenden bien en el caso especial del Capítulo 1 en donde considerábamos el número $n$ de moléculas contenidas en una mitad de una caja. En este caso (64) implica que

[17] Las relaciones (66) y (67) podrían deducirse también directamente por los métodos de esta sección sin utilizar los resultados correspondientes de la magnitud $m$ (véase el prob. 2.14).

$p = q = \frac{1}{2}$, de modo que (66) se reduce al resultado evidente

$$\bar{n} = \tfrac{1}{2}N$$

mientras que

$$\frac{\underset{\sim}{\Delta} n}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Estas relaciones sitúan el estudio de las fluctuaciones de la Sección 1.1 sobre una base cuantitativa. El hecho de que el valor absoluto de las fluctuaciones (medidas por $\underset{\sim}{\Delta} n$) aumenta cuando crece $N$ mientras que el valor relativo de las fluctuaciones (medidas por $\underset{\sim}{\Delta} n/n$) disminuye al crecer $N$ se muestra explícitamente por los gráficos de las Figs. 1.5 y 1.6 para $N = 4$ y $N = 40$. Cuando la caja contiene alrededor de un mol de gas, $N$ es del orden del número de Avogadro, de modo que $N \sim 10^{24}$. En este caso el valor relativo de las fluctuaciones $\underset{\sim}{\Delta} n/\bar{n} \sim 10^{-12}$ resulta tan pequeño que será despreciable casi siempre.

### 2.6 *Distribuciones continuas de probabilidad*

Consideremos un sistema ideal de spines compuesto por un gran número $N$ de spines $\frac{1}{2}$. Existen muchos valores posibles del momento magnético total del sistema. Realmente, según (22) y (24)

$$M = m\mu_0 = (2n - N)\mu_0 \tag{70}$$

de modo que $M$ puede adquirir cualquiera de los $(N + 1)$ valores posibles

$$M = -N\mu_0,\ -(N-2)\mu_0,\ -(N-4)\mu_0, \ldots, (N-2)\mu_0,\ N\mu_0 \tag{71}$$

La probabilidad $P''(M)$ de que el momento magnético total adquiera un valor particular $M$ es igual a la probabilidad de que se presente el valor correspondiente de $m$ o $n$, es decir, a $P'(m)$ dado por (26) o $P(n)$ dado por (14).

Así pues

$$P''(M) = P'(m) = P(n) \tag{72}$$

en donde

$$m = \frac{M}{\mu_0} \qquad \text{y} \qquad n = \tfrac{1}{2}(N + m)$$

Excepto en los casos en que $M$ es cercano a sus valores extremos posibles $\pm N\mu_0$ [ en donde $P''(M)$ es extraordinariamente pequeño], la probabilidad $P''(M)$ no varía apreciablemente al pasar de un posible valor de $M$ al adyacente; es decir, $|P''(M + 2\mu_0) - P''(M)| \ll P''(M)$. La envolvente de los valores posibles de $P''(M)$ forma entonces una curva suave, como se indica en la Fig. 2.11. Así pues, es posible considerar a $P''(M)$ como una función que varía sua-

vemente con la variable continua $M$, aunque únicamente tengan interés los valores discretos (71) de $M$.

Supóngase que $\mu_0$ es despreciablemente pequeño comparado con el menor momento magnético de interés en cualquier medición macroscópica. El hecho de que $M$ sólo pueda adquirir valores discretos separados por $2\mu_0$ es entonces inobservable dentro de la precisión de las observaciones realizadas. Así pues, $M$ puede considerarse ciertamente como una variable continua. Además, se puede hablar con pleno significado de $dM$ como un "infinitésimo macroscópico", es decir, una magnitud que es *macro*scópicamente muy pequeña aunque sea *micro*scópicamente grande. (En otras palabras, se supone que $dM$ es despreciablemente pequeño comparado con el menor momento magnético de interés en un estudio macroscópico, aunque sea mucho mayor $\mu_0$)[18]. Resulta interesante entonces la siguiente cuestión: ¿Cuál es la probabilidad de que el momento magnético total del sistema esté incluido dentro de un pequeño intervalo entre $M$ y $M + dM$? El valor de esta probabilidad depende evidentemente del intervalo $dM$ y debe tender a anularse cuando $dM$ se hace despreciablemente pequeño. Se espera, por tanto, que esta probabilidad sea simplemente proporcional a $dM$ de modo que pueda escribirse en la forma:

$$\left[\begin{array}{l}\text{Probabilidad de que el momento magnético total está comprendido entre } M \text{ y } M + dM.\end{array}\right] = \mathcal{P}(M)\, dM \qquad (73)$$

en donde $\mathcal{P}(M)$ es independiente del valor de $dM$ [19]. La magnitud $\mathcal{P}(M)$ se denomina *densidad de probabilidad*; nos da una probabilidad real cuando se multiplica por el intervalo infinitesimal $dM$.

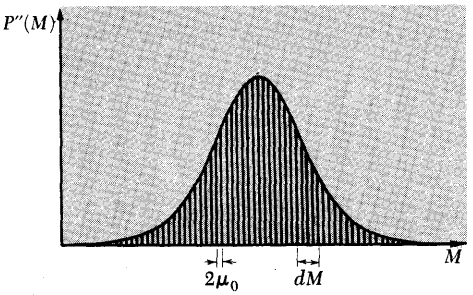



***Fig. 2.11*** La probabilidad $P''(M)$ de que el momento magnético total de un sistema de spines tenga un valor $M$ en el caso en que el número de spines $N$ es grande y el momento magnético de un spin $\mu_0$ es pequeño.

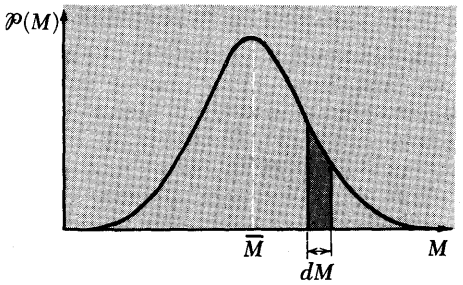



***Fig. 2.12*** La distribución de probabilidades de la Fig. 2.11 se muestra aquí expresada en función de la densidad de probabilidad $\mathcal{P}(M)$. $\mathcal{P}(M)\, dM$ [que es igual al área contenida bajo la curva en el intervalo pequeño entre $M$ y $M + dM$] es la probabilidad de que el momento magnético caiga dentro del intervalo mencionado.

[18] Es interesante señalar que muchos de los infinitésimos utilizados en física son infinitésimos macroscópicos. Por ejemplo, en el estudio de la electricidad, se suele hablar de la carga $Q$ que posee un cuerpo y de su incremento de carga $dQ$. Esta descripción diferencial es válida si se entiende que $dQ$ ha de ser mucho mayor que la carga electrónica discreta $e$, aunque se suponga que es despreciablemente pequeño comparado con la carga $Q$ misma.

[19] Como la probabilidad es una cierta función suave de $dM$, deberá poder expresarse cerca de cualquier valor de $M$ como una serie de Taylor en potencias de $dM$ cuando $dM$ es pequeño. Así debe ser de la forma

$$\text{Probabilidad} = a_0 + a_1\, dM + a_2(dM)_2 + \ldots$$

en donde los coeficientes $a_0$, $a_1$, ... dependen de $M$. Aquí $a_0 = 0$, puesto que la probabilidad debe tender hacia cero cuando $dM$ se hace muy pequeño; además los términos en que aparecen potencias superiores a $dM$, son despreciablemente pequeños comparados con el término principal que es proporcional a $dM$. De aquí se obtiene el resultado (73).

La probabilidad (73) se expresa explícitamente con facilidad en función de la probabilidad $P''(M)$ de que el momento magnético total adquiera el valor discreto particular $M$. Como (71) muestra que los valores posibles de $M$ están separados por cantidades $2\mu_0$ y como $dM \gg 2\mu_0$, el intervalo entre $M$ y $M + dM$ contiene $dM/(2\mu_0)$ valores posibles de $M$. Todos ellos se presentan con casi la misma probabilidad $P''(M)$ puesto que ésta varía muy lentamente en el pequeño intervalo en cuestión. De aquí que la probabilidad de que el momento total esté en el intervalo entre $M$ y $M + dM$, se obtiene simplemente sumando $P''(M)$ respecto a todos los valores de $M$ comprendidos en este intervalo, es decir, multiplicando el valor casi constante $P''(M)$ por $dM/(2\mu_0)$. Esta probabilidad es, pues, adecuadamente proporcional a $dM$ y viene explícitamente dada por

$$\mathcal{P}(M)\, dM = P''(M)\frac{dM}{2\mu_0} \tag{74}$$

En la práctica, el cálculo real de $P''(M)$ puede ser laborioso si $M/\mu_0$ es grande puesto que la distribución binómica (14) exige entonces el cálculo de factoriales grandes. Sin embargo, pueden soslayarse estas dificultades utilizando la aproximación gaussiana del Apéndice A.1.

Existen muchos problemas en los que una variable de interés, llamémosla $u$, es intrínsecamente continua. Por ejemplo, $u$ puede designar el ángulo entre algún vector en un plano y una dirección fija; este ángulo puede tomar entonces cualquier valor en el dominio entre 0 y $2\pi$. En el caso general $u$ puede adquirir cualquier valor en el dominio $a_1 \leq u \leq a_2$. (Este dominio puede ser de extensión infinita, es decir, $a_1 \to -\infty$ o $a_2 \to \infty$ o ambos.) Pueden llegarse a conclusiones sobre la probabilidad de esta variable de una manera completamente análoga a la estudiada en el caso de $M$. Así pues, podemos enfocar nuestra atención sobre un intervalo infinitesimal entre $u$ y $u + du$ y considerar la probabilidad de que la variable esté en dicho intervalo. Cuando $du$ es suficientemente pequeño, esta probabilidad debe ser nuevamente proporcional a $du$, de modo que puede escribirse en la forma $\mathcal{P}(u)\, du$ en donde la magnitud $\mathcal{P}(u)$ es una *densidad de probabilidad* independiente del tamaño de $du$.

Las consideraciones sobre probabilidades en que interviene una variable continua $u$ pueden reducirse fácilmente al caso más sencillo en que los valores posibles de las variables son discretos y

pueden por tanto, contarse. Es necesario únicamente subdividir el dominio de los posibles valores de $u$ en intervalos iguales arbitrariamente pequeños de tamaño fijo $\delta u$. Cada uno de estos intervalos puede entonces designarse por $u_r$ y la probabilidad de que $u$ esté comprendida en este intervalo por $P_r$ o $P(u)$. Este procedimiento nos permite tratar con un conjunto enumerable de valores de la variable $u$, cada uno de los cuales corresponde a uno de los intervalos infinitesimales $r = 1, 2, 3, \ldots$ También resulta evidente que las relaciones en que intervienen probabilidades de variables discretas permanecen igualmente válidas para las probabilidades de variables continuas. Por ejemplo, las propiedades sencillas (32) y (33) de los valores medios son también aplicables si $u$ es una varia ble continua.

Obsérvese que las sumas que intervienen al calcular las condiciones de normalización o los valores medios pueden expresarse como integrales si la variable es continua. Por ejemplo, la condición de normalización afirma que la suma de las probabilidades extendida a todos los valores posibles de la variable debe ser igual a la unidad; en símbolos

$$\sum_r P(u_r) = 1 \tag{75}$$

Sin embargo, si la variable es continua, se puede sumar primero en todos los intervalos discretos $r$ para los que $u_r$ está comprendida en el intervalo entre $u$ y $u + du$; esto nos da la probabilidad $\mathcal{P}(u)\,du$ de que la variable caiga en este intervalo [20]. Se puede completar entonces la suma (75) sumando (es decir, integrando) todos los posibles intervalos $du$. Así pues, (75) es equivalente a

$$\int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u)\,du = 1 \tag{76}$$

que expresa la condición de normalización en función de la densidad de probabilidad $\mathcal{P}(u)$. Análogamente, la definición general (31) del valor medio de una función $f(u)$ de variables discretas viene dada por

$$\overline{f(u)} \equiv \sum_r P(u_r) f(u_r) \tag{77}$$

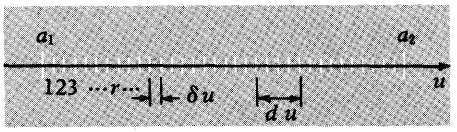



***Fig. 2.13*** Subdivisión del dominio de una variable continua $u$ en un número que se puede contar de intervalos infinitesimales iguales de tamaño fijo $\delta u$. Cada intervalo de éstos se marca con un índice $r$ que puede adquirir los valores 1, 2, 3, 4 ... Se muestra también el tamaño de un intervalo macroscópico infinitesimal $du$.

[20] Aquí ha de entenderse que el intervalo $du$ es grande comparado con el intervalo arbitrariamente pequeño $\delta u$ (de modo que $du \gg \delta u$), pero que es suficientemente pequeño de modo que $P(u_r)$ no varía apreciablemente dentro del intervalo $du$.

En una descripción continua se pueden nuevamente sumar en primer lugar todos los intervalos $r$ en los que $u_r$ está en el intervalo entre $u$ y $u + du$; esto contribuye a la suma en una cantidad $\mathcal{P}(u)\,du\,f(u)$. Se puede entonces completar la misma suma integrando todos los intervalos posibles $du$. De aquí que (77) sea equivalente a la relación [21]

$$\overline{f(u)} = \int_{a_1}^{a_2} \mathcal{P}(u) f(u)\, du \tag{78}$$

**Generalización en el caso de varias variables**

La generalización de las notas anteriores en el caso de más de una variable es inmediata. Supóngase, por ejemplo, que se está tratando con dos variables continuas $u$ y $v$. Entonces la probabilidad compuesta de que la variable $u$ esté en el intervalo pequeño entre $u$ y $u + du$ y que la variable $v$ esté en el intervalo pequeño entre $v$ y $v + dv$ es proporcional a la vez a $du$ y $dv$ y puede escribirse en la forma $\mathcal{P}(u,v)\,du\,dv$, en donde $\mathcal{P}(u,v)$ es la densidad de probabilidad independiente del tamaño de $du$ y $dv$. Si se desea, la situación puede reducirse de nuevo a un caso de probabilidades discretas subdividiendo la variable $u$ en intervalos fijos muy pequeños $\delta u$, cada uno de los cuales pueden señalarse mediante algún índice $r$ y subdividiendo las variables $v$ en intervalos fijos muy pequeños $\delta v$, cada uno de los cuales puede especificarse con algún otro índice $s$. En estos términos, la situación puede describirse entonces especificando la probabilidad $P_{rs}$ de que las variables tengan valores comprendidos en una celdilla especificada con el par de índices $r$ y $s$.

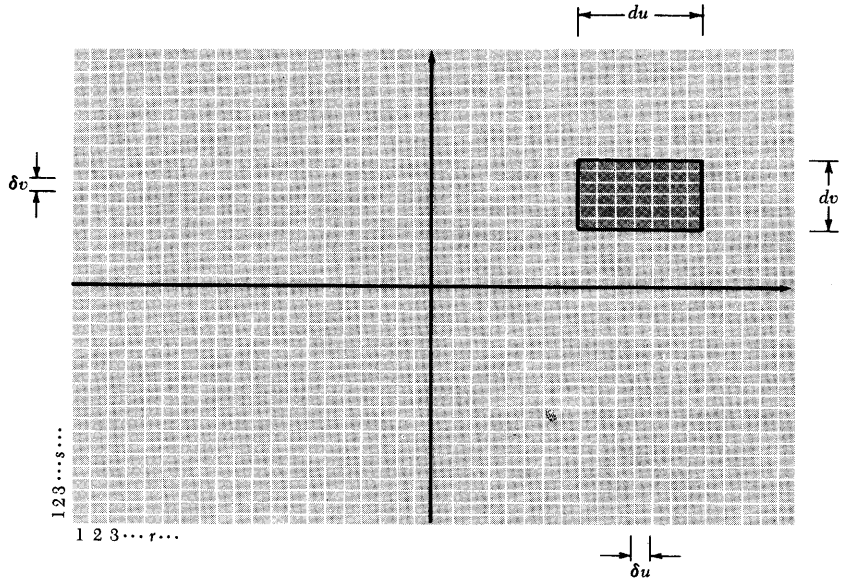



***Fig. 2.14*** Subdivisión de las variables continuas $u$ y $v$ en intervalos pequeños iguales de magnitud $\delta u$ y $\delta v$ señalados con las letras $r$ y $s$, respectivamente. El plano $u\,v$ está así subdividido en pequeñas celdas, que están marcadas con el par de índices $r$ y $s$.

[21] Obsérvese que la *densidad de probabilidad* $\mathcal{P}(u)$ puede llegar a ser infinita para ciertos valores de $u$. Esto no supone ninguna dificultad, en tanto que cualquier integral $\int_{c_2}^{c_1} \mathcal{P}(u)\,du$ (que da la probabilidad de que el valor $u$ esté en un intervalo arbitrario entre $c_1$ y $c_2$) permanezca finita.

## *Resumen de definiciones*

**Conjunto estadístico** Conjunto compuesto por un número muy grande de sistemas mutuamente no interactivos que satisfacen las mismas condiciones que el sistema particular en consideración.

**Conjunto independiente del tiempo** Conjunto en el que el número de sistemas que presentan una propiedad particular cualquiera no varía con el tiempo.

**Suceso.** Resultado de un experimento u observación.

**Probabilidad** La probabilidad $P_r$ de que se verifique un suceso $r$ en un sistema se define respecto a un conjunto estadístico de $\mathcal{N}$ de dichos sistemas. Si $\mathcal{N}_r$ sistemas del conjunto presentan el suceso $r$, entonces

$$P_r \equiv \frac{\mathcal{N}_r}{\mathcal{N}} \text{ (en donde } \mathcal{N} \to \infty)$$

**Independencia estadística** Dos sucesos son estadísticamente independientes si la pesencia de uno de ellos no depende de la presencia o ausencia del otro.

**Valor medio (o media del conjunto)** El valor medio de $u$ se designa por $\bar{u}$ y se define como

$$\bar{u} \equiv \sum_r P_r u_r$$

en donde la suma se extiende a todos los valores posibles $u_r$ de la variable $u$ y en donde $P_r$ designa la probabilidad de que se presente el valor particular $u_r$.

**Dispersión o varianza** La dispersión de $u$ se define como

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \sum_r P_r (u_r - \bar{u})^2$$

**Desviación standard** La desviación standard de $u$ se define como

$$\underline{\Delta} u \equiv [\overline{(\Delta u)^2}]^{1/2}$$

**Densidad de probabilidad** La densidad de probabilidad $\mathcal{P}(u)$ se define por la propiedad de que $\mathcal{P}(u)\,du$ nos da la probabilidad de hallar la variable continua $u$ en el intervalo comprendido entre $u$ y $u + du$.

## *Relaciones importantes*

Dados $N$ sucesos estadísticamente independientes que tienen la probabilidad $p$ de ocurrencia (y la probabilidad $q = 1 - p$ de no ocurrencia).

Probabilidad de que se presenten $n$ de los $N$ sucesos (distribución binómica):

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \qquad \text{(i)}$$

Número de sucesos ocurridos: $\bar{n} = Np$ (ii)

Desviación standard de $n$: $\underline{\Delta} n = \sqrt{Npq}$ (iii)

## *Sugerencias para lecturas complementarias*

W. Weaver, *Lady Luck* (Anchor Books, Doubleday and Company, Inc., Garden City, N. Y., 1963). Una introducción elemental a los conceptos de probabilidad.

F. Mosteller, R. E. K. Rourke, y G. B. Thomas, *Probability and Statistics* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Mass., 1961).

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics,* cap .1 (McGraw-Hill Book, Co., N. Y., 1965). El problema del camino aleatorio estudiado en este texto es análogo al problema del sistema ideal de spines, pero se trata con mayor extensión.

H. D. Young *Statistical Treatment of Experimental Data* (McGraw-Hill Book Company, N. Y., 1962). Estudio elemental de los métodos estadísticos, particularmente cuando se aplican a problemas de medidas experimentales.

W. Feller, *An Introduction to Probability Theory and its Applications,* 2.ª edición. (John Wiley and Sons, N. Y., 1959). Este texto sobre teoría de la probabilidad es más avanzado que los anteriores, pero estudia muchos ejemplos concretos.

## *Problemas*

### 2.1 Problema elemental de dados

¿Cuál es la probabilidad de obtener un total de 6 puntos o menos con 3 dados?

### 2.2 Números aleatorios

Se escoge al azar un número entre 0 y 1. ¿Cuál es la probabilidad de que exactamente 5 de sus 10 primeros números decimales sean dígitos menores de 5?

### 2.3 Lanzamiento de dados

Suponer que las caras de un dado tienen la misma probabilidad de salir hacia arriba. Considérese un juego en el que intervienen 5 dados. Hallar la probabilidad de que salga el número "6".

*a*) en un solo dado
*b*) en un dado por lo menos
*c*) en dos dados precisamente.

### 2.4 Probabilidad de supervivencia

En el macabro juego de la *ruleta rusa* (*no* recomendado por el autor), se introduce un solo cartucho en una de las seis recámaras del cilindro de un revólver, dejando las otras cinco vacías. Se hace girar el cilindro, se apunta a la cabeza y se aprieta el gatillo. ¿Cuál es la probabilidad de estar vivo después de repetir el juego

*a*) una vez
*b*) dos veces
*c*) $N$ veces?
*d*) ¿Cuál es la probabilidad de que se verifique el disparo cuando se repite el juego la $N$sima vez?

### 2.5 Problema del camino aleatorio

Un hombre parte desde una farola en la mitad de una calle con pasos de igual longitud $l$. La probabilidad de que uno de sus pasos sea hacia la derecha es $p$, y $q = l - p$ de que sea hacia la izquierda. El hombre está tan borracho que su comportamiento en cada paso indica que no existen trazas en su memoria de lo que hizo en los pasos anteriores. Sus pasos son,

pues, estadísticamente independientes. Suponer que el hombre ha dado $N$ pasos.

*a*) ¿Cuál es la probabilidad $P(n)$ de que $n$ de dichos pasos sean hacia la derecha y los restantes $n' = (N - n)$ hacia la izquierda?

*b*) ¿Cuál es la probabilidad $P'(m)$ de que el desplazamiento del hombre desde la farola sea igual a $m\,l$, en donde $m = n - n'$ es un número entero?

**2.6 Probabilidad de volver al punto de partida**

En el problema anterior suponer que $p = q$, de modo que cada paso tiene la misma probabilidad de ser hacia la derecha o hacia la izquierda. ¿Cuál es la probabilidad de que el hombre vuelva a la farola después de $N$ pasos

*a*) si $N$ es par

*b*) si $N$ es impar?

**2.7 Difusión unidimensional de un átomo**

Considérese un alambre delgado de cobre estirado a lo largo del eje $x$. Un número pequeño de átomos de cobre, situados cerca de $x = 0$, se hacen radiactivos por bombardeo con partículas rápidas. Cuando se eleva la temperatura del alambre, los átomos se mueven con mayor facilidad. Cada átomo puede saltar entonces al nudo de la red adyacente situado a su izquierda (en el sentido $-x$) o bien al situado a su derecha (en el sentido $+x$). Los nudos de la red están separados una distancia $l$. Suponer que se ha de esperar un tiempo $\tau$ antes de que un átomo determinado salte a un nudo adyacente. Este tiempo $\tau$ es función rápidamente creciente de la temperatura absoluta del alambre. El proceso en virtud del cual los átomos se mueven mediante saltos sucesivos a los nudos adyacentes se conoce como *difusión*.

Suponer que la temperatura del alambre crece hasta alcanzar un valor elevado en un instante $t = 0$ y a continuación se mantiene a dicha temperatura.

*a*) Llamemos $\mathcal{P}(x)\,dx$ a la probabilidad de que un átomo radiactivo se halle a una distancia comprendida entre $x$ y $x + dx$ después de un tiempo $t$. (Supondremos que $t \gg \tau$ para todos los tiempos $t$ de interés físico, puesto que $\tau$ es muy corto cuando la temperatura del alambre es elevada.) Hacer un esquema que muestre el comportamiento de $\mathcal{P}(x)$ como función de $x$ en los tres casos siguientes:

1) inmediatamente después del tiempo $t = 0$;

2) después de transcurrido un tiempo moderadamente largo;

3) después de transcurrido un tiempo extraordinariamente largo.

*b*) ¿Cuál es el desplazamiento medio $\bar{x}$ desde el origen de un átomo radioactivo al cabo de un tiempo $t$?

*c*) Hallar una expresión explícita para la desviación standard $\Delta x$ del desplazamiento de un átomo radioactivo después de un tiempo $t$.

**2.8 Cálculo de la dispersión**

Utilizar las propiedades generales de los valores medios para demostrar que la dispersión de $u$ puede calcularse por la relación general

$$\overline{(\Delta u)^2} \equiv \overline{(u - \bar{u})^2} = \overline{u^2} - \bar{u}^2 \qquad (i)$$

La última expresión de la igualdad proporciona un método sencillo para

calcular la dispersión.

Demostrar también que (i) implica la desigualdad general

$$\overline{u^2} \geq \bar{u}^2 \tag{ii}$$

### 2.9 Valores medios para un spin aislado

El momento magnético de un spin $\frac{1}{2}$ es tal que su componente $\mu$ en sentido hacia arriba tiene la probabilidad $p$ de ser igual a $\mu_0$ y la probabilidad $q = 1 - p$ de ser igual a $-\mu_0$.

*a*) Calcular $\bar{\mu}$ y $\overline{\mu^2}$.

*b*) Utilizar la expresión (i) del Prob. 2.8 para calcular $\overline{(\Delta\mu)^2}$. Demostrar que el resultado está de acuerdo con la ecuación (57) del texto.

### 2.10 La desigualdad $\overline{u^2} \geq u^2$

Suponer que la variable $u$ puede adquirir los valores posibles $u_r$ con probabilidades respectivas $P_r$.

*a*) Utilizando las definiciones de $\bar{u}$ y $\overline{u^2}$ y recordando el requisito de normalización de que $\sum_r P_r = 1$, demostrar que

$$\overline{u^2} - \bar{u}^2 = \frac{1}{2} \sum_r \sum_s P_r P_s (u_r - u_s)^2 \tag{i}$$

en donde cada suma se extiende a todos los valores posibles de la variable $u$.

*b*) Como ningún término de la suma (i) puede ser nunca negativo, demostrar que

$$\overline{u^2} \geq \bar{u}^2 \tag{ii}$$

en donde el signo igual se aplica únicamente al caso en que sólo un valor de $u$ se presenta con probabilidad diferente de cero. El resultado (ii) está de acuerdo con el deducido en el Prob. 2.8.

### 2.11 La desigualdad $(\overline{u^n})^2 \leq \overline{u^{n+1}}\,\overline{u^{n-1}}$

El resultado (i) del problema anterior sugiere una generalización inmediata. Consideremos, pues, la expresión

$$\sum_r \sum_s P_r P_s u_r^m u_s^m (u_r - u_s)^2 \tag{i}$$

siendo $m$ un entero cualquiera. Cuando $m$ es par, esta expresión no puede ser nunca negativa; cuando $m$ es impar, nunca puede ser negativa si los valores posibles de $u$ son todos no negativos (o todos no positivos).

*a*) Realizando las multiplicaciones indicadas en (i) demostrar el siguiente resultado

$$(\overline{u^n})^2 \leq \overline{u^{n+1}}\,\overline{u^{n-1}} \tag{ii}$$

en donde $n \equiv m + 1$. Si $n$ es impar, esta desigualdad es siempre válida; si $n$ es par, es válida si los valores posibles de $u$ son todos no negativos (o no positivos). El signo igual en (ii) se aplica únicamente en el caso en que se presenta un solo valor posible de $u$ con probabilidad no nula.

*b*) Demostrar que (ii) implica, como caso especial, la desigualdad

$$\overline{\left(\frac{1}{u}\right)} \geq \frac{1}{\bar{u}} \qquad \text{(iii)}$$

válida siempre que los valores posibles de $u$ sean todos positivos (o todos negativos). El signo igual se aplica en el caso especial en que sólo se presente un valor de $u$ con probabilidad no nula.

**2.12 Método de inversión óptima**

El caso práctico siguiente demuestra cómo las diferentes maneras de promediar la misma magnitud puede conducir a resultados significativamente diferentes. Supongamos que se desea invertir dinero comprando al principio de cada mes un cierto número de acciones de una compañía. El coste $C_r$ por acción depende, naturalmente, del mes en cuestión y varía de un mes a otro de un modo más bien impredecible. Se sugieren por sí mismos dos métodos opcionales de hacer esta inversión regular: en el método *A*, se compra el mismo número $s$ de acciones cada mes; en el método *B*, se compran acciones por la misma cantidad de dinero $m$ cada mes. Después de $N$ meses, se habría adquirido un número total $S$ de acciones, habiéndose pagado una cantidad total de dinero $M$. El mejor método de inversión es evidentemente el que proporcione el mayor número de acciones por la menor cantidad de dinero, es decir, el que dé la razón $S/M$ mayor.

*a*) Obtener una expresión para la razón $S/M$ en el caso del método *A*.

*b*) Obtener una expresión para la razón $S/M$ en el caso del método *B*.

*c*) Demostrar que el método *B* de inversión es el mejor, no importa cómo fluctúe el precio de las acciones de mes en mes. [*Sugerencia*: Hacer uso de la desigualdad (iii) del problema anterior.]

**2.13 Sistemas de núcleos con spin 1**

Consideremos un núcleo con spin 1 (es decir, con momento cinético de spin $\hbar$). Su componente $\mu$ del momento magnético sobre una dirección dada puede tener entonces *tres* valores posibles, a saber $+\mu_0$, 0, $-\mu_0$. Suponer que el núcleo no tiene simetría esférica, sino que es de forma elipsoidal. Como consecuencia tiende a orientarse preferentemente de modo que su eje mayor sea paralelo a una dirección dada en el sólido cristalino en el que está situado el núcleo. Existe así una probabilidad $p$ de que $\mu = \mu_0$ y una probabilidad $p$ de que $\mu = -\mu_0$; la probabilidad de que $\mu = 0$ es igual entonces a $1 - 2p$.

*a*) Calcular $\bar{\mu}$ y $\overline{\mu^2}$.

b) Calcular $\overline{(\Delta\mu)^2}$.

*c*) Suponer que el sólido en consideración contiene $N$ de estos núcleos que interaccionan entre sí de un modo despreciable. Llamemos $M$ a la componente total del momento magnético a lo largo de la dirección especificada de todos estos núcleos. Calcular $\bar{M}$ y su desviación standard $\Delta M$ en función de $N$, $p$ y $\mu_0$.

**2.14 Cálculo directo de $\bar{n}$ y $\overline{(\Delta n)^2}$**

Consideremos un sistema ideal de $N$ spines $\frac{1}{2}$ idénticos. El número $n$ de momentos magnéticos que señalan hacia arriba puede escribirse entonces en la forma

$$n = u_1 + u_2 + \cdots + u_N \tag{i}$$

en donde $u_i = 1$ si el momento magnético $i$ señala hacia arriba y $u_i = 0$ si señala hacia abajo. Utilizar la expresión (i) y el hecho de que los spines son estadísticamente independientes para establecer los resultados siguientes.

*a*) Demostrar que $\bar{n} = N\bar{u}$.

*b*) Demostrar que $\overline{(\Delta n)^2} = N\overline{(\Delta u)^2}$.

*c*) Suponer que un momento magnético tiene la probabilidad $p$ de señalar hacia arriba y la probabilidad $q = 1 - p$ de señalar hacia abajo. ¿Cuánto valen $\bar{u}$ y $\overline{(\Delta u)^2}$?

*d*) Calcular $\bar{n}$ y $\overline{(\Delta n)^2}$ y demostrar que sus resultados están de acuerdo con las relaciones (66) y (67) halladas en el texto mediante un método menos directo.

### 2.15 Fluctuaciones de densidad en un gas

Consideremos un gas ideal de $N$ moléculas que está en equilibrio dentro de un recipiente de volumen $V_0$. Llamemos $n$ al número de moléculas situadas dentro de cualquier subvolumen $V$ del recipiente. La probabilidad $p$ de que una molécula dada esté situada dentro del volumen $V$ viene dada entonces por $p = V/V_0$.

*a*) ¿Cuál es el número medio $\bar{n}$ de moléculas situadas dentro de $V$? Expresar la respuesta en función de $N$, $V_0$ y $V$.

*b*) Hallar la desviación standard $\underline{\Delta} n$ en el número de moléculas situadas dentro del subvolumen $V$. De aquí, calcular $\underline{\Delta}\, n/\bar{n}$ (expresando la respuesta en función de $N$, $V_0$ y $V$.

*c*) ¿A qué se reduce la respuesta de la parte (*b*) cuando $V \ll V_0$?

*d*) ¿Qué valor adquirirá la desviación standard $\underline{\Delta} n$ cuando $V \to V_0$? ¿Está de acuerdo la respuesta a la parte (*b*) con esta predicción?

### 2.16 Efecto "perdigón"

El filamento caliente de un tubo de vacío emite al azar electrones de carga $e$. En buena aproximación la emisión de un electrón cualquiera no afecta la probabilidad de emisión de cualquier otro electrón. Consideremos un intervalo pequeño de tiempo $\Delta t$. Existe entonces cierta probabilidad $p$ de que un electrón sea emitido por el filamento durante este intervalo (y una probabilidad $q = 1 - p$ de que no sea emitido). Como $\Delta t$ es muy pequeño, la probabilidad $p$ de emisión durante este intervalo de tiempo es muy pequeña (es decir, $p \ll 1$) y la probabilidad de que se emita más de un electrón durante este tiempo es despreciable.

Consideremos un tiempo cualquiera $t$ que sea mucho mayor que $\Delta t$. En este tiempo existen $N = t/\Delta t$ intervalos $\Delta t$ posibles durante los cuales puede emitirse un electrón. La carga total emitida en el tiempo $t$ puede escribirse en la forma

$$Q = q_1 + q_2 + q_3 + \cdots + q_N$$

en donde $q_i$ designa la carga que se emite durante el intervalo $i$ de tiempo $\Delta t$; así pues, $q_i = e$ si se emite un electrón, y $q_i = 0$ si no se emite.

*a*) ¿Cuál es la carga media $\bar{Q}$ emitida por el filamento durante el tiempo $t$?

*b*) ¿Cuál es la dispersión $\overline{(\Delta Q)^2}$ emitida por el filamento durante el

tiempo $t$? Hacer uso del hecho de que $p \ll 1$ para simplificar la respuesta a esta cuestión.

*c*) La corriente $I$ emitida durante el tiempo $t$ es $Q/t$. Relacionar la dispersión $\overline{(\Delta I)^2}$ de la corriente con su valor medio $\bar{I}$, demostrando que

$$\overline{(\Delta I)^2} = \frac{e}{t}\bar{I}$$

*d*) El hecho de que la corriente medida durante cualquier intervalo $t$ presente fluctuaciones (que son más pronunciadas cuanto más corto sea el intervalo de tiempo, es decir, cuanto menor sea el número total de electrones individuales que intervienen en el proceso de emisión) se denomina "*efecto perdigón*". Calcular la desviación standard $\Delta I$ de la corriente si su valor medio es $I = 1$ microampere y el tiempo de medida es 1 segundo.

**2.17 Cálculo de un valor cuadrático medio**

Una batería de fem total $V$ está conectada a una resistencia $R$. Como resultado, se disipa en la misma una cantidad de potencia $P = V^2/R$. La batería se compone de $N$ células individuales conectadas en serie de modo que $V$ sea precisamente igual a la suma de las fem de todas ellas. La batería es algo usada, de modo que no todos sus componentes están en perfectas condiciones. Así pues, existe únicamente una probabilidad $p$ de que la fem de cualquier célula individual tenga su valor normal $v$; y una probabilidad $(1 - p)$ que la fem de cualquier célula individual sea cero a causa de un cortocircuito interno. Las células individuales son estadísticamente independientes entre sí. Bajo estas condiciones calcular la potencia *media* $P$ disipada en la resistencia. Expresar el resultado en función de $N$, $v$, $p$ y $R$.

**2.18 Estimación del error de una medición**

Un hombre intenta determinar una distancia de 50 metros colocando una regla métrica 50 veces sucesivamente un extremo junto a otro. Este procedimiento va acompañado necesariamente por algún error. Así pues, el hombre no puede garantizar una distancia precisamente de un metro, entre las dos marcas de tiza que ha hecho cada vez que coloca la regla sobre el suelo. Sabe, sin embargo, que la distancia entre las dos marcas es igualmente probable que caiga entre 99,8 y 100,2 cm y que ciertamente no se saldría de estos límites. Después de repetir la operación 50 veces, el hombre habrá medido ciertamente una distancia media de 50 metros. Para estimar su error total calcular la desviación standard de su distancia medida.

**2.19 Difusión de una molécula en un gas**

Una molécula en un gas está libre para moverse en tres dimensiones. Llamemos $s$ a su desplazamiento entre choques sucesivos con otras moléculas. Estos desplazamientos de la molécula, son, con buena aproximación, estadísticamente independientes. Además, como no existe ninguna dirección preferida en el espacio, una molécula tiene la misma probabilidad de moverse en una dirección o en la opuesta. Así pues, su desplazamiento medio será $\bar{s} = 0$ (es decir, cada componente de este desplazamiento se anula en valor medio de modo que $\bar{s}_x = \bar{s}_y = \bar{s}_z = 0$).

El desplazamiento total $\mathbf{R}$ de la molécula después de $N$ desplazamientos

sucesivos puede escribirse entonces en la forma

$$\mathbf{R} = \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 + \mathbf{s}_3 + \cdots + \mathbf{s}_N$$

en donde $s_i$ designa el desplazamiento de la molécula $i$. Utilizar un razonamiento semejante al de la Sección 2.5 para contestar a las cuestiones siguientes:

*a*) ¿Cuál es el desplazamiento medio $\overline{\mathbf{R}}$ de la molécula después de $N$ desplazamientos?

*b*) ¿Cuál es la desviación standard $\underline{\Delta}R \equiv \overline{(\mathbf{R} - \overline{\mathbf{R}})^2}$ de este desplazamiento después de $N$ choques? En particular, ¿cuál es $\underline{\Delta}R$ si el *valor* de cada desplazamiento $s$ tiene la misma longitud?

**2.20 Distribución de desplazamientos de osciladores aleatorios**

El desplazamiento $x$ de un oscilador armónico simple en función del tiempo $t$ viene dado por

$$x = A \cos(\omega t + \varphi)$$

en donde $\omega$ es la frecuencia angular del oscilador; $A$ es su amplitud de oscilación y $\varphi$ una constante arbitraria que puede tener cualquier valor en el intervalo $0 \leq \varphi \leq 2\pi$. Suponer que se observa un conjunto de osciladores que tienen todos la misma frecuencia $\omega$ y amplitud $A$, pero que tienen relaciones de fase al azar de modo que la probabilidad de que $\varphi$ caiga en el intervalo entre $\varphi$ y $\varphi + d\varphi$ viene dada simplemente por $d\varphi/2\pi$. Hallar la probabilidad $\mathcal{P}(x)\,dx$ de que el desplazamiento de un oscilador en cualquier instante dado $t$, se encuentre comprendido en el intervalo entre $x$ y $x + dx$.

# Cap. 3

# Descripción estadística de los sistemas de partículas


*3.1 Especificación del estado de un sistema 107*

*3.2 Conjunto estadístico 114*

*3.3 Postulados estadísticos 117*

*3.4 Cálculos de probabilidad 123*

*3.5 Número de estados accesibles a un sistema macroscópico 126*

*3.6 Ligaduras, equilibrio e irreversibilidad 132*

*3.7 Interacción entre sistemas 137*

*Resumen de definiciones 143*

*Relaciones importantes 144*

*Sugerencias para lecturas suplementarias 144*

*Problemas 145*

## *Capítulo 3 Descripción estadística de los sistemas de partículas*

La versión anterior de los conceptos básicos de probabilidad nos ha preparado para transformar las consideraciones cualitativas del primer capítulo en una teoría cuantitativa sistemática de los sistemas compuestos por muchas partículas. Nuestro propósito consiste en combinar las consideraciones estadísticas con nuestro conocimiento de las leyes de la mecánica aplicables a las partículas que constituyen un sistema macroscópico. La teoría resultante se llama, por tanto, *mecánica estadística.* El razonamiento que conduce a esta teoría es muy simple, y emplea únicamente las ideas más primitivas de la mecánica y de las probabilidades. La belleza del tema radica precisamente en el hecho de que razonamientos de gran sencillez y aparente inocencia son capaces de producir resultados de impresionante generalidad y poder de predicción.

En realidad, los argumentos utilizados para estudiar un sistema macroscópico son completamente análogos a los empleados para discutir el familiar experimento de lanzar monedas al aire. Los ingredientes esenciales para un análisis de este experimento son los siguientes:

1) *Especificación del estado del sistema*

Debemos disponer de un método para especificar cualesquiera de los resultados posibles de un experimento en el que intervenga el sistema. Por ejemplo, el estado de las diversas monedas después de cada tirada puede describirse especificando cuál de las dos caras de la moneda está hacia arriba.

2) *Conjunto estadístico*

Tenemos muy poca información sobre la manera precisa en que se han lanzado las monedas para poder utilizar las leyes de la mecánica y hacer una predicción única sobre el resultado de un experimento determinado. Por ello debemos acudir a una descripción estadística del caso. En lugar de considerar la colección de monedas de interés, enfocamos nuestra atención sobre un conjunto compuesto por un número muy grande de colecciones de monedas semejantes sometido al mismo experimento. Podemos entonces preguntar cuál es la probabilidad de que se presente un resultado experimental cualquiera. Esta probabilidad puede medirse observando el conjunto y determinando la fracción de sistemas que presentan este resultado particular. Nuestro objetivo teórico consiste en la predicción de dicha probabilidad.

3) *Postulados estadísticos*

Para progresar teóricamente es necesario introducir algunos postulados. En el caso de monedas ordinarias de densidad uniforme, no existe nada intrínseco en las leyes de la mecánica que implique que una cara de una moneda deba aparecer hacia arriba con más frecuencia que la otra. De aquí que nos veamos obligados a introducir el *postulado* de que "a priori" (es decir, basados en nuestras ideas previas pero todavía no comprobadas por observaciones reales) una moneda tiene la misma probabilidad de caer con una u otra de las caras hacia arriba. Este postulado es eminentemente razonable y no contradice ciertamente a ninguna de las leyes de la mecánica. Sin embargo, la validez real del postulado puede aceptarse únicamente utilizándolo para hacer predicciones teóricas y comprobando que las mismas resultan confirmadas por las observaciones experimentales. En tanto se comprueban de modo consistente tales predicciones, así puede aceptarse con confianza la validez de este postulado.

4) *Cálculo de probabilidades*

Una vez adoptado el postulado básico, podemos calcular la probabilidad de que se presente cualquier resultado particular en que intervenga la colección de monedas a considerar. Podemos calcular también diversos valores medios de interés. Así pues, podremos responder a todas las cuestiones que se hagan con cierto significado en una teoría estadística.

Al estudiar los sistemas compuestos por un gran número de partículas, nuestras consideraciones serán muy semejantes a las utilizadas al formular el problema precedente de una colección de monedas. Las cuatro secciones siguientes harán patente esta analogía.

## *3.1 Especificación del estado de un sistema*

El estudio de las partículas atómicas ha demostrado que cualquier sistema formado por tales partículas puede describirse mediante las leyes de la mecánica cuántica. Estas leyes, cuya validez se apoya en un extraordinario número de pruebas experimentales, constituirán por ello la base conceptual de todo nuestro estudio.

En una descripción cuántica las medidas más precisas posibles realizadas sobre un sistema nos demuestran que éste ha de estar en alguno de los *estados cuánticos* discretos característicos del sistema. El estado microscópico de un sistema puede describirse

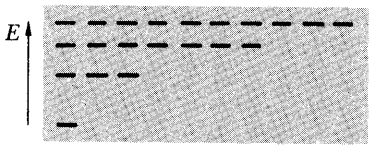



***Fig. 3.1*** Diagrama muy esquemático que ilustra los primeros niveles energéticos de un sistema. Cada línea designa un estado cuántico posible del sistema, mientras que la posición vertical de la línea indica la energía $E$ del sistema en este estado. Obsérvese que existen muchos estados con la misma energía.

| $r$ | $\sigma$ | $M$ | $E$ |
|---|---|---|---|
| 1 | $+1$ | $\mu_0$ | $-\mu_0 B$ |
| 2 | $-1$ | $-\mu_0$ | $+\mu_0 B$ |

***Tabla 3.1*** Estados cuánticos de un solo spin $\frac{1}{2}$ con un momento magnético $\mu_0$ y situado en un campo magnético **B**. Cada estado del sistema puede señalarse mediante un índice $r$, o también por el número cuántico $\sigma$. El momento magnético (en el sentido hacia arriba, que especifica **B**) se designa por $M$; la energía total del sistema, por $E$.

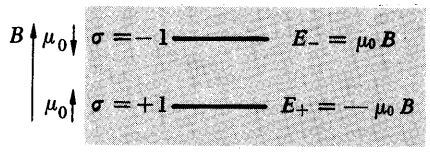



***Fig. 3.2*** Diagrama que muestra los dos niveles energéticos de un spin $\frac{1}{2}$ que tienen un momento magnético $\mu_0$ y están situados en un campo magnético **B**. El estado en que el momento magnético señala "hacia arriba", de modo que es paralelo a **B**, se designa por $\sigma = +1$ (o simplemente por $+$); cuando señala "hacia abajo" se designa por $\sigma = -1$ (o simplemente por $-$).

así completamente especificando el estado cuántico particular en que se encuentra el sistema.

Cada estado cuántico de un sistema aislado está asociado a un valor definido de su energía y se denomina *nivel energético* [1]. Pueden existir varios estados cuánticos correspondientes a la misma energía del sistema. (Estos estados cuánticos se dice que están *degenerados*.) Cada sistema tiene un valor inferior posible de energía. Normalmente existe sólo un estado cuántico posible correspondiente a su energía inferior; se dice que este estado es el *fundamental* del sistema [2]. Además existen, como es natural, muchos estados posibles (en realidad, ordinariamente son infinitos) con energías mayores; éstos se denominan *estados excitados* del sistema.

Los comentarios anteriores son completamente generales y aplicables a cualquier sistema sin importar su complejidad. Aclararemos estas ideas mediante algunos ejemplos sencillos de gran interés práctico.

### (i) Spin aislado

Consideremos una partícula aislada, supuesta fija, que tiene un spin $\frac{1}{2}$ y un momento magnético de valor $\mu_0$. Como ya se estudió en la Sección 1.3, este momento señalará hacia arriba o hacia abajo (es decir, paralelo o antiparalelo) respecto a una dirección especificada cualquiera. El sistema compuesto por este spin aislado posee, por tanto, sólo dos estados cuánticos que indicaremos mediante el *número cuántico* $\sigma$. Podemos entonces designar el estado en que el momento magnético de la partícula señale hacia arriba por $\sigma = +1$ y cuando señale hacia abajo por $\sigma = -1$.

Si la partícula está en presencia de un campo magnético **B**, este campo especifica la dirección de interés físico en el problema. La energía $E$ del sistema es, por tanto, menor cuando el momento magnético se alinea paralelo al campo que cuando lo hace antiparalelamente. El caso es análogo al de una barra imantada situada en un campo magnético extenso. Así pues, cuando el momento magnético señala hacia arriba (es decir, paralelo al campo **B**) su energía magnética es simplemente $-\mu_0 B$. Inversamente, cuando el momento señala hacia abajo (es decir, antiparalelo al campo **B**), su energía magnética es simplemente $\mu_0 B$. Los dos estados cuánticos (o niveles energéticos) del sistema corresponden, pues, a energías diferentes.

---

[1] El átomo de hidrógeno será probablemente un ejemplo familiar de un sistema descrito en función de niveles energéticos discretos. Las transiciones del átomo entre los estados de energía diferentes originan las líneas espectrales nítidas, emitidas por el átomo. Una descripción en función de niveles energéticos es, como es natural, igualmente aplicable a cualquier átomo, molécula o sistema compuesto por muchos átomos.

[2] En algunos casos puede existir un número relativamente pequeño de estados cuánticos con el mismo nivel energético, el más inferior de todos. El estado fundamental del sistema se dice que está entonces *degenerado*.

**(ii) Sistema ideal de $N$ spines**

Consideremos un sistema compuesto por $N$ partículas, que se suponen fijas, las cuales tienen todas un spin $\frac{1}{2}$ y un momento magnético $\mu_0$. El sistema está situado dentro de un campo magnético **B**. Se supone que la interacción entre las partículas es casi despreciable[3].

El momento magnético de cada partícula, puede señalar hacia arriba o hacia abajo respecto al campo **B**. La orientación del momento $i$ puede especificarse así por el valor de su *número cuántico* $\sigma_i$, de modo que $\sigma_i = +1$ cuando este momento señale hacia arriba y $\sigma_i = -1$ cuando señale hacia abajo. Puede especificarse entonces un estado particular del sistema completo estableciendo la orientación de cada uno de los $N$ momentos, es decir, especificando los valores que adquiere la serie de números cuánticos $\{\sigma_1, \sigma_2, \ldots, \sigma_N\}$. Así se pueden enumerar y marcar mediante un cierto índice $r$, todos los estados posibles del sistema completo. Esto se ha hecho en la Tabla 3.2 para el caso especial en que $N = 4$. El momento magnético total del sistema es igual simplemente a la suma de los momentos magnéticos de los spines individuales. Como la interacción entre estos spines es casi despreciable, la energía total $E$ del sistema es también igual a la suma de las energías de los spines individuales.

| $r$ | $\sigma_1$ | $\sigma_2$ | $\sigma_3$ | $\sigma_4$ | $M$ | $E$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | + | + | + | + | $4\mu_0$ | $-4\mu_0 B$ |
| 2 | + | + | + | − | $2\mu_0$ | $-2\mu_0 B$ |
| 3 | + | + | − | + | $2\mu_0$ | $-2\mu_0 B$ |
| 4 | + | − | + | + | $2\mu_0$ | $-2\mu_0 B$ |
| 5 | − | + | + | + | $2\mu_0$ | $-2\mu_0 B$ |
| 6 | + | + | − | − | 0 | 0 |
| 7 | + | − | + | − | 0 | 0 |
| 8 | + | − | − | + | 0 | 0 |
| 9 | − | + | + | − | 0 | 0 |
| 10 | − | + | − | + | 0 | 0 |
| 11 | − | − | + | + | 0 | 0 |
| 12 | + | − | − | − | $-2\mu_0$ | $2\mu_0 B$ |
| 13 | − | + | − | − | $-2\mu_0$ | $2\mu_0 B$ |
| 14 | − | − | + | − | $-2\mu_0$ | $2\mu_0 B$ |
| 15 | − | − | − | + | $-2\mu_0$ | $2\mu_0 B$ |
| 16 | − | − | − | − | $-4\mu_0$ | $4\mu_0 B$ |

***Tabla 3.2*** Estados cuánticos de un sistema ideal de 4 spines $\frac{1}{2}$ con momento magnético $\mu_0$ y situados en un campo magnético **B**. Cada estado cuántico del sistema completo se marca con el índice $r$ o, lo que es equivalente, por la serie de 4 números $\{\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \sigma_4\}$. Para mayor brevedad, el símbolo + indica $\sigma = +1$ y el símbolo − indica $\sigma = -1$. Al momento magnético total (a lo largo del sentido "hacia arriba" especificado por **B**) se le llama $M$; la energía total del sistema se designa por $E$.

**(iii) Partículas en una caja unidimensional**

Consideremos una sola partícula, de masa $m$, libre para moverse en una dimensión. Se supone que la partícula está confinada dentro de una caja de longitud $L$, de modo que la coordenada de posición $x$ de la partícula debe estar comprendida en el intervalo $0 \leq x \leq L$. Dentro de la caja no actúa ninguna fuerza sobre la partícula.

En una descripción cuántica, la partícula tiene propiedades ondulatorias asociadas. La partícula confinada dentro de la caja y rebotando hacia adelante y atrás entre sus paredes está, pues, representada por una función de onda $\psi$ en forma de una onda estacionaria cuya amplitud debe anularse en los límites de la caja (ya que la misma debe anularse en el exterior de ella)[4]. La función de onda debe, por tanto, tener la forma

$$\psi(x) = A \operatorname{sen} Kx, \qquad (1)$$

(en donde $A$ y $K$ son constantes) y debe satisfacer las condiciones límites

$$\psi(0) = 0 \qquad \text{y} \qquad \psi(L) = 0 \qquad (2)$$

la expresión (1) satisface evidentemente la condición $\psi(0) = 0$. Con objeto de que satisfaga también la condición $\psi(L) = 0$, la constante $K$ debe valer

$$KL = \pi n$$

o bien

$$K = \frac{\pi}{L} n \qquad (3)$$

en donde $n$ puede adquirir cualquiera de los valores enteros[5].

[3] Esta hipótesis implica que se puede despreciar virtualmente el campo magnético producido en la posición de cualquier partícula por los momentos magnéticos de las demás.

[4] La interpretación física de la función de onda es que $|\psi(x)|^2\, dx$ representa la probabilidad de que la partícula se encuentre en el intervalo comprendido entre $x$ y $x + dx$.

[5] El valor $n = 0$ no tiene sentido, puesto que conduce a $\psi = 0$, es decir, a la inexistencia de la función de onda (o de la partícula) dentro de la caja. Los valores enteros negativos de $n$ originan las mismas funciones de onda, puesto que un cambio de signo de $n$, y por tanto de $K$, produce simplemente un cambio

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots . \qquad (4)$$

La constante $K$ en (1) es el *número de ondas* asociado con la partícula; está relacionado con la longitud de onda $\lambda$ (denominada *longitud de onda de De Broglie* asociada con la partícula) por la relación

$$K = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad (5)$$

de aquí que (3) sea equivalente a

$$L = n\frac{\lambda}{2}$$

y representa simplemente la condición familiar de que se obtienen ondas estacionarias cuando la longitud de la caja es igual a un múltiplo entero de medias longitudes de onda.

La cantidad de movimiento $p$ de la partícula está relacionada con $K$ (o $\lambda$) por la famosa relación de De Broglie

$$p = \hbar K = \frac{h}{\lambda} \qquad (6)$$

en donde $\hbar \equiv h/2\pi$ y $h$ es la constante de Planck. La energía $E$ de la partícula es simplemente su energía cinética, puesto que no existe energía potencial debida a fuerzas externas. De aquí que $E$ puede expresarse en función de la velocidad $v$ o de la cantidad de movimiento de la partícula $p = mv$ en la forma:

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m} = \frac{\hbar^2 K^2}{2m} \qquad (7)$$

los valores posibles (3) de $K$ originan entonces las energías correspondientes

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\pi}{L}n\right)^2 = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n^2}{L^2} \qquad (8)$$

De modo equivalente, podríamos haber discutido el problema completo desde un punto de vista más matemático, partiendo de la ecuación fundamental de Schrödinger para la función de onda $\psi$. Para una partícula libre en una dimensión esta ecuación es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = E\psi$$

La forma funcional (1) satisface a esta ecuación con tal que la energía $E$ esté relacionada con $K$ mediante (7). La condición (2) de que la función de onda debe anularse en los límites de la caja conduce de nuevo a (3) y de aquí la expresión (8) para la energía.

Los estados cuánticos posibles de la partícula en la caja pueden especificarse, por tanto, por los valores posibles (4) del número cuántico $n$. Las energías discretas correspondientes a estos estados (es decir, los niveles energéticos correspondientes de la partícula) vienen dados entonces por (8).

La relación (8) muestra que la separación en energía entre los estados cuánticos sucesivos de la partícula es muy pequeña si la longitud $L$ de la caja es de tamaño macroscópico. La energía inferior posible de la partícula, es decir, la energía de su estado fundamental corresponde al estado $n = 1$. Obsérvese que esta energía del estado fundamental no se anula[6].

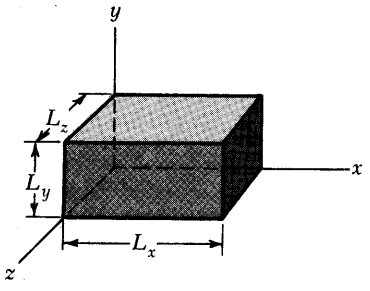



***Fig. 3.3*** Caja en forma de paralelepípedo rectangular de aristas $L_x$, $L_y$ y $L_z$.

de signo de $\psi$ en (1) y no se obtiene ninguna variación en la probabilidad $|\psi|^2\,dx$. De aquí que los valores enteros positivos de $n$ dan origen a todas las posibles funciones de onda de la forma (1). Físicamente esto significa que únicamente tiene interés el *módulo* $\hbar K$ de la cantidad de movimiento de la partícula, puesto que tiene la misma probabilidad de tener un sentido u otro como resultado de reflexiones sucesivas de la partícula en las paredes.

[6] Esta conclusión es consistente con el principio de incertidumbre de Heisenberg ($\Delta x\ \Delta p > \hbar$) de acuerdo con el cual una partícula confinada dentro de una dimensión lineal de longitud $L$ (tal que $\Delta x \sim L$) debe llevar asociada una cantidad de movimiento mínimo $p$ del orden de $p \sim \hbar/L$. De aquí que la energía más baja posible de la partícula en la caja sea una energía cinética del orden de $p^2/2m = \hbar^2/2mL^2$.

**(iv) Partícula en una caja de tres dimensiones**

La generalización del problema anterior al caso de una partícula libre para moverse en tres dimensiones es inmediata. Supongamos que la partícula esté confinada dentro de una caja en forma de paralelepípedo rectangular de aristas $L_x$, $L_y$, $L_z$. Las coordenadas de posición $x$, $y$, $z$ de la partícula puede suponerse entonces que están dentro de los intervalos respectivos.

$$0 \leq x \leq L_x \quad 0 \leq y \leq L_y \quad 0 \leq z \leq L_z$$

La partícula tiene una masa $m$ y no está sometida a ninguna fuerza dentro de la caja.

La función de onda de la partícula representa ahora una onda estacionaria en tres dimensiones. Así pues, es de la forma

$$\psi = A(\text{sen}K_x x)(\text{sen}K_y y)(\text{sen}K_z z) \quad (9)$$

en donde pueden considerarse las tres constantes $K_x$, $K_y$, $K_z$ como las tres componentes de un vector $\mathbf{K}$, el *vector de ondas* de la partícula. De acuerdo con la relación de De Broglie la cantidad de movimiento de la partícula viene dada entonces por

$$\mathbf{p} = \hbar\mathbf{K} \quad (10)$$

de modo que la relación entre el valor de $p$ y el de $K$ (o de longitud de onda $\lambda$) es la misma que en (6). La energía de la partícula viene dada entonces por

$$E = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2\mathbf{K}^2}{2m}$$

$$= \frac{\hbar^2}{2m}(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \quad (11)$$

De modo equivalente, puede comprobarse inmediatamente que $\psi$ en (9) es ciertamente una solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para una partícula libre en tres dimensiones,

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) = E\psi$$

con tal que $E$ esté relacionada con $\mathbf{K}$ por (11).

El hecho de que $\psi$ deba anularse en los límites de la caja impone las condiciones de que

$$\psi = 0 \text{ en los planos}$$
$$\left.\begin{array}{lll} x = 0 & y = 0 & z = 0 \\ x = L_x & y = L_y & z = L_z \end{array}\right\} \quad (12)$$

la expresión (9) se anula automáticamente cuando $x = 0$, $y = 0$ o $z = 0$. Para que se anule cuando $x = L_x$, $y = L_y$ o $z = L_z$, las constantes $K_x$, $K_y$, $K_z$ deben satisfacer las condiciones respectivas,

$$K_x = \frac{\pi}{L_x}n_x \quad K_y = \frac{\pi}{L_y}n_y \quad K_z = \frac{\pi}{L_z}n_z \quad (13)$$

en donde cada uno de los números $n_x$, $n_y$ y $n_z$ pueden tomar cualquier valor entero positivo,

$$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \ldots . \quad (14)$$

Un estado cuántico particular cualquiera de la partícula puede designarse entonces por los valores adquiridos por la serie de números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z\}$ Su energía correspondiente es, según (12) y (13), igual a

$$\boxed{E = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)} \quad (15)$$

**(v) Gas ideal de $N$ partículas en una caja**

Consideremos un sistema compuesto de $N$ partículas, de masa $m$, confinado dentro de la caja del ejemplo anterior. Se supone que la interacción entre las partículas es casi despreciable, de modo que éstas constituyen un gas ideal. La energía total $E$ del gas es entonces igual, precisamente a la suma de las energías de las partículas individuales,

es decir $E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \cdots + \epsilon_N$ (16)

en donde $\epsilon_i$ designa la energía de la partícula $i$. Puede especificarse el estado de cada partícula, como se indicó en el ejemplo anterior, mediante los valores de sus 3 números cuánticos $n_{ix}$, $n_{iy}$, $n_{iz}$; su energía $\epsilon_i$ viene dada entonces por una expresión análoga a (15). Cada estado cuántico posible del gas *completo* puede especificarse por tanto, mediante los valores que adquieren los $3N$ números cuánticos

$$\{n_{1x}, n_{1y}, n_{1z}; n_{2x}, n_{2y}, n_{2z}; \ldots \ldots ; n_{Nx}, n_{Ny}, n_{Nz}\}$$

Su energía correspondiente viene dada por (16), en donde cada término de la suma tiene la forma (15).

Los ejemplos anteriores son típicos de una descripción cuántica y sirven para ilustrar los comentarios generales hechos al principio de esta sección. Podemos resumir nuestras notas como sigue: Cada estado cuántico posible de un sistema puede especificarse por una colección de $f$ números cuánticos. Este número $f$, denominado número de *grados de libertad* del sistema, es igual al número de coordenadas independientes (incluyendo las de spin) necesario para describir el sistema[7]. Cualquier estado cuántico del sistema puede especificarse por los valores particulares que adquieren todos sus números cuánticos. Para mayor sencillez puede marcarse cada uno de dichos estados con un índice $r$ de modo que los estados cuánticos posibles puedan relacionarse y numerarse en un orden conveniente $r = 1, 2, 3, 4, \ldots$ Nuestra pregunta sobre la descripción cuántica más detallada se responde entonces así.

> El estado microscópico de un sistema puede describirse especificando el estado cuántico particular $r$ en el que se encuentra el sistema.

Una descripción totalmente precisa de un sistema aislado de partículas deberá tener en cuenta *todas* las interacciones entre sus partículas y determinar los estados cuánticos rigurosamente exactos del sistema. Si el sistema está en cualquiera de estos estados exactos, debería entonces permanecer indefinidamente en él. Pero en la práctica ningún sistema está jamás tan completamente aislado que no interaccione en absoluto con su medio ambiente; además, no será posible, ni siquiera útil, conseguir una precisión tan grande que se tengan rigurosamente en cuenta todas las interacciones entre las partículas.

[7] Por ejemplo, en el caso de $N$ partículas sin spin, el número de grados de libertad $f = 3N$.

Así pues, los estados cuánticos realmente utilizados para describir un sistema son siempre en la práctica sus estados cuánticos aproximados, que se determinan teniendo en cuenta todas las propiedades dinámicas importantes de sus partículas mientras que se desprecian las interacciones residuales pequeñas. Un sistema que está inicialmente en uno de sus estados cuánticos *aproximados* no permanece en él indefinidamente. En el transcurso del tiempo, bajo la influencia de las pequeñas interacciones residuales, tendrán lugar transiciones a sus otros estados cuánticos (excepto aquellos a los que no puede pasar sin violar restricciones impuestas por las leyes de la mecánica).

El átomo de hidrógeno, proporciona un ejemplo familiar a los comentarios precedentes. Los estados cuánticos utilizados normalmente para describir este átomo son los que quedan determinados al tener en cuenta únicamente la atracción de Coulomb entre el núcleo y el electrón. La interacción residual con el campo electromagnético que le rodea es causa entonces de transiciones entre estos estados. El resultado es la emisión o absorción de radiación electromagnética, dando lugar a las líneas espectrales observadas.

Un sistema de spines ideal aislado o un gas ideal aislado nos proporcionan ejemplos más apropiados. Si las partículas de los sistemas no ejerciesen ninguna interacción entre sí, los estados cuánticos calculados en los ejemplos (2) o (5) de esta sección serían exactos y, por tanto, no habría transacciones entre ellos. Pero esta situación no corresponde a la realidad. Ciertamente, hemos tenido cuidado de resaltar que, aun cuando el sistema de spines o el gas sean ideales, la interacción entre sus partículas constituyentes ha de considerarse como *casi* completamente despreciable y no como totalmente despreciable. Así pues, existen pequeñas interacciones en un sistema de spines debido a que cada momento magnético produce un pequeño campo magnético en las posiciones de los momentos vecinos. Análogamente existen pequeñas interacciones en el gas porque las fuerzas que una partícula ejerce sobre otra entran en juego cuando ambas se aproximan suficientemente (y "chocan" por tanto entre sí). Si se tienen en cuenta estas interacciones, los estados cuánticos calculados en los ejemplos (2) y (5) resultan ser estados aproximados. El efecto de las interacciones consiste entonces en producir transiciones ocasionales entre estos estados (cuya presencia es tanto menos frecuente cuanto menor es el valor de las interacciones). Consideremos, por ejemplo, el sistema compuesto de 4 spines cuyos estados cuánticos están relacionados en la

Tabla 3.2. Supóngase que este sistema está originalmente en el estado $\{+ - + +\}$. Como resultado de las pequeñas interacciones entre los spines, existe una probabilidad no nula de que el sistema se encuentre en un determinado tiempo posterior en cualquier otro estado como el $\{+ + - +\}$, al cual puede pasar sin violar las condiciones de conservación de la energía.

Nuestro estudio sobre la especificación del estado de un sistema se ha dado en función de ideas cuánticas puesto que los átomos y moléculas que componen cualquier sistema están descritos como sabemos, por las leyes de la mecánica cuántica. En condiciones apropiadas puede ser conveniente a veces describir un sistema mediante la aproximación de la mecánica clásica. La utilidad y validez de esta aproximación se considerará en el Capítulo 6.

### *3.2 Conjunto estadístico*

Un conocimiento preciso del estado microscópico particular en que se encuentra en cualquier instante un sistema de partículas nos permitirá, en principio, emplear las leyes de la mecánica para calcular con el mayor detalle posible todas las propiedades del sistema en cualquier tiempo arbitrario. Ordinariamente, sin embargo, no disponemos de este conocimiento microscópico preciso sobre el sistema macroscópico ni estamos interesados en una descripción tan excesivamente detallada. De aquí que nos veamos obligados a estudiar el sistema en función de conceptos de probabilidad. En lugar de considerar el sistema macroscópico aislado de interés, enfocamos entonces nuestra atención sobre un conjunto compuesto por un gran número de sistemas de esta clase, todos los cuales satisfacen las mismas condiciones que sabemos son satisfechas por el sistema en consideración. Respecto a este conjunto podemos entonces hacer diversas consideraciones de probabilidad sobre el sistema.

Una descripción macroscópica completa de un sistema de muchas partículas define el estado llamado *macroscópico* o *macroestado* del sistema. Como una descripción de este tipo se basa enteramente en la especificación de cantidades que pueden obtenerse fácilmente sólo mediante mediciones macroscópicas, proporciona una información muy limitada sobre las partículas del sistema. Esta información es típicamente la siguiente:

1) *Información sobre los parámetros externos del sistema*

Existen ciertos parámetros del sistema que son medibles macroscópicamente y que influyen en el movimiento de las partículas

del sistema. Estos parámetros se denominan *parámetros externos* del mismo. Por ejemplo, podemos saber que el sistema está situado dentro de un campo magnético externo **B** o de un campo eléctrico **E**. Como la presencia de estos campos influye en el movimiento de las partículas del sistema, **B** o **E** son parámetros externos del mismo. Análogamente, supóngase que un gas está contenido dentro de una caja de dimensiones $L_x$, $L_y$ y $L_z$. Entonces cada molécula del gas debe moverse de modo que quede confinada dentro de la caja. Las dimensiones $L_x$, $L_y$ y $L_z$ son, por consiguiente , parámetros externos del gas.

Como los parámetros externos influyen en las ecuaciones del movimiento de las partículas del sistema, deben influir también sobre los niveles energéticos de estas partículas. Así pues, la energía de cada estado cuántico de un sistema es normalmente una función de sus parámetros externos. Por ejemplo, en el caso de un sistema de spines, la Tabla 3.1 muestra explícitamente que las energías de los estados cuánticos dependen del valor del campo magnético externo $B$. Análogamente, en el caso de una partícula en una caja, la expresión (15) muestra explícitamente que cualquier estado cuántico especificado por los números cuánticos $\{n_x, n_y$ y $n_z\}$ tiene una energía que depende de las dimensiones $L_x$, $L_y$ y $L_z$ de la caja.

El conocimiento de todos los parámetros externos de un sistema sirve así para determinar las energías reales de sus estados cuánticos.

2) *Información sobre la preparación inicial del sistema*

En vista de las leyes de conservación de la mecánica, la preparación inicial de un sistema implica ciertas restricciones generales sobre el subsiguiente movimiento de las partículas en el sistema. Por ejemplo, supongamos que estamos tratando con un sistema que está aislado de modo que no interaccione con ningún otro. Entonces las leyes de la mecánica exigen que la energía total de este sistema (es decir, la energía cinética y potencial de todas las partículas del mismo) permanezca constante. El sistema, cuando se prepara inicialmente para la observación debe tener alguna energía total que se determina hasta cierta precisión finita, es decir, debe conocerse que esta energía está dentro de un pequeño intervalo entre $E$ y $E + \delta E$. Entonces la conservación de la energía implica que la energía total del sistema debe estar *siempre* entre $E$ y $E + \delta E$. A causa de esta restricción, el sistema puede encontrarse única-

mente en aquellos de sus estados cuánticos que tienen una energía comprendida dentro de este intervalo [8].

Llamaremos *estados accesibles* de un sistema a aquellos de sus estados cuánticos en que puede encontrarse el sistema sin violar ninguna condición impuesta por la información disponible sobre el mismo. Un conjunto estadístico seleccionado de acuerdo con la información disponible sobre el mismo debe comprender, por tanto, sistemas que están todos en sus estados accesibles. Como se señaló anteriormente. la especificación del macroestado de un sistema compuesto por muchísimas partículas proporciona sólo una información muy limitada sobre el sistema. Si se sabe que el sistema está en un *macro*estado dado, el número de estados cuánticos accesibles al sistema es, pues, ordinariamente muy grande (puesto que el número de partículas del sistema es muy grande). Por ejemplo, si sabemos que un sistema aislado posee una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$, son accesibles al sistema todos los estados cuánticos que tienen energías en este intervalo.

Conceptualmente es más sencillo estudiar el caso de un sistema que está *aislado* en el sentido de que no interacciona con ningún otro sistema para intercambiar energía [9]. Supóngase que el macroestado de este sistema aislado está especificado estableciendo los valores de sus parámetros externos y el intervalo reducido particular en que está comprendida su energía. Esta información determina, entonces, respectivamente las energías de los diversos estados cuánticos del sistema y el subconjunto de aquellos estados cuánticos que son realmente accesibles al sistema.

El contenido esencial de las observaciones anteriores puede ilustrarse más sencillamente por algunos sistemas con muy pocas partículas.

---

[8] En algunos casos puede ser aconsejable tener en cuenta otras restricciones, como las impuestas por la conservación de la cantidad de movimiento total. Aunque esto puede hacerse, no tiene normalmente interés por la siguiente razón: En la mayoría de los experimentos de laboratorio, puede imaginarse que el sistema en investigación está encerrado en un recipiente sujeto al suelo del laboratorio y por ello a la gran masa de la tierra. Cualquier choque de las partículas del sistema contra el recipiente da como resultado una variación casi despreciable de la velocidad de la tierra, de modo que puede absorber cualquier cantidad de movimiento del sistema en tanto adquiere una energía despreciable. (El caso es semejante al de una bola que rebota en la tierra.) En estas circunstancias, no existe restricción sobre la cantidad de movimiento posible del sistema, aunque su energía permanezca constante. Así pues, el sistema puede considerarse aislado respecto a la transferencia de energía, mientras que no está aislado respecto a la transferencia de cantidad de movimiento.

[9] Cualquier sistema que *no* está aislado puede considerarse como una parte de un sistema mayor que *está* aislado.

**Ejemplo (i)**

Consideremos un sistema de cuatro spines $\frac{1}{2}$ (con un momento $\mu_0$), situado dentro de un campo magnético aplicado **B**. Los estados cuánticos posibles y las energías asociadas de este sistema están relacionados en la Tabla 3.2. Supóngase que este sistema está aislado y que sabemos que tiene una energía total igual a $-2\mu_0 B$. El sistema puede encontrarse entonces en cualquiera de los cuatro estados siguientes que le son accesibles.

$$\{+++-\} \qquad \{++-+\}$$
$$\{+-++\} \qquad \{-+++\}$$

**Ejemplo (ii)**

Consideremos un sistema $A^*$ compuesto de dos subsistemas $A$ y $A'$ que pueden interaccionar en pequeña cantidad e intercambiar, por tanto, energía entre ellos. El sistema $A$ se compone de tres spines $\frac{1}{2}$, cada uno de los cuales tiene un momento magnético $\mu_0$. El sistema $A'$ se compone de dos spines $\frac{1}{2}$ con un momento magnético $2\mu_0$ cada uno de ellos. El sistema $A^*$ está situado en un campo magnético aplicado **B**. Designaremos por $M$ al momento magnético total de $A$ en la dirección de **B**, y por $M'$ al momento magnético total de $A'$ en esta dirección. Se supone que la interacción entre spines es casi despreciable. La energía total $E^*$ del sistema completo $A^*$ viene dada entonces por

$$E^* = -(M + M')B$$

El sistema $A^*$ se compone de 5 spines y por tanto tiene un total de $2^5 = 32$ estados cuánticos posibles. Cada uno de ellos puede caracterizarse por cinco números cuánticos: los tres números $\sigma_1$, $\sigma_2$, $\sigma_3$ que especifican las orientaciones de los tres momentos magnéticos de $A$ y los dos números cuánticos $\sigma_1'$, $\sigma_2'$ que especifican las orientaciones de los dos momentos magnéticos de $A'$. Supóngase que el sistema aislado $A^*$ tiene una energía total $E^*$ igual a $-3\mu_0 B$. Entonces $A^*$ debe hallarse en cualquiera de sus cinco estados accesibles, relacionados en la Tabla 3.3, que son compatibles con esta energía total.

| $r$ | $\sigma_1$ | $\sigma_2$ | $\sigma_3$ | $\sigma_1'$ | $\sigma_2'$ | $M$ | $M'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | + | + | + | + | − | $3\mu_0$ | 0 |
| 2 | + | + | + | − | + | $3\mu_0$ | 0 |
| 3 | + | − | − | + | + | $-\mu_0$ | $4\mu_0$ |
| 4 | − | + | − | + | + | $-\mu_0$ | $4\mu_0$ |
| 5 | − | − | + | + | + | $-\mu_0$ | $4\mu_0$ |

***Tabla 3.3*** Enumeración sistemática de todos los estados, marcados con un cierto índice $r$, que son accesibles al sistema $A^*$ cuando su energía total dentro del campo magnético **B** es igual a $-3\mu_0 B$. El sistema $A^*$ se compone de un subsistema $A$ con tres spines $\frac{1}{2}$ de momento magnético $\mu_0$ y de un subsistema $A'$ con dos spines $\frac{1}{2}$ de momento magnético $2\mu_0$.

El objetivo de dar una descripción estadística de un sistema macroscópico puede formularse ahora con mucha precisión. En un conjunto estadístico de estos sistemas, se sabe que cada uno de ellos ha de estar en uno de sus estados accesibles. En particular, los diversos parámetros macroscópicos del sistema (por ej., su momento magnético total o la presión que ejerce) tienen valores que dependen del estado cuántico particular del sistema. Conociendo la probabilidad de hallar el sistema en cualquiera de sus estados accesibles, estaremos en condiciones de responder a las siguientes preguntas de interés físico: ¿Cuál es la probabilidad de que un parámetro cualquiera del sistema adquiera un valor especificado? ¿Cuál es el valor medio de dicho parámetro? ¿Cuál es su desviación standard?

## *3.3 Postulados estadísticos*

Con objeto de realizar predicciones teóricas referentes a las diversas probabilidades y valores medios, debemos introducir algunos

postulados estadísticos. Consideremos, por consiguiente, el caso sencillo de un sistema aislado (con parámetros externos determinados) del que se sabe que su energía está dentro de un pequeño intervalo especificado entre $E$ y $E + \delta E$. Como ya se ha mencionado, este sistema puede encontrarse en uno cualquiera de sus muchos estados accesibles. Enfocando nuestra atención sobre un conjunto estadístico de dichos sistemas, ¿qué podremos decir acerca de la *probabilidad* de encontrar el sistema en uno cualquiera de estos estados accesibles?

Para dilucidar esta cuestión, explotaremos algunos argumentos físicos sencillos análogos a los empleados en las Secciones 1.1 y 1.2. Considerábamos allí el ejemplo de un gas ideal y hablábamos sobre la distribución de moléculas en una caja entre sus posibles posiciones en el espacio. De modo semejante, nuestros razonamientos generales más abstractos se referirán ahora a la distribución de sistemas en un conjunto entre sus estados accesibles. Nuestro estudio nos llevará entonces fácilmente a la formulación de postulados generales adecuados como base de una teoría estadística.

Examinemos primero el caso simple en que el sistema considerado tiene en cierto instante igual probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. En otras palabras, consideremos el caso en que los sistemas en el conjunto estadístico están en ciertos instantes uniformemente distribuidos entre todos sus estados accesibles. ¿Qué sucede entonces al transcurrir el tiempo? Un sistema en un estado dado no permanecerá allí indefinidamente, como es natural; como señalábamos al final de la Sección 3.1, verificará transiciones continuamente entre los diversos estados que le son accesibles. La situación es, pues, dinámica. Pero no existe nada intrínseco en las leyes de la mecánica que dé preferencia a uno cualquiera de los estados accesibles en comparación con los otros. Así pues, contemplando el conjunto de sistemas mientras transcurre el tiempo, no es de esperar que el número de sistemas en un subconjunto particular de los estados accesibles disminuya mientras que el número correspondiente a otro subconjunto aumente[10]. Ciertamente, las leyes de la mecánica pueden aplicarse a un conjunto de sistemas aislados para demostrar explícitamente

[10] Este razonamiento es simplemente una versión más general del utilizado en la Sección 1.1, en donde considerábamos un gas ideal. Cuando las moléculas del gas están inicialmente distribuidas de modo uniforme por toda la caja, no es de esperar que se concentren por sí mismas preferentemente en una parte de la caja al pasar el tiempo, puesto que no hay nada en las leyes de la mecánica que den preferencia a una parte de la caja comparada con otra.

que si los sistemas están inicialmente distribuidos de modo uniforme entre todos sus estados accesibles, entonces permanecerán uniformemente distribuidos entre ellos siempre [11] . Dicha distribución uniforme permanece, por tanto, invariable en el tiempo.

**Ejemplo**

Para dar una ilustración sencilla volvamos al ejemplo (1) de la Sección 3.2. Tratábamos allí de un sistema aislado de cuatro spines que tenían una energía total de $-2\mu_0 B$. Supongamos que este sistema en un instante determinado tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus cuatro estados accesibles

$$\{+++-\} \qquad \{++-+\}$$
$$\{+-++\} \qquad \{-+++\}$$

De acuerdo con nuestros razonamientos anteriores, no existe nada intrínseco en las leyes de la mecánica que dé preferencia a uno de estos estados sobre los demás. Por tanto, no será de esperar que el sistema en un tiempo posterior tenga mayor probabilidad de encontrarse en un estado particular, como el $\{+++-\}$, que en otro cualquiera de ellos. La situación observada no cambia, por tanto, en el tiempo. De aquí, que el sistema continúe teniendo igual probabilidad de encontrarse en cada uno de sus cuatro estados accesibles.

El razonamiento anterior conduce así a la siguiente conclusión sobre un conjunto de sistemas aislados: Si los sistemas de dicho conjunto están uniformemente distribuidos entre sus estados accesibles, el conjunto es independiente del tiempo. En términos de probabilidades este enunciado puede expresarse como sigue: Si un sistema aislado tiene igual probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles, entonces la probabilidad de hallar el sistema en cada uno de sus estados es independiente del tiempo.

Un sistema aislado se dice que está en *equilibrio,* por definición, si la probabilidad de hallarle en cada uno de sus estados accesibles es independiente del tiempo. En este caso el valor medio de cada parámetro macroscópico medible del sistema es, naturalmente, independiente también del tiempo [12]. En función de esta definición de equilibrio, la conclusión del párrafo anterior puede resumirse en el siguiente enunciado

---

[11] Este resultado es una consecuencia del "teorema de Liouville". La demostración de este teorema que requiere un conocimiento de mecánica analítica superior al nivel de este texto, puede encontrarse en R. C. Tolman, *The Principles of Statistical Mechanics,* caps. 3 y 9 (Oxford University Press, Oxford, 1938).

[12] Ciertamente, para indagar experimentalmente que un sistema está en equilibrio, se comprueba que los valores medios de *todos* sus parámetros macroscópicos observables son independientes del tiempo. Se presupone entonces que la probabilidad de hallar el sistema en cualquier estado es independiente del tiempo, de tal modo que el sistema está en equilibrio.

Si un sistema aislado se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles, está en equilibrio. (17)

Examinemos ahora el caso general en que se sabe que el sistema aislado en consideración está en un instante inicial en un determinado subconjunto de los estados realmente accesibles a él. Un conjunto estadístico de dichos sistemas en ese instante debería contener, por tanto, muchos sistemas en dicho subconjunto de estados accesibles y ningún sistema en absoluto en los restantes estados accesibles. ¿Qué sucede ahora cuando pasa el tiempo? Como mencionamos anteriormente, no hay nada intrínseco en las leyes de la mecánica que tienda a favorecer alguno de los estados accesibles sobre los demás. Por su definición, los estados accesibles son también de tal tipo que las leyes de la mecánica no imponen ninguna restricción que impida al sistema encontrarse en cualquiera de ellos. Es, por tanto, extremadamente improbable que un sistema del conjunto permanezca indefinidamente en el subconjunto de estados en que se encontraba inicialmente y evite los demás que le son igualmente accesibles[13]. Verdaderamente, en virtud de pequeñas interacciones entre sus partículas constituyentes, el sistema realizará en el transcurso del tiempo continuamente transiciones entre todos sus estados accesibles. Como resultado, cada sistema en el conjunto pasará finalmente a través de todos los estados en que es posible que pueda encontrarse. El efecto neto de estas transiciones continuas es análogo al que resulta del repetido barajar de un mazo de cartas. Si se baraja suficientemente, las cartas resultarán tan mezcladas que cada una de ellas tendrá la misma probabilidad de ocupar cualquier posición en el mazo independientemente de cómo se ordenó éste inicialmente. Análogamente, en el caso del conjunto de sistemas, se espera que los sistemas quedarán finalmente distribuidos de modo uniforme (es decir, aleatoriamente) entre todos sus estados accesibles[14]. Una vez alcanzada esta situa-

[13] El estudio presente, en función de los estados cuánticos y de las transiciones entre ellos es de nuevo una generalización simplemente de los razonamientos aplicados en la Sección 1.2 al caso de un gas ideal. Cuando todas las moléculas del gas están en la mitad izquierda de la caja, la situación resultante es muy improbable y las moléculas se distribuyen rápidamente por toda la caja.

[14] Con algunas hipótesis inherentes a la descripción estadística, este resultado puede deducirse de las leyes de la mecánica como consecuencia del llamado "teorema H". Una prueba sencilla de este teorema y referencias adicionales pueden encontrarse en F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. Apéndice A.12 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965, traducido al castellano y publicado por la Editorial Del Castillo, 1968).

ción, la distribución permanece uniforme de acuerdo con (17). Esta situación final corresponde, pues, a una situación de equilibrio independiente del tiempo.

La conclusión del razonamiento anterior puede resumirse como sigue:

> Si un sistema aislado no se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles, *no* está en equilibrio. Tiende entonces a variar con el tiempo hasta que alcance finalmente aquella situación de equilibrio en que se encuentre con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles. (18)

Obsérvese que esta conclusión es semejante al enunciado (1.7) del Capítulo 1. Simplemente formula con términos más generales y precisos la tendencia de un sistema aislado a acercarse a su situación más aleatoria.

**Ejemplo**

Los comentarios anteriores pueden ilustrarse una vez más con nuestro ejemplo procedente del sistema aislado de cuatro spines. Supóngase que se ha preparado este sistema de modo tal que inicialmente está en el estado $\{+\ +\ +\ -\}$. La energía total del sistema es entonces $-2\mu_0 B$ y permanece constante en este valor. Existen, sin embargo, otros tres estados

$$\{++-+\},\quad \{+-++\},\quad \{-+++\}$$

que también tienen esta energía y son, por tanto, igualmente accesibles al sistema. Ciertamente, como resultado de pequeñas interacciones entre los momentos magnéticos, se presentan procesos en que un momento salta del sentido "hacia arriba" al sentido "hacia abajo" mientras que otro momento hace lo inverso (permaneciendo naturalmente invariable la energía total). Como resultado de cualquiera de estos procesos el sistema pasa de un estado accesible inicial a otro estado accesible. Después de muchas transiciones repetidas de ésta clase, el sistema se encontrará, finalmente, con igual probabilidad en cualquiera de sus cuatro estados accesibles

$$\{+++-\}\quad \{++-+\}$$
$$\{+-++\}\quad \{-+++\}$$

Adoptaremos los enunciados (17) y (18) como postulados fundamentales de nuestra teoría estadística. Ambos pueden deducirse realmente de las leyes de la mecánica, el (17) rigurosamente y el (18) con ayuda de ciertas hipótesis. El enunciado (18) es de importancia especial puesto que conduce en particular a la afirmación siguiente:

> Si un sistema está en equilibrio, se encuentra con igual probabilidad en cualquiera de sus estados accesibles. (19)

Este enunciado es el recíproco de (17) y su validez se sigue inmediatamente de (18). Realmente, si la conclusión de (19) fuera falsa, (18) implicaría que la premisa de (19) resultaría violada.

La situación estadística de mayor simplicidad es evidentemente la que es independiente del tiempo, es decir, la que hace intervenir a un sistema aislado en equilibrio. En este caso, el enunciado (19) hace una afirmación que carece de ambigüedad sobre la probabilidad de hallar el sistema en cada uno de sus estados accesibles. El enunciado (19) es, por lo tanto, el postulado fundamental sobre el que podemos erigir la teoría entera de los sistemas macroscópicos en equilibrio. Este postulado fundamental de la mecánica estadística del equilibrio se denomina a veces *postulado de igualdad de probabilidades a priori.* Obsérvese que este postulado es extremadamente sencillo. Ciertamente, es completamente análogo al postulado sencillo (que asigna la misma probabilidad a la cara que a la cruz) utilizado al discutir el experimento del lanzamiento de una moneda. La validez última del postulado (19) puede establecerse únicamente, como es natural, comprobando sus predicciones con las observaciones experimentales. Puesto que una gran cantidad de cálculos basados en este postulado han producido resultados de muy buen acuerdo con la experiencia, puede aceptarse con gran confianza la validez de este postulado.

Los problemas teóricos resultan ser mucho más complejos cuando tratamos con un caso estadístico que varía con el tiempo, es decir, con un sistema que *no* está en equilibrio. En este caso, el único enunciado general que hemos hecho está comprendido en (18). Este postulado hace una afirmación sobre el *sentido* en que tiende a cambiar el sistema (es decir, este sentido es tal que el sistema tiende a la situación de equilibrio de distribución estadística uniforme entre todos sus estados accesibles). El postulado no proporciona información, sin embargo, sobre el tiempo real que se requiere para que el sistema alcance su condición de equilibrio final (*tiempo de relajación*). Este tiempo puede ser más corto que un microsegundo o más largo que un siglo, dependiendo de la naturaleza detallada de las interacciones entre las partículas del sistema y de la frecuencia resultante con que se producen realmente las transiciones entre los estados accesibles del sistema. Una descripción cuantitativa de una situación de no equilibrio puede así resultar muy difícil puesto que exige un análisis detallado de la manera en que cambia con el tiempo la probabilidad de hallar un sistema en cada uno de sus estados. Por otra parte, un problema

en que interviene un sistema en equilibrio exige simplemente usar el postulado sencillo (19) de probabilidades iguales a priori.

**Notas relativas a la aplicabilidad de los razonamientos de equilibrio**

Es interesante señalar que el concepto idealizado de equilibrio es, en la práctica, relativo. Lo importante es comparar siempre el tiempo de relajación $\tau_r$ (tiempo característico para que el sistema alcance el equilibrio cuando no está inicialmente en equilibrio) y el tiempo $\tau_e$ de interés experimental en un estudio dado.

Imaginemos, por ejemplo, que cuando el pistón en la Fig. 3.4 se retira repentinamente hacia la derecha, se tarda alrededor de $10^{-3}$ segundos antes que alcance el equilibrio y el gas esté todo él uniformemente distribuido en la totalidad del volumen de la caja. Así pues, $\tau_r \sim 10^{-3}$ segundos. Supongamos ahora que, en lugar de realizar el experimento anterior, procederemos como indica la Fig. 3.5 moviendo el pistón hacia la derecha muy lentamente, de modo que se emplee un tiempo $\tau_e = 100$ segundos en completar el movimiento. Estrictamente hablando, el gas no está en equilibrio durante este tiempo, puesto que el volumen está variando. Pero como $\tau_e \gg \tau_r$, las moléculas en cualquier instante habrán tenido tiempo suficiente para estar distribuidas de un modo esencialmente uniforme a través del volumen completo que tienen disponible en ese instante. La situación en el gas permanecería efectivamente invariable si imaginásemos que el pistón está realmente detenido en cualquier instante. En la práctica, el gas puede considerarse, así, que está en equilibrio en todos los instantes.

Como ejemplo del límite opuesto en que $\tau_e \ll \tau_r$, consideremos un trozo de hierro que se está oxidando muy lentamente; en un tiempo $\tau_r = 100$ años se habrá transformado completamente en óxido de hierro. Estrictamente hablando, esta situación tampoco es de equilibrio. Pero durante un tiempo $\tau_e$ de interés experimental, digamos $\tau_e = 2$ días, la situación resultará efectivamente invariable si imaginamos evitada la oxidación (por ejemplo, eliminando todo el gas oxígeno que le rodea). El hierro estaría entonces en equilibrio estricto. Así pues, en la práctica, el trozo de hierro puede estudiarse nuevamente por los razonamientos de equilibrio.

Es, pues, únicamente en el caso en que $\tau_e \sim \tau_r$ (es decir, cuando el tiempo de interés experimental es comparable con el necesario para alcanzar el equilibrio) que tiene significado esencial la dependencia con el tiempo del sistema. El problema es entonces más difícil y no puede reducirse a un estudio de situaciones de equilibrio o próximas al equilibrio.

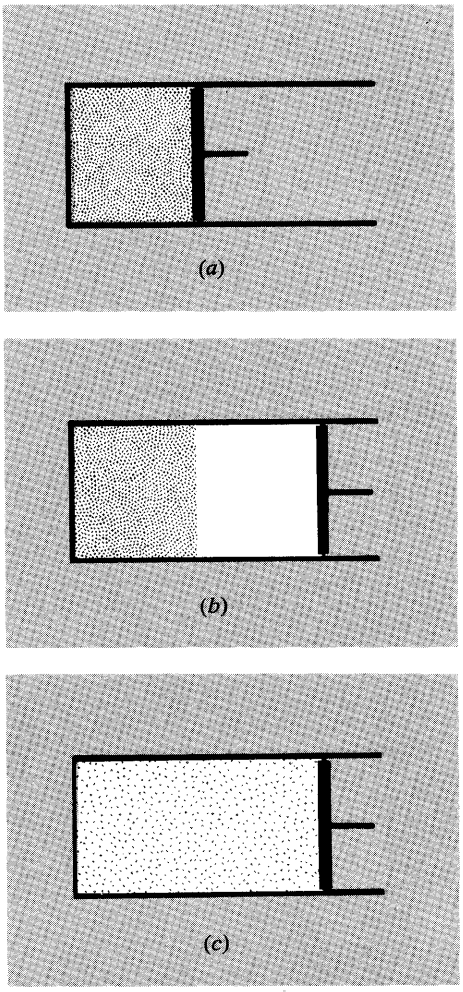



*Fig. 3.4* Expansión súbita de un gas. (*a*) Situación inicial. (*b*) Situación inmediatamente después de haberse movido el pistón. (*c*) Posición final.

## *3.4 Cálculos de probabilidad*

El postulado fundamental (19) de igualdad de probabilidades a priori permite el cálculo estadístico de todas las propiedades independientes del tiempo de cualquier sistema en equilibrio. En principio, tal cálculo es muy sencillo. Consideremos, pues, un sistema aislado en equilibrio y llamemos $\Omega$ el número total de estados que le son accesibles. De acuerdo con nuestro postulado, la probabilidad de hallar el sistema en cada uno de sus estados accesibles es la misma para todos y, por tanto, igual a $1/\Omega$. (La probabilidad de

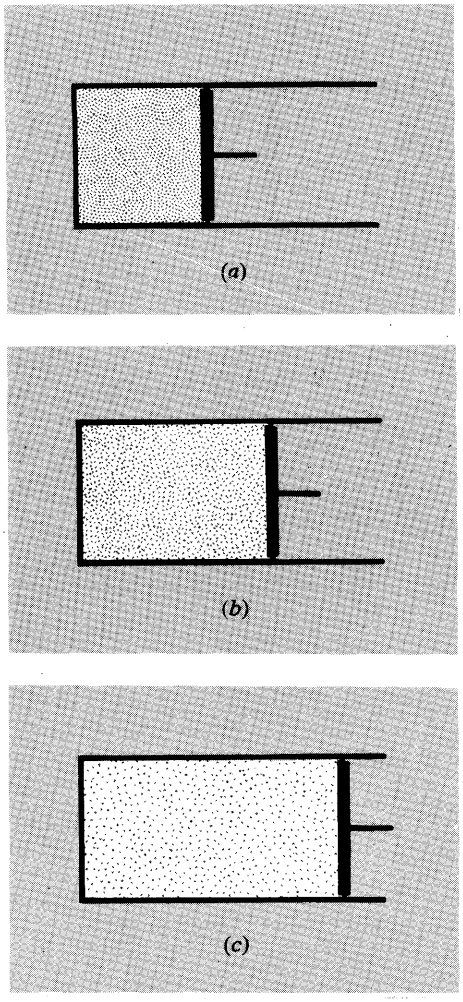



***Fig. 3.5*** Expansión muy lenta (cuasi-estática) de un gas. (*a*) Situación inicial. (*b*) Situación intermedia. (*c*) Situación final.

hallar el sistema en un estado que no le es accesible es naturalmente nula.) Supóngase ahora que estamos interesados en cierto parámetro $y$ del sistema; $y$, por ejemplo, puede ser el momento magnético del sistema o la presión ejercida por él. Cuando el sistema está en un estado particular cualquiera, el parámetro $y$ adquiere en correspondencia un valor definido. Enumeremos los valores posibles que puede adquirir $y$ [15] y designémoslos por $y_1, y_2, \ldots \ldots y_n$. Entre los $\Omega$ estados accesibles al sistema, existirán entonces $\Omega_i$ de ellos en los que el parámetro adquiere el valor particular $y_i$. La probabilidad $P_i$ de que el parámetro adquiera el valor $y_i$ es entonces simplemente la probabilidad de que el sistema se encuentre entre los $\Omega_i$ estados caracterizados por este valor $y_i$. Así pues, $P_i$ se obtiene sumando $1/\Omega$ (probabilidad de hallar al sistema en uno cualquiera de sus estados accesibles) por cada uno de los $\Omega_i$ estados en los que $y$ adquiere el valor $y_i$; es decir, $P_i$ es simplemente $\Omega_i$ veces mayor que la probabilidad de $1/\Omega$ de hallar el sistema en cada uno de sus estados accesibles. De aquí que [16]

$$\boxed{P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega}} \tag{20}$$

El valor medio del parámetro $y$ está dado entonces, según su definición, por

$$\bar{y} \equiv \sum_{i=1}^{n} P_i y_i = \frac{1}{\Omega} \sum_{i=1}^{n} \Omega_i y_i \tag{21}$$

en donde la suma se extiende a todos los valores posibles de $y$. La dispersión de $y$ puede calcularse de manera semejante. Todos los cálculos estadísticos son, pues, básicamente tan sencillos como los que intervienen en el estudio del juego de una serie de monedas.

---

[15] Si los valores posibles del parámetro son continuos en lugar de discretos, podemos proceder siempre como en la Sección 2.6 y subdividir el dominio de los valores posible de $y$ en intervalos muy pequeños de valor fijo $\delta y$. Como estos intervalos pueden enumerarse y señalarse mediante un índice $i$, podemos entonces designar simplemente por $y_i$ el valor del parámetro cuando está comprendido en el intervalo $i$. El problema se reduce, pues, al caso en que los valores posibles de $y$ son discretos y se pueden contar.

[16] El resultado (20) es tan sencillo porque nuestro postulado fundamental afirma que el sistema tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. En un conjunto de $\mathcal{N}$ sistemas, el número $\mathcal{N}_i$ de ellos con $y = y_i$ es, por tanto, simplemente proporcional al número $\Omega_i$ de estados accesibles a un sistema con $y = y_i$. Así pues, $P_i \equiv \mathcal{N}_i/\mathcal{N} = \Omega_i/\Omega$.

**Ejemplo (i)**

Consideremos nuevamente el sistema de cuatro spines cuyos estados están relacionados en la Tabla 3.2 y supongamos que la energía de este sistema es $-2\mu_0 B$. Si el sistema está en equilibrio tiene la misma probabilidad de estar en uno cualquiera de los cuatro estados

$$\{+++-\} \quad \{++-+\}$$
$$\{+-++\} \quad \{-+++\}$$

Enfoquemos nuestra atención a uno de estos spines, por ejemplo, al primero. ¿Cuál es la probabilidad $P_+$ de que su momento magnético señale hacia arriba? Como señala hacia arriba en tres de los cuatro estados accesibles al sistema entero igualmente probables, esta probabilidad es simplemente

$$P_+ = \tfrac{3}{4}$$

¿Cuál es el momento magnético medio de este spin en el sentido del campo aplicado **B**? Como este momento es $\mu_0$ en tres de los estados accesibles y $-\mu_0$ en uno de ellos, este valor medio es

$$\bar{M} = \frac{3\mu_0 + (-\mu_0)}{4} = \frac{1}{2}\mu_0$$

Obsérvese incidentalmente que un spin dado en este sistema no tiene la misma probabilidad de tener un momento que señale hacia arriba o hacia abajo; es decir, no se encuentra con la misma probabilidad en cada uno de sus dos estados posibles. Este resultado no contradice como es natural nuestro postulado estadístico fundamental, puesto que dicho spin no está aislado sino que forma parte de un sistema mayor en el que está libre para interaccionar e intercambiar energía con los demás spines.

**Ejemplo (ii)**

Consideremos el sistema de spines discutido en la Tabla 3.3. La energía total de este sistema se sabe que es $-3\mu_0 B$ y se supone que el sistema está en equilibrio. Este tiene entonces la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus cinco estados accesibles. Enfoquemos nuestra atención, por ejemplo, sobre el subsistema $A$ compuesto por 3 spines y llamemos $M$ a su momento magnético total en el sentido del campo **B**. Se ve que $M$ puede adquirir los dos valores posibles $3\mu_0$ ó $-\mu_0$. La probabilidad $P(M)$ de que adquiera uno u otro puede leerse directamente en la tabla; así pues

$$P(3\mu_0) = \tfrac{2}{5}$$

y

$$P(-\mu_0) = \tfrac{3}{5}$$

El valor medio de $M$ viene dado entonces por

$$\bar{M} = \frac{(2)(3\mu_0) + (3)(-\mu_0)}{5} = \frac{3}{5}\mu_0$$

Los ejemplos anteriores son extremadamente sencillos puesto que tratan con sistemas compuestos de muy pocas partículas. Sin embargo, ilustran el procedimiento general empleado para calcular probabilidades y valores medios para cualquier sistema en equilibrio, sin importar su complejidad. La única diferencia consiste en que la enumeración de estados accesibles caracterizados por un valor particular de un parámetro puede resultar una empresa ardua en el caso de un sistema macroscópico compuesto de muchísimas partículas. El cálculo real puede ser así correspondientemente más complicado.

### *3.5 Número de estados accesibles a un sistema macroscópico*

Las cuatro secciones anteriores contienen todos los conceptos básicos necesarios para una teoría estadística cuantitativa de los sistemas macroscópicos en equilibrio y para un estudio cualitativo de su tendencia al equilibrio. Emplearemos el resto de este capítulo en familiarizarnos con el significado de estos conceptos y en demostrar cómo proporcionan una descripción precisa de algunas de las nociones cualitativas introducidas en el Capítulo 1. Estos preliminares nos prepararán para elaborar estos conceptos sistemáticamente a través del resto del libro.

Como hemos visto, las propiedades de un sistema en equilibrio pueden calcularse contando el número de estados accesibles al sistema bajo diversas condiciones. Aunque este problema de recuento resulta difícil, puede normalmente soslayarse en la práctica. Como es normal en física, pueden realizarse progresos fácilmente si se pretende adquirir ideas en lugar de hacer cálculos ciegamente. En particular, lo que tiene importancia en el caso presente es apreciar algunas de las propiedades generales que posee el número de estados accesibles a cualquier sistema compuesto por muchísimas partículas. Como es suficientemente adecuado un conocimiento cualitativo de estas propiedades y algunas valoraciones aproximadas, nos bastarán para conseguir este resultado ciertos razonamientos poco rigurosos.

Consideremos un sistema macroscópico con parámetros externos dados de modo que estén determinados sus niveles energéticos. Llamaremos $E$ a la energía total de este sistema. Para facilitar el recuento de estados, agruparemos a todos estos estados de acuerdo con su energía subdividiendo la escala de energías en pequeños intervalos iguales de magnitud fija $\delta E$. Se supone, pues, que $\delta E$ es muy pequeño en una escala *macro*scópica (es decir, muy pequeño comparado con la energía total del sistema y pequeño comparado con la precisión de cualquier medida macroscópica de su energía). Por otra parte, $\delta E$ se supone que es grande en una escala *micro*scópica (es decir, mucho mayor que la energía de una sola partícula en el sistema y también mucho mayor, por tanto, que la separación en energía entre niveles energéticos adyacentes del sistema). Cualquier intervalo $\delta E$ contiene, pues, muchísimos posibles estados cuánticos del sistema. Introduciremos la notación:

$$\Omega(E) \equiv \text{número de estados con energías comprendidas en el intervalo entre } E \text{ y } E + \delta E \tag{22}$$

El número de estados $\Omega(E)$ depende de la magnitud $\delta E$ escogida como el intervalo de subdivisión en un estudio determinado. Como $\delta E$ es macroscópicamente muy pequeño, $\Omega(E)$ debe ser simplemente proporcional a $\delta E$, es decir, podemos escribir [17]

$$\Omega(E) = \rho(E)\,\delta E \tag{23}$$

en donde $\rho(E)$ es independiente del tamaño de $\delta E$. [La magnitud $\rho(E)$ se denomina *densidad de estados,* porque es igual al número de estados por unidad de intervalo de energía a la energía dada $E$]. Como el intervalo $\delta E$ contiene muchísimos estados, $\Omega(E)$ varía únicamente en una pequeña fracción de sí mismo cuando pasa de un intervalo de energía a otro adyacente. De aquí que $\Omega(E)$ pueda considerarse como una función suavemente variable de la energía $E$. Estamos interesados específicamente en examinar la sensibilidad con que $\Omega(E)$ depende de la energía $E$ de un sistema macroscópico.

Obsérvese, incidentalmente, que es posible obtener $\Omega(E)$ si se conoce la magnitud

$$\Phi(E) \equiv \text{número total de estados que tienen una energía } \textit{menor} \text{ que } E \tag{24}$$

El número $\Omega(E)$ de estados que tienen una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ viene dada entonces simplemente por

$$\Omega(E) = \Phi(E + \delta E) - \Phi(E) = \frac{d\Phi}{dE}\,\delta E. \tag{25}$$

Antes de estudiar las propiedades generales de $\Omega(E)$ en el caso de un sistema macroscópico, será instructivo ilustrar cómo puede contarse el número de estados $\Omega(E)$ en el caso de sistemas muy sencillos compuestos por una sola partícula.

**Ejemplo (i) Partículas aisladas en una caja monodimensional**

Consideremos una sola partícula de masa $m$ libre para moverse en una dimensión en una caja de longitud $L$. Los niveles energéticos posibles de este sistema serán entonces, según (8),

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}n^2 \tag{26}$$

en donde $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ El coeficiente de $n^2$ es muy pequeño si $L$ tiene un tamaño macroscópico. El número cuántico $n$ es, pues, muy grande

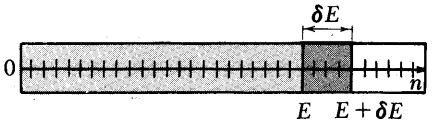



*Fig. 3.6* Los puntos sobre la línea indican los valores posibles $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ del número cuántico, especificando el estado de una sola partícula en una dimensión. Los valores de $n$ correspondientes a las energías comprendidas entre $E$ y $E + \delta E$ están indicados por las líneas verticales. La región de sombreado claro incluye todos los valores de $n$ para los que la energía de la partícula es menor que $E$. La región más oscura incluye todos los valores de $n$ para los que la energía está comprendida entre $E$ y $E + \delta E$.

[17] El caso es aquí análogo al encontrado en la Sección 2.6 cuando estudiábamos las distribuciones de probabilidad continuas. El número de estados $\Omega(E)$ debe anularse cuando $\delta E$ tienda a cero y debe poder expresarse como una serie de Taylor en potencial de $\delta E$. Cuando $\delta E$ es suficientemente pequeño, esta serie se reduce a (23), puesto que los términos en que aparecen potencias superiores de $\delta E$ son entonces despreciables.

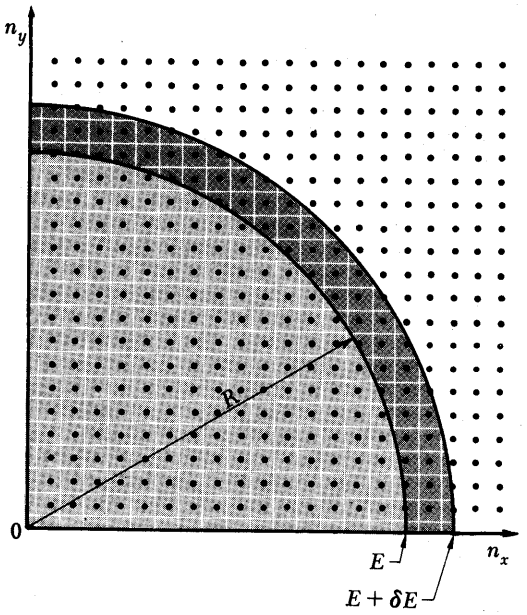



***Fig. 3.7*** Los puntos indican esquemáticamente en dos dimensiones los valores posibles de $n_x$, $n_y$, $n_z = 1, 2, 3, 4, \ldots$ de los números cuánticos, especificando el estado de una sola partícula en tres dimensiones. (El eje $n_z$ apunta hacia el lector). Los valores de $n_x$, $n_y$, $n_z$ correspondientes a los valores de la energía comprendidos entre $E$ y $E + \delta E$ están comprendidos entre las superficies esféricas indicadas. La región sombreada clara incluye todos los valores de $n$ para los que la energía de las partículas sea menor que $E$. La región más oscura incluye todos los valores de $n$ para los que la energía está comprendida entre $E$ y $E + \delta E$.

para las energías que suelen interesar[18]. Según (26), el valor $n$ para una energía dada $E$ es:

$$n = \frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2} \tag{27}$$

Como los sucesivos estados cuánticos corresponden a valores de $n$ que difieren en una unidad, el número total $\Phi(E)$ de estados cuánticos que tienen una energía menor que $E$, o un número cuántico menor que $n$, es entonces simplemente igual a $(n/1)=n$. Así pues,

$$\Phi(E) = n = \frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2} \tag{28}$$

De acuerdo con esto, (25) da[19]

$$\Omega(E) = \frac{L}{2\pi\hbar}(2m)^{1/2}E^{-1/2}\,\delta E \tag{29}$$

**Ejemplo (ii) Partículas aisladas en una caja tridimensional**

Consideremos una partícula aislada de masa $m$ libre para moverse dentro de una caja tridimensional. Para mayor sencillez, supongamos que esta caja es cúbica de arista $L$. Los niveles energéticos posibles de este sistema están dados entonces por (15) con $L_x = L_y = L_z = L$; así pues,

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\frac{\pi^2}{L^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{30}$$

en donde $n_x$, $n_y$, $n_z = 1, 2, 3, \ldots$ En el "espacio numérico" definido por tres ejes perpendiculares marcados con $n_x$, $n_y$, $n_z$, los valores posibles de estos tres números cuánticos corresponden geométricamente a los vértices de los cubos de arista unidad, como está indicado en la Figura 3.7. Como en el ejemplo anterior, estos números cuánticos son normalmente muy grandes para una molécula en una caja macroscópica. Según (30) se deduce que

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^2(2mE) \equiv R^2$$

Para un valor dado de $E$, los valores de $n_x$, $n_y$, $n_z$ que satisfacen esta ecuación están sobre una esfera de radio $R$ en la figura 3.7. En ella

$$R = \frac{L}{\pi\hbar}(2mE)^{1/2}$$

El número $\Phi(E)$ de estados con energía menor que $E$ es entonces igual al número de cubos unidad comprendidos dentro de esta esfera y con valores positivos de $n_x$, $n_y$ y $n_z$; es decir, es simplemente igual al volumen de un octante de la esfera de radio $R$. Así pues,

$$\Phi(E) = \frac{1}{8}\left(\frac{4}{3}\pi R^3\right) = \frac{\pi}{6}\left(\frac{L}{\pi\hbar}\right)^3(2mE)^{3/2} \tag{31}$$

Según (25) el número de estados con energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ es entonces

$$\Omega(E) = \frac{V}{4\pi^2\hbar^3}(2m)^{3/2}E^{1/2}\,\delta E \tag{32}$$

en donde $V = L^3$ es el volumen de la caja

[18] Por ejemplo, si $L = 1$ cm y $m \sim 5 \times 10^{-23}$ g, masa de una molécula de nitrógeno dada en (1.29), este coeficiente vale aproximadamente $10^{-23}$ erg. Pero la energía media de una molécula de esta clase a la temperatura ambiente es, según (1.28), del orden de $10^{-14}$ erg. He aquí que (26) dé para $n$ un valor típico del orden de $10^9$.

[19] Como $n$ es muy grande, una variación de una unidad en $n$ produce únicamente una variación relativa despreciable en $n$ o en $E$. El hecho de que $n$ o $E$ puedan adquirir únicamente valores discretos es entonces de importancia despreciable, de modo que estas variables pueden considerarse como si fueran continuas. Al diferenciar, es simplemente necesario considerar que cualquier variación observada en $n$ es siempre grande comparada con la unidad, de modo que $dn > 1$, pero muy pequeña en el sentido de que $dn \ll n$.

Hagamos ahora una estimación aproximada en el orden de magnitud para hallar la dependencia aproximada del número de estados $\Omega(E)$, o lo que es equivalente de $\Phi(E)$, con la energía $E$ de un sistema macroscópico de partículas. Un sistema cualquiera de éstos puede describirse mediante una serie de $f$ números cuánticos, en donde $f$, *número de grados de libertad* del sistema, es del orden del número de Avogadro. Asociada con cada número cuántico existe una cierta contribución $\epsilon$ a la energía total del sistema $E$. Designaremos por $\varphi(E)$ el número total de valores posibles de este número cuántico cuando su energía asociada es *menor* que $\epsilon$. El número $\varphi$ es entonces la unidad (o del orden de la unidad) cuando $\epsilon$ adquiere su menor valor posible $\epsilon_0$ y debe aumentar apreciablemente cuando $\epsilon$ aumenta (aunque puede tender a un valor constante en cierto caso excepcional)[20]. Normalmente es lógico que $\varphi$ aumente con cierta aproximación proporcionalmente al intervalo de energías $(\epsilon - \epsilon_0)$. De aquí que podemos escribir la relación aproximada, según la cual normalmente,

$$\varphi(\epsilon) \propto (\epsilon - \epsilon_0)^{\alpha} \text{ en donde } \alpha \sim 1 \tag{33}$$

es decir, en donde $\alpha$ es un número del orden de la unidad[21].

Consideremos ahora el sistema completo con $f$ grados de libertad. Su energía total $E$ (suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas contenidas dentro del sistema) es la suma de la energías asociadas con todos sus grados de libertad. De aquí que el valor de la energía $E$ (en exceso sobre un valor más bajo posible $E_0$) deba ser aproximadamente $f$ veces mayor que la energía media $\epsilon$ por grado de libertad (en exceso sobre su valor más bajo posible $\epsilon_0$). Así pues,

$$E - E_0 \sim f(\epsilon - \epsilon_0) \tag{34}$$

Correspondiendo a una energía total del sistema de $E$ o menor, existen entonces aproximadamente $\varphi(\epsilon)$ valores posibles que puede adquirir el primero de sus números cuánticos, $\varphi(\epsilon)$ valores posibles que puede adquirir su segundo número cuántico... y $\varphi(\epsilon)$ valores

---

[20] Este caso excepcional se presenta si un sistema tiene únicamente un número total *finito* de estados posibles, y, por lo tanto, un límite superior de su energía posible. (Esto sólo puede ocurrir si se ignora la energía cinética de las partículas de un sistema y se consideran únicamente sus spines. Por consiguiente, después de un primer aumento como una función de $(\epsilon - \epsilon_0)$, la magnitud $\varphi$ debe en este caso quedar finalmente constante.

[21] Por ejemplo, en el caso del número cuántico que describe el movimiento de una sola partícula en una dimensión, $\varphi \propto \epsilon^{1/2}$ en virtud de (28). (La energía más baja posible $\epsilon_0$ es allí despreciable comparada con $\epsilon$, por tanto, es esencialmente nula.)

posibles que puede adquirir el número cuántico $f$. El número total de combinaciones posibles de estos números cuánticos, es decir, el número total $\Phi(E)$ de estados con energía total menor que $E$, se obtiene entonces multiplicando {el número de valores posibles del primer número cuántico} por {el número de valores posibles del segundo número cuántico}, multiplicado luego por {el número de valores posibles del tercer número cuántico} y finalmente multiplicando por {el número de valores posibles del número cuántico $f$}. Así pues,

$$\Phi(E) \sim [\varphi(\epsilon)]^f \tag{35}$$

en donde $\epsilon$ está relacionado con $E$ por (34). El número $\Omega(E)$ de estados con energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ viene dado entonces por (25). Así pues,

$$\Omega(E) = \frac{d\Phi}{dE}\,\delta E \sim f\varphi^{f-1}\ \frac{d\varphi}{dE}\ \delta E = \varphi^{f-1}\frac{d\varphi}{d\epsilon}\,\delta E \tag{36}$$

puesto que $\quad d\varphi/dE = f^{-1}\,(d\varphi/d\epsilon) \quad$ según (34)

Las consideraciones aproximadas anteriores son suficientes para mostrar algunas notables conclusiones basadas en el hecho de que $f$ es un número muy grande. Realmente, como estamos tratando con un sistema macroscópico, $f$ es del orden del número de Avogadro, es decir, $f \sim 10^{24}$. Números de esta magnitud son tan fantásticamente grandes que sus propiedades particulares no es probable que resulten familiares a partir de la experiencia diaria.

Cuando la energía $E$ del sistema aumenta, así aumenta la energía $\epsilon$ por grado de libertad [véase Ec. (34)]. En correspondencia, el número de estados $\varphi(\epsilon)$ por grado de libertad aumenta con relativa lentitud. Pero, como los exponentes en (35) y (36) son del orden de $f$ y por ello extraordinariamente grandes, el número de estados $\Phi(E)$ o $\Omega(E)$, del sistema con $f$ grados de libertad aumenta a una velocidad fantástica. De aquí llegamos a la siguiente conclusión:

> El número de estados $\Omega(E)$ accesibles a cualquier sistema macroscópico es una función que aumenta con extrema rapidez en función de su energía $E$. (37)

Realmente, combinando (36) con (33) y (34) obtenemos para la dependencia de $\Omega$ con $E$ las relaciones aproximadas

$$\Omega(E) \propto (\epsilon - \epsilon_0)^{\alpha f-1} \propto \left(\frac{E - E_0}{f}\right)^{\alpha f-1}$$

Así pues, podemos afirmar que,

para cualquier sistema ordinario
$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f \qquad \text{aproximadamente}^{22} \tag{38}$$

Aquí podemos despreciar 1 frente a $f$ y hemos puesto simplemente $\alpha = 1$, puesto que se pretende únicamente que (38) indique de un modo aproximado la dependencia de $\Omega$ con $E$. Importa poco en este caso que el exponente en (38) sea $f$, $\frac{1}{2}f$ o cualquier otro número del orden de $f$.

Podemos sacar también algunas consecuencias sobre la magnitud de $\ln \Omega$. Según (36) se deduce que

$$\ln \Omega(E) = (f - 1) \ln \varphi + \ln \left( \frac{d\varphi}{d\epsilon} \delta E \right) \tag{39}$$

Hagamos ahora la observación general de que si se trata de un número grande como $f$, su logaritmo es siempre aproximadamente del orden de la unidad, y, por tanto, totalmente despreciable comparado con el mismo número. Por ejemplo, si $f = 10^{24}$, $\ln f = 55$; así pues, $\ln f \ll f$. Consideremos entonces los términos en el segundo miembro de (39). El primero de ellos es del orden de $f$ [23]. La cantidad $(d\varphi/d\epsilon)\, \delta E$ (en donde $\delta E$ es cualquier intervalo de energía que sea grande comparado con el espaciado entre los niveles energéticos del sistema) representa el número de valores posibles de un número cuántico simple en el intervalo $\delta E$ y depende del tamaño de $\delta E$. Pero independientemente del tamaño escogido para $\delta E$, hasta la estimación más moderada nos llevaría a predecir que esta cantidad $(d\varphi/d\epsilon)\, \delta E$ debe estar comprendida entre 1 y $10^{100}$. Su logaritmo, sin embargo, estará entonces comprendido entre 0 y 230 y es por tanto completamente despreciable comparado con $f$ que es del orden de $10^{24}$. De aquí que el segundo término del segundo miembro de (39) es totalmente despreciable

[22] La frase calificadora *para cualquier sistema ordinario* ha de entenderse de modo que excluye el caso excepcional (mencionado en nota 20 al pie de la página 129), en donde se ignora la energía cinética de las partículas de un sistema y donde sus spines tienen energía magnética suficientemente elevada. (Enfocar la atención sobre los spines solos puede ser una aproximación justificable si el movimiento de traslación de las partículas tiene poca influencia sobre la orientación de sus spines. Las orientaciones de spin y el movimiento de traslación de las partículas pueden estudiarse entonces separadamente.)

[23] Esto es siempre cierto a no ser que la energía $E$ del sistema esté muy próximo a la energía de su estado fundamental $E_0$ cuando $\varphi \sim 1$ para todos los grados de libertad. Ciertamente, sabemos por nuestro comentario general al principio de la Sección 3.1 que, cuando un sistema se aproxima a la energía de su estado fundamental, el número de estados cuánticos que le son accesibles es del orden de la unidad, de modo que $\Omega \sim 1$.

comparado con el primero. Llegamos así a las siguientes conclusiones:

> En el caso de un sistema macroscópico, el número de estados $\Omega(E)$ que tienen una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ cumple con excelente aproximación que

| | | |
|---|---|---|
| para $E \not\simeq E_0$, | $\ln \Omega(E)$ es independiente de $\delta E$; | (40) |
| | $\ln \Omega(E) \sim f$ | (41) |

Expresándolo en palabras, (40) y (41) afirman que, en tanto la energía $E$ no esté muy próxima al valor de su estado fundamental, $\ln \Omega$ es independiente del valor del intervalo de subdivisión escogido $\delta E$ y es del orden del número de grados de libertad del sistema.

### *3.6 Ligaduras, equilibrio e irreversibilidad*

Resumamos ahora el punto de vista general que hemos desarrollado y que aplicaremos repetidamente para estudiar cualquier caso en que intervengan sistemas macroscópicos. El punto de partida para todas nuestras consideraciones es un sistema aislado[24]. Dicho sistema se sabe que satisface ciertas condiciones que pueden describirse a escala macroscópica especificando el valor de algún parámetro macroscópico $y$ del sistema (o los valores de varios de estos parámetros). Estas condiciones actúan como ligaduras que restringen los estados en que puede encontrarse el sistema a aquellos compatibles con las mismas, es decir, lo que hemos llamado *estados accesibles* del sistema. El número $\Omega$ de estos estados accesibles depende así de las ligaduras a las que se sabe que está sometido el sistema de modo que $\Omega = \Omega(y)$ es cierta función del parámetro macroscópico especificado del sistema.

**Ejemplo**

Para fijar ideas sobre una ilustración específica, consideremos el sistema familiar indicado en la Figura 3.8*a*. Este sistema se compone de un gas ideal contenido dentro del volumen $V_i$ que constituye la parte izquierda de una caja. Su parte derecha está vacía. En este caso, el tabique que divide la caja en dos partes actúa como ligadura que restringe los estados accesibles del gas a aquellos en los que todas sus moléculas están situadas en la parte izquierda de la caja. De aquí que el número $\Omega$ de estados accesibles del gas depende del volumen $V_i$ de su parte izquierda, es decir, $\Omega = \Omega(V_i)$.

[24] Cualquier sistema que no esté aislado puede siempre considerarse como parte de un sistema mayor que *esté* aislado.

La descripción estadística del sistema comprende ciertas consideraciones sobre un *conjunto* de dichos sistemas, todos los cuales están sometidos a las mismas ligaduras. Si el sistema está en equilibrio, se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus $\Omega$ estados accesibles y recíprocamente. Si el sistema no se encuentra con la misma probabilidad en cada uno de sus $\Omega$ estados accesibles, entonces la situación estadística no es independiente del tiempo [25]. El sistema tiende entonces a variar hasta que finalmente alcanza la situación de equilibrio en la que se encuentra con igual probabilidad en cada uno de sus $\Omega$ estados accesibles. Lo indicado anteriormente representa como es natural simplemente el contenido de nuestros postulados fundamentales (18) y (19).

Consideremos un sistema aislado inicialmente en equilibrio bajo condiciones en las que le son accesibles $\Omega$ estados. El sistema se encuentra entonces con la misma probabilidad en cada uno de estos estados. Supongamos que se eliminan a continuación algunas de las ligaduras originales. (Por ejemplo, en el caso de la Fig. 3.8, supóngase que se retira el tabique). Como el sistema está entonces sometido a menos restricciones que antes, el número de estados accesibles después al sistema no puede ser ciertamente menor que antes; en realidad normalmente será mucho mayor. Designando por $\Omega_f$ este número final de estados en presencia de pocas ligaduras podemos escribir, pues,

$$\Omega_f \geq \Omega_i \tag{42}$$

*Inmediatamente* después de haber suprimido las ligaduras originales, la probabilidad de hallar el sistema en cualquiera de sus estados será la misma que antes. Como el sistema tenía inicialmente la misma probabilidad de estar en cada uno de sus $\Omega_i$ estados accesibles, se encontrará todavía, inmediatamente después de suprimir las ligaduras originales, en cada uno de estos $\Omega_i$ estados con igual probabilidad. Pueden presentarse dos casos:

1) *Caso especial en que* $\Omega_f = \Omega_i$

El sistema se encuentra entonces con igual probabilidad en cada uno de los $\Omega_f = \Omega_i$ estados que le son accesibles *después* de la supresión de las ligaduras originales. La situación de equilibrio del sistema queda, pues, sin perturbar por la eliminación de las ligaduras.

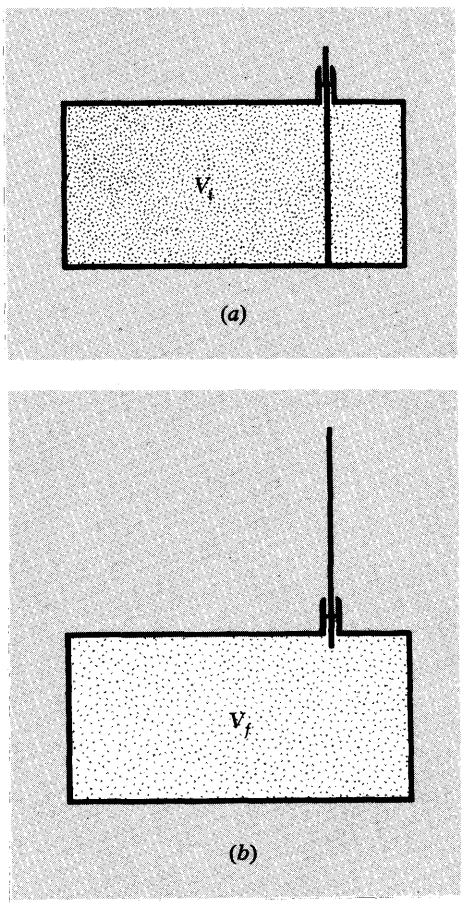



***Fig. 3.8*** Gas ideal confinado dentro de una caja. (*a*) Situación inicial en la que el gas está confinado por un tabique dentro del volumen $V_i$ de la izquierda de la caja. (*b*) Situación final, mucho tiempo después de retirar el tabique, cuando el gas está confinado simplemente dentro del volumen completo $V_f$ de la caja.

[25] En otras palabras, en el conjunto de sistemas, la probabilidad de encontrar el sistema en un estado dado cambia con el tiempo, por lo menos para algunos de los estados.

2) *Caso normal en que* $\Omega_f > \Omega_i$

Inmediatamente después de la supresión de las ligaduras originales, el sistema tiene igual probabilidad de hallarse en cada uno de sus $\Omega_i$ estados iniciales, pero tiene probabilidad cero de encontrarse en cualquiera de los $(\Omega_f - \Omega_i)$ estados adicionales que le son también accesibles ahora. Esta distribución de probabilidad *no* uniforme no corresponde a una situación de equilibrio. El sistema tiende, por tanto, a cambiar con el tiempo hasta que finalmente alcance la situación de equilibrio en la que se halle con igual probabilidad en cada uno de los $\Omega_f$ estados que le son ahora accesibles.

**Ejemplo**

Supóngase que se retira el tabique de la Fig. 3.8. Esto deja invariable la energía total del gas, pero elimina la ligadura inicial que impedía a las moléculas ocupar la parte derecha de la caja. En el caso especial en que el volumen total $V_f$ de la misma sea tal que $V_f = V_i$ (es decir, cuando el tabique coincide con la pared de la derecha de la caja) la supresión del tabique deja sin variación el volumen accesible al gas. Así pues, no sucede realmente nada y permanece sin perturbar el equilibrio del gas. En el caso general en que $V_f > V_i$, la supresión del tabique hace que el volumen accesible a cada molécula del gas ideal se vea incrementado en el factor $V_f/V_i$. Como el número de estados accesibles a cada molécula es, según (32), proporcional al volumen del espacio que le es accesible, el número de estados accesibles a *cada* molécula se ve así incrementado en el factor $V_f/V_i$. De aquí que el número de estados accesibles a *todas* las $N$ moléculas del gas ideal resulte incrementado por el factor

$$\underbrace{\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\left(\frac{V_f}{V_i}\right)\cdots\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}_{N \text{ terminos}} = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N$$

El número final $\Omega_f$ de estados accesibles al gas después de retirar el tabique está, pues, relacionado con el número inicial $\Omega_i = \Omega(V_i)$ por

$$\Omega_f = \left(\frac{V_f}{V_i}\right)^N \Omega_i \qquad (43)$$

Incluso si $V_f$ es escasamente mayor que $V_i$, $\Omega_f \gg \Omega_i$ si $N$ es un número grande del orden del número de Avogadro. *Inmediatamente* después de suprimir el tabique, todas las moléculas están todavía en la parte izquierda de la caja. Pero esta situación no sigue siendo de equilibrio en ausencia del tabique. De aquí que varíe la situación con el tiempo hasta que se alcanza la situación final del equilibrio en la que se encuentra el gas con la misma probabilidad en cada uno de sus $\Omega_f$ estados accesibles finales, es decir, en donde cada molécula tiene igual probabilidad de hallarse en cualquier parte dentro de la caja de volumen $V_f$.

Supóngase que se ha alcanzado la situación final de equilibrio. Si $\Omega_f > \Omega_i$, la distribución final de los sistemas en el conjunto es apreciablemente diferente de su distribución inicial. Obsérvese en particular que la situación inicial del conjunto de sistemas *no* puede restablecerse simplemente volviendo a imponer las ligaduras originales mientras se mantiene aislado el sistema (es decir,

mientras se evita que el sistema interaccione con cualquier otro con el que pueda intercambiar energía).

Naturalmente, si enfocamos nuestra atención sobre un *solo* sistema del conjunto, podría restaurarse su situación inicial si esperásemos durante un tiempo suficiente para que se presente la clase adecuada de fluctuación espontánea. Si esta fluctuación es tal que el sistema se encuentra en un instante particular de tiempo únicamente entre los $\Omega_i$ estados que le eran originalmente accesibles, podríamos entonces reimponer la ligadura original y restaurar así el sistema en su situación inicial. Pero la probabilidad de que ocurra una fluctuación de éstas es normalmente muy pequeña. Ciertamente, si consideramos un conjunto de sistemas en equilibrio, después de haber suprimido la ligadura, la probabilidad $P_i$ de encontrar en el conjunto un sistema que se halle únicamente entre $\Omega_i$ de sus estados es

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} \tag{44}$$

puesto que existen $\Omega_f$ estados accesibles al sistema. La probabilidad de que aparezca, entre repetidas observaciones de un sistema *aislado,* una correspondiente a la fluctuación deseada, viene entonces dada también por (44). Pero en el caso normal en que $\Omega_f \gg \Omega_i$ [de modo que el conjunto final de sistemas difiere muy sustancialmente del inicial], la ecuación (44) demuestra que las fluctuaciones espontáneas que permiten restaurar la situación inicial de un solo sistema se producen muy raramente.

Diremos que un proceso es *irreversible* si la situación inicial de un *conjunto* de sistemas *aislados* que han sufrido este proceso no puede restablecerse imponiendo simplemente una ligadura. De acuerdo con esta definición, el proceso en que un sistema aislado alquiere una nueva situación de equilibrio después de haberse suprimido una ligadura (cambiando así el número de estados que le son accesibles de $\Omega_i$ a $\Omega_f$) es irreversible si $\Omega_f > \Omega_i$. De modo equivalente, nuestra definición implica que un proceso es irreversible si un sistema aislado después de este proceso tiene una probabilidad menor que la unidad de encontrarse en su macroestado original; ciertamente, en el caso normal (en que $\Omega_f \gg \Omega_i$) esta probabilidad es extraordinariamente despreciable. Nuestra presente definición de irreversibilidad es así simplemente una formulación más precisa de la dada en la Sección 1.2 en función de las fluctuaciones en el tiempo de un solo sistema aislado.

También podemos hacer ahora más cuantitativa la noción de azar o aleatoriedad introducida en el Capítulo 1. Como medida estadística del grado de aleatoriedad de un sistema podemos tomar el número de sus estados accesibles realmente ocupados en un conjunto de tales sistemas. El proceso de alcanzar una nueva situación de equilibrio después de eliminar una ligadura de un sistema aislado da como resultado, pues, un aumento de la aleatoriedad del sistema si $\Omega_f > \Omega_i$; el proceso es en correspondencia irreversible.

**Ejemplo**

Una vez que el gas de nuestro ejemplo anterior ha alcanzado su situación final de equilibrio, de modo que las moléculas están esencialmente distribuidas uniformemente a través de toda la caja, el simple acto de volver a colocar el tabique no restaura la situación original de un conjunto de cajas semejantes. Las moléculas situadas ahora en la parte derecha de la caja permanecerán todavía allí. El proceso que sobreviene cuando se retira el tabique es por tanto, irreversible.

Para examinar las fluctuaciones posibles que pueden restablecer la situación original en una caja particular de gas del conjunto, examinemos la probabilidad $P_i$ de que esta caja se encuentre con todas sus moléculas en su parte izquierda después de haberse alcanzado la situación final de equilibrio. En virtud de (43) y (44), esta probabilidad viene dada por

$$P_i = \frac{\Omega_i}{\Omega_f} = \left(\frac{V_i}{V_f}\right)^N \tag{45}$$

y, por consiguiente, es fantásticamente pequeña si $V_f > V_i$ y si $N$ es muy grande[26]. La eliminación del tabique ilustra así un proceso típico irreversible en que la aleatoriedad del gas ha aumentado.

El punto de vista general de esta sección puede aclararse mediante dos ejemplos adicionales que son prototipos para ilustrar la interacción entre los sistemas macroscópicos.

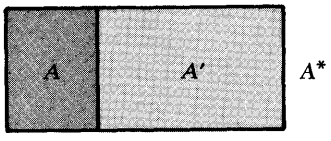



***Fig. 3.9*** Dos sistemas $A$ y $A'$ con parámetros fijos y con libertad para intercambiar energía. El sistema combinado $A^*$, compuesto por $A$ y $A'$, está aislado.

**Ejemplo (i)**

Consideremos un sistema aislado $A^*$ que se compone de dos subsistemas $A$ y $A'$ con parámetros fijos externos. (Por ejemplo, $A$ y $A'$ pueden ser un pedazo de cobre y un bloque de hielo respectivamente.) Supóngase que $A$ y $A'$ están separados entre sí en el espacio de modo que no pueden intercambiar energía entre sí. El sistema $A^*$ está sometido entonces a una ligadura que exige que la energía $E$ de $A$ y la energía $E'$ de $A'$ deben permanecer constantes por separado. De acuerdo con ello, los estados accesibles al sistema total $A^*$ son únicamente aquellos consistentes con las condiciones de que $A$ tenga cierta energía constante especificada $E_i$ y que $A'$ tenga cierta energía constante especificada $E'_i$. Si existen $\Omega^*$ de dichos estados accesibles a $A^*$, y si $A^*$ está en

[26] Obsérvese que en el caso especial en que la caja está originalmente dividida por el tabique en dos mitades $V_f = 2V_i$, de modo que $P_i = 2^{-N}$. Este resultado es simplemente el (1.1) obtenido en el Capítulo 1 por los razonamientos primitivos.

equilibrio, entonces se encuentra que $A^*$ posee igual probabilidad en cada uno de estos estados.

Imaginemos que los sistemas $A$ y $A'$ se colocan ahora en contacto de modo que quedan en libertad de intercambiar energía. Entonces se ha eliminado la ligadura anterior, puesto que las energías de $A$ o $A'$ no necesitan más ser constantes separadamente; únicamente la suma $(E + E')$ de sus energías, es decir, la energía *total* del sistema combinado $A^*$ debe permanecer constante. Como un resultado de suprimir la ligadura, el número de estados hechos accesibles a $A^*$ normalmente resulta ser mucho mayor, por ejemplo, igual a $\Omega_f^*$. Por lo tanto, a menos que $\Omega_f^* = \Omega_i^*$, el sistema $A^*$ no está en equilibrio inmediatamente después que se pongan en contacto $A$ y $A'$ entre sí. Las energías de los sistemas $A$ y $A'$ cambiarán por tanto (pasando energía en la forma de calor de uno a otro) hasta que $A^*$ adquiera su situación final de equilibrio en donde se encontrará con igual probabilidad en cada uno de los $\Omega_f^*$ estados que le son ahora accesibles.

Supóngase que los sistemas $A$ y $A'$ se separan ahora de nuevo, de modo que no pueden intercambiar más energía. Aunque se ha restablecido la ligadura inicial, no se ha restaurado la situación inicial de $A^*$ (a no ser que $\Omega_f^* = \Omega_i^*$). En particular, las energías medias de $A$ y $A'$ en el conjunto son ahora diferentes de sus valores iniciales $E_i$ y $E'_i$. El proceso precedente de transferencia de calor entre los sistemas es, pues, irreversible.

**Ejemplo (ii)**

Consideremos un sistema aislado $A^*$ compuesto por dos gases $A$ y $A'$ separados por un pistón que está fijo en su posición. El pistón actúa entonces como una ligadura que obliga a que los estados accesibles a $A^*$ sean únicamente aquellos consistentes con las condiciones de que las moléculas del gas $A$ están dentro de cierto volumen fijo $V_i$ y que las moléculas del gas $A'$ estén dentro de cierto volumen fijo $V'_i$. Si existen $\Omega_i^*$ estados accesibles a $A^*$ y si $A^*$ está en equilibrio, entonces se encuentra con igual probabilidad en cada uno de estos estados.

Imaginemos que el pistón está ahora suelto de modo que está libre para moverse. Entonces no es ya necesario que los volúmenes individuales de los gases $A$ y $A'$ sean constantes por separado. En consecuencia, el número de estados accesibles a $A^*$ resulta ordinariamente mucho mayor, por ejemplo, igual a $\Omega_f^*$. A menos que $\Omega_f^* = \Omega_i^*$, el sistema $A^*$ no está en equilibrio después de soltar el pistón. Este tenderá a moverse y los volúmenes de $A$ y $A'$ cambiarán en correspondencia hasta que $A^*$ alcance su situación final de equilibrio en donde se encuentra con igual probabilidad en cada uno de los $\Omega_f^*$ estados que le son ahora accesibles. Como era de esperar (y como se demostrará explícitamente en el Capítulo 6) los volúmenes finales de los gases $A$ y $A'$ son entonces tales que sus presiones medias son iguales, garantizando así que el pistón está ciertamente en equilibrio mecánico cuando está en su posición final.

El proceso anterior es claramente irreversible de nuevo si $\Omega_f^* > \Omega_i^*$. Dejando aislada a $A^*$ mientras sujetamos simplemente otra vez el pistón, de modo que no esté libre para moverse, no se restablecen los volúmenes iniciales de los gases.

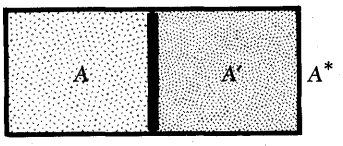



***Fig. 3.10*** Dos gases $A$ y $A'$ separados por un pistón móvil. El sistema combinado $A^*$ compuesto por $A$ y $A'$ está aislado.

## *3.7. Interacción entre sistemas*

Los dos ejemplos precedentes ilustran casos específicos en los que los sistemas macroscópicos interaccionan entre sí. Como el

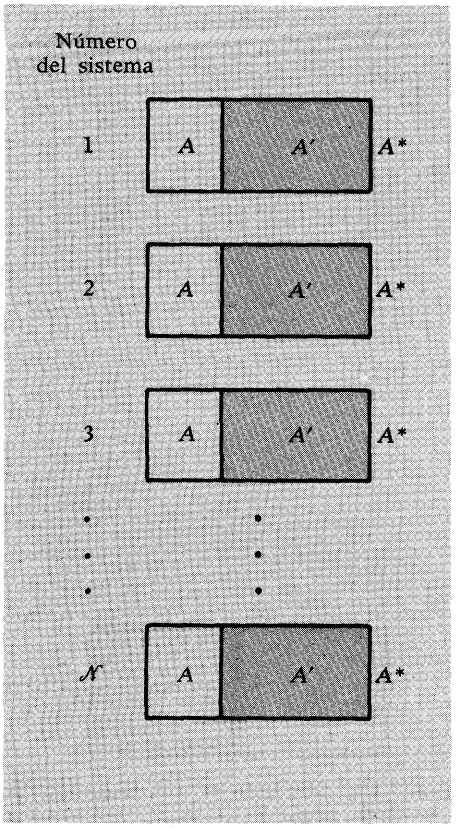



***Fig. 3.11*** Conjunto de sistemas $A^*$, compuesto cada uno por dos sistemas $A$ y $A'$ capaces de interaccionar entre sí.

estudio de estas interacciones es de capital importancia[27], terminaremos este capítulo examinando explícitamente las diversas maneras con que los sistemas macroscópicos pueden interaccionar.

Consideremos dos sistemas macroscópicos $A$ y $A'$ que pueden interaccionar y, por tanto, intercambiar energía entre sí. El sistema $A^*$, compuesto por $A$ y $A'$, es entonces un sistema aislado cuya energía total debe permanecer constante. Para describir la interacción entre $A$ y $A'$ en términos estadísticos, consideremos un conjunto compuesto de un número muy grande de sistemas semejantes al $A^*$, formados cada uno de ellos por un par de sistemas $A$ y $A'$ en interacción. El proceso de interacción entre $A$ y $A'$ no da como resultado normalmente la misma transferencia de energía precisamente entre $A$ y $A'$ para cada par de sistemas en el conjunto. Podemos, sin embargo, discutir con fruto la probabilidad de que se obtenga una transferencia de energía de cualquier magnitud especificada a partir del proceso de interacción; o más simplemente, podemos preguntar cuál es la transferencia de energía *media* que resulta del proceso de interacción. En el conjunto de sistemas en consideración llamemos $\bar{E}_i$ y $\bar{E}'_i$ a las energías medias iniciales de $A$ y $A'$ antes de la interacción, respectivamente; y llamemos $\bar{E}_f$ y $\bar{E}'_f$ a las energías de $A$ y $A'$, respectivamente, después de la interacción. Como la energía total del sistema aislado $A^*$ formado por $A$ y $A'$ permanece constante, resulta

$$\bar{E}_f + \bar{E}'_f = \bar{E}_i + \bar{E}'_i \tag{46}$$

es decir, la conservación de la energía implica simplemente que

$$\Delta\bar{E} + \Delta\bar{E}' = 0 \tag{47}$$

en donde $\Delta\bar{E} \equiv \bar{E}_f - \bar{E}_i$ y $\Delta\bar{E}' \equiv \bar{E}'_f - \bar{E}'_i$ (48)

designan los cambios de energía media de cada uno de los sistemas $A$ y $A'$.

Podemos ahora refinar nuestro estudio de la Sección 1.5 examinando sistemáticamente los diversos modos en que pueden interaccionar dos sistemas macroscópicos $A$ y $A'$. Con este objeto, indaguemos qué les sucede a los parámetros externos de los sistemas durante el proceso de interacción[28].

---

[27] Realmente, la disciplina completa *termodinámica*, como indica su nombre, trata del análisis macroscópico de las interacciones térmicas y mecánicas y de las consecuencias macroscópicas que pueden derivarse de ellas.

[28] Como se mencionó al principio de la Sección 3.2 un parámetro externo de un sistema es un parámetro macroscópico (como el campo magnético aplicado **B** o

### *Interacción térmica*

La interacción entre los sistemas es particularmente sencilla si todos sus parámetros externos se mantienen fijos de modo que sus niveles energéticos permanecen invariables. Llamaremos a dicho proceso *interacción térmica.* [El ejemplo (*i*) al final de la Sección precedente, proporciona una ilustración específica.] El incremento resultante (positivo o negativo) de la energía media de un sistema se denomina *calor absorbido* por el mismo y se designa convencionalmente por la letra $Q$. En correspondencia, la disminución (positiva o negativa) de la energía media de un sistema se denomina *calor cedido* por el sistema y viene dado por $-Q$. Así pues, podemos escribir

$$Q \equiv \Delta \bar{E} \qquad \text{y} \qquad Q' \equiv \Delta \bar{E}' \tag{49}$$

para el calor $Q$ absorbido por el sistema $A$ y el $Q'$ absorbido por el sistema $A'$, respectivamente[29]. La conservación de energía (47) implica entonces que

$$Q + Q' = 0 \tag{50}$$

o bien

$$Q = -Q'$$

Esta última relación afirma simplemente que el calor absorbido por $A$ debe ser igual al cedido por $A'$. De acuerdo con las definiciones ya introducidas en conexión con la ecuación (1.15), el sistema que absorbe una cantidad positiva de calor se dice que es el *más frío,* mientras que el sistema que absorbe una cantidad negativa de calor (o cede una cantidad positiva) se dice que es el sistema *más caliente.*

La nota característica de la interacción térmica, en donde todos los parámetros externos se mantienen fijos, es que los niveles energéticos de los sistemas permanecen sin variación, mientras que se transfiere de un sistema a otro energía a escala atómica. La energía media de uno de los sistemas aumenta entonces a ex-

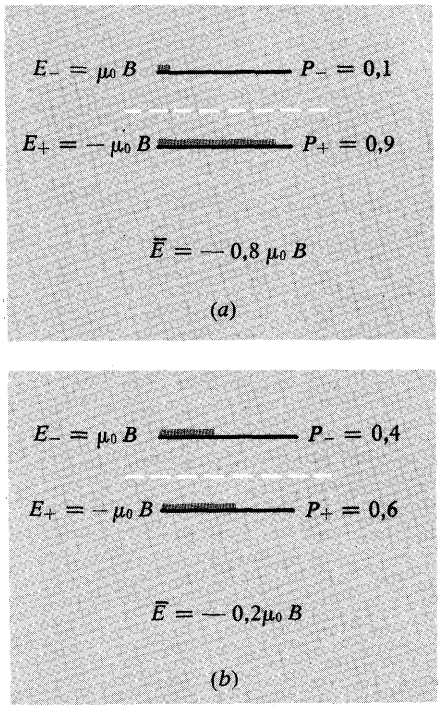



***Fig. 3.12*** Efecto de la interacción térmica sobre un sistema muy simple $A$ compuesto por un solo spin $\frac{1}{2}$ con momento magnético $\mu_0$ y situado en un campo magnético $B$. El diagrama muestra los dos posibles niveles energéticos de $A$. Estos dos estados cuánticos están marcados con + y —, y sus energías correspondientes se designan por $E_+$ y $E_-$. La probabilidad de hallar a $A$ en un estado dado se designa por $P_+$ y $P_-$, respectivamente, y sus valores están indicados gráficamente por la longitud de la línea gris. Los niveles energéticos permanecen sin variar, puesto que el campo magnético aplicado (el único parámetro externo de este sistema) se supone que es fijo. La situación de equilibrio inicial (*a*) es aquella en que el spin está embebido dentro de cierto sólido. El sólido, con su spin incluido, se sumerge entonces en un líquido y se espera hasta que se alcance la situación final (*b*) de equilibrio. En este proceso el sistema de spines $A$ absorbe calor del sistema $A'$ compuesto por el sólido y el líquido. Si las probabilidades cambian como indica el diagrama, el calor $Q$ absorbido por $A$ es igual a $Q = 0{,}6\ \mu_0 B$.

el volumen $V$) que influye en el movimiento de las partículas del sistema y, por tanto, también en los niveles energéticos del mismo. La energía $E_r$ de cada estado cuántico $r$ depende, pues, normalmente de todos los parámetros externos del sistema.

[29] Obsérvese que, puesto que nuestro estudio presente ha sido más cuidadoso en su empleo de conceptos estadísticos que el de la Sección 1.5, hemos ahora definido el calor en función del cambio de energía *media* de un sistema.

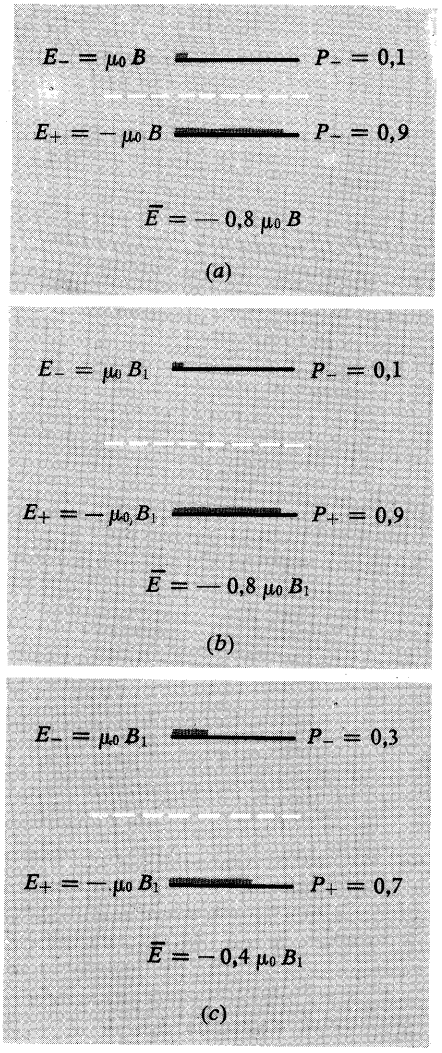



***Fig. 3.13*** Efecto de la interacción adiabática sobre un sistema muy sencillo $A$ compuesto por un solo spin $\frac{1}{2}$ con un momento magnético $\mu_0$ y situado en un campo magnético $B$. La situación inicial y la notación es la misma que la de la Fig. 3.12, pero el spin está ahora aislado adiabáticamente. Supóngase que se varía el campo magnético mediante un electroimán. La cantidad de trabajo realizado depende en general de cómo se realiza el proceso. El panel (*b*) muestra la situación de equilibrio final si el campo magnético se cambia de $B$ a $B_1$ muy lentamente; el trabajo $W$ realizado sobre $A$ es entonces $W = -0{,}8\,\mu_0 (B_1 - B)$. El panel (*c*) muestra una situación final de equilibrio que puede resultar si el campo magnético varía de $B$ a $B_1$ de un modo arbitrario; el trabajo realizado en el caso particular que se muestra aquí es $W = -0{,}4\,\mu_0 B_1 + 0{,}8\mu_0 B$.

pensas del otro, *no* porque hayan cambiado las energías de sus posibles estados cuánticos, sino debido a que el sistema después de la interacción tiene mayor probabilidad de hallarse en aquellos de sus estados que tienen mayores energías.

**Aislamiento térmico (o aislamiento adiabático)**

La interacción térmica entre dos sistemas puede evitarse si están adecuadamente separados. Se dice que dos sistemas están *térmicamente aislados* o *adiabáticamente aislados* entre sí si no pueden intercambiar energía en tanto sus parámetros externos permanezcan fijos[30]. Puede obtenerse un aislamiento térmico separando suficientemente uno del otro ambos sistemas, o pueden acercarse si se les separa mediante un tabique de bastante espesor hecho de un material idóneo (como el amianto o la fibra de vidrio). Este tabique se dice que es *térmicamente aislante* o *adiabático* si dos sistemas cualesquiera separados por él resultan estar térmicamente aislados entre sí, es decir, si estos dos sistema cualesquiera, en equilibrio inicialmente, permanecen en equilibrio en tanto se mantengan fijos sus parámetros externos[31]. Un proceso que se verifique mientras un sistema está aislado térmicamente de todos los demás se denomina *proceso adiabático* de este sistema.

***Interacción adiabática***

Cuando dos sistemas $A$ y $A'$ están térmicamente aislados entre sí, pueden todavía interaccionar e intercambiar así energía, con tal que al menos uno de sus parámetros externos cambie durante el proceso. Llamaremos *adiabática* a esta interacción. [El ejemplo (ii) al final de la Sección 3.6 proporciona una ilustración específica si el pistón se construye de un material aislante térmico.] El aumento (positivo o negativo) de la energía media de un sistema adiabáticamente aislado, se denomina *trabajo macroscópico realizado sobre el sistema*[32] y se designará por $W$. En correspondencia, la disminución (positiva o negativa) de la energía media de un

[30] La palabra *adiabático*, que significa que "el calor no puede pasar", viene de la palabra griega *adiabatikos* (*a*, no + *dia*, a través + *bainein*, ir). Utilizamos siempre esta palabra en este sentido, aunque a veces se utiliza además para designar otro concepto diferente.

[31] Si el tabique *no* es aislante térmico, se dice que es *térmicamente conductor*.

[32] El trabajo macroscópico, definido en función de una diferencia *media* de energías, es una magnitud estadística igual al valor medio del trabajo realizado sobre cada sistema del conjunto. En donde no sea probable el peligro de confusión, utilizaremos de aquí en adelante simplemente la palabra *trabajo* para designar el trabajo macroscópico definido.

sistema se denomina trabajo *macroscópico realizado por el sistema* y viene dado por $-W$. De aquí podemos escribir

$$W = \Delta \bar{E} \qquad \text{y} \qquad W' = \Delta \bar{E}' \tag{51}$$

para el trabajo realizado sobre el sistema $A$ y el realizado sobre el sistema $A'$, respectivamente. Si el sistema total $A + A'$ está aislado, la conservación de la energía implica entonces que

$$W + W' = 0 \tag{52}$$

o

$$W = -W'$$

Esta última relación afirma simplemente que el trabajo realizado sobre un sistema debe ser igual al realizado por el otro sistema.

Como en la interacción adiabática intervienen cambios en algunos de los parámetros externos de los sistemas, al menos uno de los niveles energéticos de los mismos han de variar en el proceso. La energía media de uno de estos sistemas interaccionantes varía así ordinariamente, tanto porque cambia la energía de cada uno de sus estados como porque cambia también la probabilidad de que se encuentre el sistema en cualquiera de sus estados [33].

**Interacción general**

En el caso más general, los sistemas que interaccionan ni están adiabáticamente aislados ni mantienen fijos sus parámetros externos. Es entonces útil escribir la variación de energía media total de un sistema en interacción, con el $A$, en la forma aditiva

$$\boxed{\Delta \bar{E} = W + Q} \tag{53}$$

en donde $W$ representa la variación de energía media de $A$ debida a los cambios de los parámetros externos y $Q$ el cambio de energía media que no está originado por cambios de parámetros externos. La descomposición (53) de $\Delta \bar{E}$ en el trabajo $W$ realizado sobre el sistema y el calor $Q$ absorbido por el mismo tiene significado cuando estas contribuciones pueden separarse experimentalmente. Suponemos así que el sistema $A$ interacciona simultáneamente con un sistema $A'_1$ que está separado de $A$ por un tabique térmicamente aislado y con otro sistema $A'_2$ cuyos parámetros externos se mantienen fijos. Entonces, el trabajo $W$ en (53) debe

[33] Es interesante señalar un caso especial. Si un sistema está en un estado cuántico exacto cuya energía dependa de un parámetro externo, entonces el sistema permanecerá simplemente en este estado y cambiará su energía en correspondencia si el parámetro externo varía con *suficiente lentitud*.

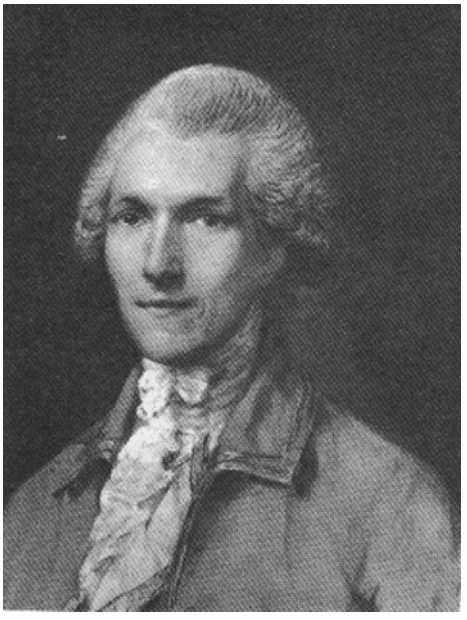


***Fig. 3.14*** Conde Rumford (de nombre Benjamin Thompson, 1753-1814). Nacido en Massachusetts y de carácter aventurero, tuvo simpatías por los realistas durante la Revolución americana y abandonó América para servir durante cierto tiempo como ministro de la Guerra al Elector de Baviera. Allí atrajo su atención la elevación de temperatura producida por el taladrado de cañones, observación que le sugirió en 1798 que el calor era simplemente una forma de movimiento de las partículas de un cuerpo. Aunque esta idea tenía gran valor, era demasiado cualitativa para tener mucho impacto sobre el pensamiento contemporáneo que concebía el calor como una sustancia ("flogisto") que se conservaba. (*Según un retrato del Fogg Art Museum, pintado en* 1783 *por T. Gainsborough, reproducido por cortesía de la Universidad de Harvard.*)

ser simplemente igual al trabajo realizado por (o a la disminución de energía media de) el sistema $A_1$ que está adiabáticamente aislado; análogamente, el calor $Q$ en (53) debe ser simplemente igual al calor cedido por (o a la disminución de energía media de) el sistema $A'_2$ cuyos parámetros externos se mantienen fijos.

La relación general (53) se denomina, por razones históricas, *primer principio de la termodinámica.* Reconoce explícitamente que el trabajo y el calor son formas de energía que se transfieren de forma diferente. Como tanto el trabajo como el calor representan energías, deben medirse estas magnitudes, como es natural, en unidades de energía, es decir, típicamente en ergs o joules[34].

**Interacción general infinitesimal**

Un proceso de interacción es particularmente sencillo si es infinitesimal en el sentido de que se considera a un sistema que pasa de un macroestado inicial a otro final que difiere del anterior en un infinitésimo únicamente. La energía y los parámetros externos del sistema en el macroestado final difieren entonces muy ligeramente de sus valores en el macroestado inicial. En correspondencia, el aumento infinitesimal de energía media del sistema puede escribirse como el diferencial $d\bar{E}$. Además, utilizaremos el símbolo $đW$ en lugar de $W$, para designar la cantidad infinitesimal de trabajo realizado sobre el sistema en el proceso; esta notación está convenientemente ideada para resaltar que el trabajo es infinitamente pequeño. Es importante señalar que $đW$ *no* designa una diferencia entre trabajos. Ciertamente esta afirmación carecería de sentido. El trabajo realizado es una magnitud que se refiere al *proceso* mismo de interacción; *no se puede* hablar de trabajo en el sistema antes y después del proceso, o de la diferencia entre ellos. A $đQ$ se le aplican conceptos semejantes que designan también simplemente la cantidad infinitesimal de calor absorbido en el proceso y *no* cualquier diferencia carente de sentido entre calores. Con esta notación, la relación (53) para un proceso infinitesimal puede escribirse en la forma

$$d\bar{E} = đW + đQ \tag{54}$$

[34] En la bibliografía antigua de física, y en gran parte de la actual de química, se encuentra medido el calor todavía en función de una vieja unidad, la *caloría*, introducida en el siglo dieciocho antes de que se reconociese que el calor es una forma de energía. La caloría se *define* ahora de modo que 1 caloría $\equiv$ 4,184 joules *exactamente.*

**Nota**

Un proceso infinitesimal puede estudiarse de un modo particularmente sencillo en términos estadísticos si se lleva a cabo cuasi-estáticamente, es decir, tan lentamente que el sistema permanece siempre muy próximo al equilibrio. $P_r$ designa la probabilidad de que el sistema $A$ esté en un estado $r$ que tiene una energía $E_r$. La energía media de este sistema es entonces, por definición:

$$\bar{E} = \sum_r P_r E_r \qquad (55)$$

en donde la suma se extiende a todos los estados $r$ posibles del sistema. En un proceso infinitesimal las energías $E_r$ cambian únicamente en cantidades pequeñas como resultado de variaciones en los parámetros externos; además, si el proceso se lleva a cabo muy lentamente, las probabilidades $P_r$ cambian también como máximo en pequeñas cantidades. De aquí que la variación de energía media en el proceso pueda escribirse como una diferencial

$$d\bar{E} = \sum_r (P_r\, dE_r + E_r\, dP_r) \qquad (56)$$

El calor absorbido corresponde al aumento de energía media resultante cuando se mantienen fijos los parámetros externos, es decir, cuando los niveles energéticos $E_r$ se mantienen fijos de modo que $dE_r = 0$. Así pues, podemos escribir:

$$đQ = \sum_r E_r\, dP_r \qquad (57)$$

Por tanto, el trabajo realizado sobre el sistema viene dado por

$$đW = d\bar{E} - đQ = \sum_r P_r\, dE_r \qquad (58)$$

Este trabajo infinitesimal, representa simplemente la variación de energía media que resulta del desplazamiento de los niveles energéticos que se producen por el cambio infinitesimal de los parámetros externos, mientras las probabilidades $P_r$ conservan sus valores iniciales apropiados a la situación de equilibrio.

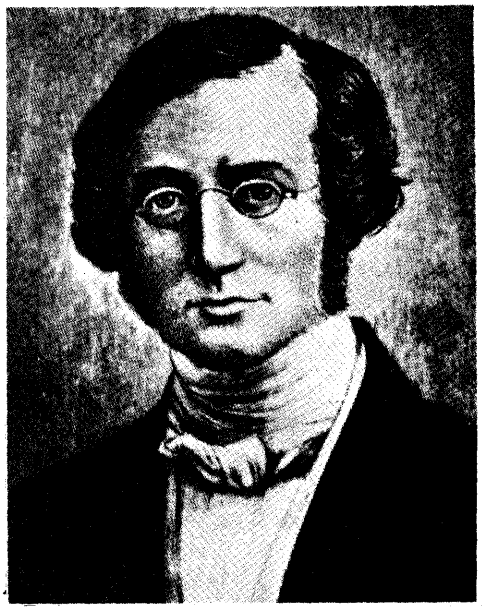


*Fig. 3.15* Julius Robert Mayer (1814-1878). Físico alemán, Mayer sugirió en 1842 la equivalencia y conservación de todas las formas de energía, incluyendo el calor. Aunque hizo algunas valoraciones cuantitativas, sus escritos eran demasiado filosóficos para ser convincentes y su trabajo permaneció olvidado casi veinte años. (*Según G. Holton y D. Roller, "Foundations of Modern Physical Science", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Cambridge, Mass.,* 1958. *Con permiso del editor.*)

## *Resumen de definiciones*

(Algunas de estas definiciones son versiones más precisas de otras ya aparecidas en capítulos anteriores.)

**Microestado (o estado simplemente)** Un estado cuántico particular de un sistema. Corresponde a la especificación más detallada posible de un sistema descrito por la mecánica cuántica.

**Macroestado (o estado macroscópico)** Una especificación completa de un sistema en función de parámetros medibles macroscópicamente.

**Estado accesible** Cualquier microestado en que pueda encontrarse un sistema sin contradecir la información macroscópica que dispongamos sobre el mismo.

**Número de grados de libertad** Número de números cuánticos diferentes para describir completamente el microestado de un sistema. Es igual al número de coordenadas independientes (incluyendo coordenadas de spin) de todas las partículas del sistema.

**Parámetro externo** Parámetro medible macroscópicamente cuyo valor influye sobre el movimiento de las partículas de un sistema y, por tanto, sobre las energías de los estados cuánticos posibles del sistema.

**Sistema aislado** Sistema que no interacciona con ningún otro intercambiando energía con él.

**Energía total de un sistema** Suma de las energías cinética y potencial de todas las partículas del mismo.

**Energía interna de un sistema** Energía total de un sistema medida en el sistema de referencia en el que su centro de masas está en reposo.

**Equilibrio** Se dice que un sistema aislado está en equilibrio si la probabilidad de hallarlo en cualquiera de sus estados accesibles es independiente del tiempo. (Los valores medios de todos los parámetros macroscópicos del sistema son entonces independientes del tiempo.)

**Ligadura** Condición macroscópica a que se sabe sometido el sistema.

**Proceso irreversible** Proceso en el que la situación inicial de un *conjunto* de sistemas *aislados* sometidos a dicho proceso *no puede* restablecerse imponiendo simplemente una ligadura.

**Proceso reversible** Proceso en el que la situación inicial de un *conjunto* de sistemas *aislados* sometidos a dicho proceso *puede* restablecerse imponiendo simplemente una ligadura.

**Interacción térmica** Interacción en la que los parámetros externos (y, por tanto, los niveles energéticos también) de los sistemas que interaccionan no varían.

**Aislamiento adiabático (o aislamiento térmico)** Se dice que un sistema está aislado adiabáticamente (o aislado térmicamente) si no puede interaccionar térmicamente con ningún otro sistema.

**Interacción adiabática** Interacción en la que los sistemas que interaccionan están aislados adiabáticamente. En este caso, el proceso de interacción comprende cambios en alguno de los parámetros externos de los sistemas.

**Calor absorbido por un sistema** Aumento en la energía media de un sistema cuyos parámetros externos se mantienen fijos.

**Trabajo realizado sobre un sistema** Aumento en la energía media de un sistema que está aislado adiabáticamente.

**Frío** Término comparativo que se aplica al sistema que absorbe calor positivo como resultado de una interacción térmica con otro sistema.

**Caliente** Término comparativo aplicado al sistema que cede calor positivo como resultado de una interacción térmica con otro sistema.

## *Relaciones importantes*

Relación entre energía media, trabajo y calor:

$$\Delta \bar{E} = W + Q \qquad \text{(i)}$$

## *Sugerencias para lecturas complementarias*

*Estudio totalmente macroscópico del calor, trabajo y energía:*

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4.ª ed., secs. 3.1-3.5, 4.1-4.6 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1957).

H. B. Callen, *Thermodynamics*, secs 1.1-1.7 (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1960).

*Notas históricas y biográficas:*

G. Holton and D. Roller, *Foundations of Modern Physical Science* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Mass., 1958). Los capítulos 19 y 20 contienen una descripción histórica del desarrollo de las ideas que condujeron al reconocimiento del calor como una forma de la energía.

S. G. Brush, *Kinetic Theory*, vol. I (Pergamon Press, Oxford, 1965). La introducción histórica del autor y las reproducciones de los trabajos originales de Mayer y Joule pueden ser de particular interés.

S. B. Brown, *Count Rumford, physicist extraordinary* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1962). Una breve biografía del conde Rumford.

## *Problemas*

**3.1 Ejemplo sencillo de interacción térmica**

Consideremos el sistema de spines descrito en la Tabla 3.3. Supóngase que cuando los sistemas $A$ y $A'$ están inicialmente separados entre sí, las medidas muestran que el momento magnético de $A$ es $-3\,\mu_0$ y el momento magnético de $A'$ es $+4\,\mu_0$. Se colocan a continuación los sistemas en contacto térmico entre sí y se les permite que intercambien energía hasta que se alcance la situación de equilibrio. En estas condiciones calcular:

*a*) La probabilidad $P(M)$ de que el momento magnético total de $A$ adquiera cualquiera de sus posibles valores $M$.

*b*) El valor medio $\bar{M}$ del momento magnético de $A$.

*c*) Supóngase que los sistemas se separan luego de modo que ya no pueden intercambiar más energía entre sí. ¿Cuáles son los valores de $P(M)$ y de $\bar{M}$ del sistema $A$ después de esta separación?

**3.2 Un spin en contacto térmico con un pequeño sistema de spines**

Consideremos un sistema $A$ compuesto de un spin $\frac{1}{2}$ con un momento magnético $\mu_0$ y otro sistema $A'$ compuesto por 3 spines $\frac{1}{2}$, con un momento magnético $\mu_0$ cada uno de ellos. Ambos sistemas están situados dentro del mismo campo magnético **B**. Los sistemas se ponen en contacto entre sí de modo que quedan libres para intercambiar energía. Supóngase que, cuando el momento $A$ señala hacia arriba (es decir, cuando $A$ está en su estado $+$), dos de los momentos de $A$ señalan hacia arriba y el otro, hacia abajo. Contar el número total de estados accesibles al sistema combinado $A + A'$ cuando el momento $A$ señala hacia arriba y cuando señala hacia abajo. A partir de aquí calcular la razón $P_-/P_+$, en donde $P_-$ es la probabilidad de que el momento de $A$ señale hacia abajo y $P_+$ es la probabilidad de que señale hacia arriba. Suponer que el sistema $A + A'$ está aislado.

**3.3 Un spin en contacto térmico con un gran sistema de spines**

Generalicemos el problema anterior considerando el caso en que el sistema $A'$ se compone de un cierto número arbitrariamente grande $N$ de spines $\frac{1}{2}$, teniendo cada uno de ellos un momento magnético $\mu_0$. El sistema $A$ se compone nuevamente de un solo spin $\frac{1}{2}$ con el mismo momento magnético. Tanto $A$ como $A'$ están situados en el mismo campo magnético **B** y se colocan en contacto entre sí de modo que están en libertad de intercambiar energía. Cuando el momento de $A$ señala hacia arriba, $n$ de los momentos de $A'$ señalan hacia arriba y los restantes $n' = N - n$ momentos de $A'$ señalan hacia abajo.

*a*) Cuando el momento de $A$ señala hacia arriba, hallar el número de estados accesibles al sistema combinado $A + A'$. Este número coincide exactamente con el número de modos en que pueden distribuirse los $N$ spines de $A'$ de modo que $n$ de ellos señalen hacia arriba y $n'$ hacia abajo.

*b*) Suponer a continuación que el momento de $A$ señala hacia abajo. La energía total del sistema combinado $A + A'$ debe, naturalmente, permanecer sin variación. ¿Cuántos momentos de $A'$ señalarán ahora hacia arriba y cuántos hacia abajo? En correspondencia, hallar el número de estados accesibles al sistema combinado $A + A'$.

(*c*) Calcular la razón $P_-/P_+$ siendo $P_-$ la probabilidad de que el mo-

mento de $A$ señala hacia abajo y $P_+$ la de que señala hacia arriba. Simplificar el resultado haciendo uso del hecho de que $n \gg 1$ y $n' \gg 1$. ¿La razón $P_-/P_+$, es mayor o menor que la unidad, si $n > n'$?

**3.4 Generalización del problema anterior**

Suponer que en el problema anterior el momento magnético de $A$ tiene el valor $2\,\mu_0$. Calcular nuevamente la razón $P_-/P_+$ de las probabilidades de que este momento señale hacia abajo o hacia arriba.

**3.5 Sistema arbitrario en contacto térmico con un sistema grande de spines**

Las consideraciones de los problemas anteriores pueden extenderse fácilmente para tratar el siguiente caso general. Consideremos un sistema cualquiera $A$, que puede ser un solo átomo o un sistema macroscópico. Supóngase que este sistema $A$ está colocado en contacto térmico con un sistema $A'$ con el que está en libertad de intercambiar energía. Se supone que el sistema $A'$ está situado en un campo magnético $\mathbf{B}$ y que consiste en $N$ spines $\frac{1}{2}$ con un momento magnético $\mu_0$ cada uno de ellos. Se supone que el número $N$ es muy grande comparado con el número de grados de libertad del sistema relativamente mucho menor $A$. Cuando el sistema $A$ está en su estado inferior de energía $E_0$, supondremos que $n$ de los momentos de $A'$ señalan hacia arriba y los restantes $n' = N - n$ momentos de $A'$ señalan hacia abajo. De aquí que $n \gg 1$ y $n' \gg 1$, puesto que todos los números son muy grandes.

*a*) Cuando el sistema $A$ está en su estado de energía más baja posible $E_0$, hallar el número total de estados accesibles al sistema combinado $A + A'$.

*b*) Suponer ahora que el sistema $A$ está en algún otro estado, al que llamaremos $r$, en donde tiene una energía $E_r$ mayor que $E_0$. Con objeto de conservar la energía total del sistema combinado $A + A'$, deberá haber entonces $(n + \Delta n)$ momentos de $A'$ que señalan hacia arriba y $(n - \Delta n)$ momentos de $A'$ que señalan hacia abajo. Expresar $\Delta n$ en función de la diferencia de energías $(E_r - E_0)$. Puede suponerse que $(E_r - E_0) \gg \mu_0 B$.

*c*) Cuando el sistema $A$ está en el estado $r$ con energía $E_r$, hallar el número total de estados accesibles al sistema combinado $A + A'$.

*d*) $P_0$ designa la probabilidad de que el sistema $A$ esté en el estado de energía $E_0$ y $P_r$ la de que esté en el estado $r$ de energía $E_r$. Hallar la razón $P_r/P_0$. Utilizar la aproximación de que $\Delta n \ll n$ y $\Delta n' \ll n'$.

*e*) Utilizando el resultado que se acaba de deducir, demostrar que la probabilidad $P_r$ de hallar el sistema $A$ en cualquier estado $r$ con una energía $E_r$ es de la forma

$$P_r = Ce^{-\beta E_r}$$

en donde $C$ es una constante de proporcionalidad. Expresar $\beta$ en función de $\mu_0 B$ y la razón $n/n'$.

*f*) Si $n > n'$, ¿es $\beta$ positivo o negativo? Suponer que el sistema $A$ es tal que sus estados, marcados por un número cuántico $r$, están igualmente separados en energía por una cantidad $b$. (Por ejemplo $A$, puede ser un oscilador armónico simple.) Así pues, $\epsilon_r = a + b\,r$, en donde $r = 0$, 1, 2, 3, ..., y $a$ es cierta constante. Comparar la probabilidad de hallar el

sistema $A$ en cualquiera de estos estados con la probabilidad de que se encuentre en su estado inferior $r = 0$.

**3.6 Presión ejercida por un gas ideal (cálculo mecánico-cuántico)**

Consideremos una partícula simple de masa $m$ confinada dentro de una caja cuyas aristas tienen longitudes $L_x$, $L_y$, $L_z$. Supongamos que esta partícula está en un estado cuántico particular $r$ especificado por valores particulares de los tres números cuánticos $n_x$, $n_y$ y $n_z$. La energía $E_r$ de este estado viene dada entonces por (15).

Cuando la partícula está en el estado particular $r$, ejerce sobre la pared de la derecha de la caja (es decir, la pared $x = L_x$) una cierta fuerza $F_r$ en el sentido $x$. Esta pared, pues, debe ejercer sobre la partícula una fuerza $-F_r$ (es decir, en sentido $-x$). Si se mueve lentamente la pared derecha de la caja hacia la derecha en una cantidad $dL_x$, el trabajo realizado sobre la partícula en este estado es, por tanto, $-F_r\,dL_x$ y debe ser igual al aumento de energía $dE_r$ de la partícula en este estado. Así se tiene

$$dE_r = -F_r\,dL_x. \tag{i}$$

La fuerza $F_r$ ejercida por una partícula en el estado $r$ está así relacionada con la energía $E_r$ de la partícula en este estado por

$$F_r = -\frac{\partial E_r}{\partial L_x} \tag{ii}$$

Aquí hemos escrito una derivada parcial puesto que se suponen constantes las dimensiones $L_y$ y $L_z$ al deducir la expresión (ii).

*a*) Utilizando (ii) y la expresión (15) para la energía, calcular la fuerza $F$ ejercida por la partícula sobre la pared derecha cuando la partícula está en un estado especificado por valores dados de $n_x$, $n_y$ y $n_z$.

*b*) Suponer que la partícula no está aislada, sino que es una de las muchas que constituyen un gas confinado dentro del recipiente. La partícula, que es capaz de interaccionar débilmente con otras partículas, puede estar entonces en cualquiera de los diversos estados posibles caracterizados por los valores de $n_x$, $n_y$ y $n_z$. Expresar la fuerza media $\overline{F}$ ejercida por la partícula en función de $\overline{n_x^2}$. Para mayor sencillez, suponer que la caja es cúbica, de modo que $L_x = L_y = L_z = L$; la simetría de la situación implica entonces que $\overline{n_x^2} = \overline{n_y^2} = \overline{n_z^2}$. Utilizar este resultado para relacionar $\overline{F}$ con la energía media $\overline{E}$ de la partícula.

*c*) Si existen $N$ partículas semejantes en la caja, la fuerza media ejercida por todas ellas es simplemente $N\overline{F}$. A partir de aquí demostrar que la presión media del gas $\overline{p}$ (es decir, la fuerza media ejercida por el gas por unidad de área de la pared) está dada simplemente por

$$\overline{p} = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\overline{E} \tag{iii}$$

en donde $\overline{E}$ es la energía media de *una* partícula del gas.

*d*) Observar que el resultado (iii) está de acuerdo con el deducido en (1.21) sobre la base de razonamientos aproximados haciendo uso de la mecánica clásica.

**3.7 Número típico de estados accesibles a una molécula gaseosa**

El resultado (iii) del problema anterior, o la ecuación (1.21) nos permite

estimar la energía media de una molécula gaseosa, como nitrógeno ($N_2$) a la temperatura ambiente. Haciendo uso de la densidad y de la presión conocida ejercida por dicho gas, se encontró en (1.28) que la energía media $\bar{E}$ de dicha molécula era próxima a $6 \times 10^{-14}$ erg.

*a*) Emplear (31) para calcular numéricamente el número de estados $\Phi(\bar{E})$ con energía menor que $\bar{E}$, accesibles a esta molécula encerrada en una caja que tiene un volumen de 1 litro ($10^3$ cm$^3$).

*b*) Considerar un pequeño intervalo de energías $\delta E = 10^{-24}$ erg, que es mucho menor que el mismo $\bar{E}$. Calcular el número de estados $\Omega(\bar{E})$ accesibles a la molécula en el intervalo comprendido entre $\bar{E}$ y $\bar{E} + \delta E$.

*c*) Demostrar que el número anterior de estados es muy grande, a pesar de la pequeña magnitud del intervalo energético $\delta E$.

**3.8 Número de estados de un gas ideal**

Consideremos un gas ideal compuesto por $N$ moléculas confinadas dentro de una caja cuyas aristas tienen longitudes $L_x$, $L_y$ y $L_z$. Aquí se supone que $N$ es del orden del número de Avogadro. Considerando la contribución de energía de cada número cuántico separadamente y utilizando razonamientos aproximados como los de la Sección 3.5, demostrar que el número de estado $\Omega(E)$ en un intervalo energético dado entre $E$ y $E + \delta E$ viene dado por

$$\Omega(E) = CV^N E^{(3/2)N}\,\delta E$$

siendo $C$ una constante de proporcionalidad y $V = L_x L_y L_z$, el volumen de la caja.

*** 3.9 Número de estados de un sistema de spines**

Un sistema se compone de $N$ spines $\frac{1}{2}$ con momento magnético $\mu_0$ y está situado en un campo magnético aplicado **B**. El sistema es de tamaño macroscópico, de modo que $N$ es del orden del número de Avogadro. La energía del sistema es entonces igual a

$$E = -(n - n')\mu_0 B$$

si $n$ designa el número de sus momentos magnéticos que señalan hacia arriba y $n' = N - n$ el número de los que señalan hacia abajo.

*a*) Calcular para este sistema de spines el número de estados $\Omega(E)$ que están dentro de un pequeño intervalo de energía entre $E$ y $E + \delta E$. Aquí se entiende que $\delta E$ es grande comparado con las energías de spin individuales, es decir, $\delta E \gg \mu_0 B$.

*b*) Hallar una expresión explícita para $\ln \Omega$ como función de $E$. Como tanto $n$ como $n'$ son muy grandes, aplicar la fórmula $\ln n! \approx n \ln n - n$ deducida en (M.10) para calcular $n!$ y $n'!$ Demostrar que, con excelente aproximación,

$$\ln \Omega(E) = N \ln (2N) - \tfrac{1}{2}(N - E') \ln (N - E') - \tfrac{1}{2}(N + E') \ln (N + E')$$

en donde $$E' \equiv \frac{E}{\mu_0 B}$$

*c*) Hacer un esquema aproximado que muestre el comportamiento de $\ln \Omega$ en función de $E$. Obsérvese que $\Omega(E)$ no siempre aumenta en función de $E$. La razón es que un sistema de spines es anómalo en el sentido

de que no sólo tiene una energía posible más baja $E = -N\mu_0 B$, sino también un valor más alto posible $E = N\mu_0 B$. Por otra parte, en todos los sistemas ordinarios en que no se descarta la energía cinética de las partículas (como hicimos al estudiar los spines) no existe límite superior para el valor de la energía cinética del sistema.

# Cap. 4

# Interacción térmica


*4.1 Distribución de energía entre sistemas macroscópicos 152*

*4.2 Tendencia al equilibrio térmico 158*

*4.3 Temperaturas 159*

*4.4 Transferencia pequeña de calor 166*

*4.5 Sistema en contacto con un foco térmico 168*

*4.6 Paramagnetismo 174*

*4.7 Energía media de un gas ideal 177*

*4.8 Presión media de un gas ideal 183*

*Resumen de definiciones 187*

*Relaciones importantes 188*

*Sugerencias para lecturas suplementarias 188*

*Problemas 189*

# *Capítulo 4 Interacción térmica*

El capítulo anterior nos proporcionó todos los postulados y el armazón teórico esencial necesario para un estudio cuantitativo de los sistemas macroscópicos. Estamos, por tanto, en condiciones de probar el poder de nuestros medios aplicándolos a algunos problemas de fundamental importancia física.

Empezaremos examinando con detalle la interacción térmica entre sistemas. El análisis de esta situación es particularmente simple puesto que los parámetros externos (y, por tanto, también los niveles energéticos) de los sistemas permanecen fijos. Además, la interacción térmica es uno de los procesos que se presentan más comúnmente en el mundo que nos rodea. Las cuestiones particulares que deseamos investigar son las siguientes: ¿Qué condiciones deben satisfacerse para que dos sistemas en contacto térmico entre sí estén en equilibrio? ¿Qué sucede cuando no se satisfacen estas condiciones? ¿Qué consideraciones podemos hacer sobre las probabilidades? Veremos que pueden responderse estas preguntas de un modo muy sencillo, obteniéndose resultados de notable generalidad y gran utilidad. Ciertamente, en este capítulo obtendremos una idea clara del concepto de temperatura y una definición precisa de la "temperatura absoluta". Además, obtendremos algunos métodos eminentemente prácticos para calcular las propiedades de cualquier sistema macroscópico en equilibrio sobre la base de nuestro conocimiento de los átomos o moléculas de que está compuesto. Finalmente, aplicaremos estos métodos para deducir explícitamente las propiedades macroscópicas de algunos sistemas específicos.

## *4.1 Distribución de energía entre sistemas macroscópicos*

Consideremos dos sistemas macroscópicos $A$ y $A'$. Llamaremos a sus energías $E$ y $E'$ respectivamente. Para facilitar el recuento de estados, procederemos como en la Sección 3.5 e imaginaremos que las escalas de energía están subdivididas en intervalos de energía muy pequeños e iguales de valor fijo $\delta E$. (La magnitud de $\delta E$ se supone, sin embargo, que es lo suficientemente grande como para contener muchos estados.) Designaremos entonces por $\Omega(E)$ el número de estados accesibles a $A$ cuando su energía está comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ y por $\Omega'(E')$ el número de estados accesibles a $A'$ cuando su energía está comprendida entre $E'$ y $E' + \delta E'$. El problema de recuento puede simplificarse puesto que podemos, con excelente aproximación considerar todas las energías como si

sólo pudiesen adquirir valores discretos separados por la pequeña cantidad $\delta E$. En particular, podemos agrupar juntos todos los estados de $A$ que tienen una energía comprendida en el pequeño intervalo entre $E$ y $E + \delta E$ y estudiarlos como si tuviesen simplemente una energía igual a $E$; existen así $\Omega(E)$ de estos estados. Análogamente, podemos agrupar juntos todos los estados de $A'$ que tienen una energía comprendida en el pequeño intervalo entre $E'$ y $E' + \delta E'$ y considerarlos como si tuviesen simplemente una energía igual a $E'$; existen así $\Omega'(E')$ de dichos estados. Si adoptamos este procedimiento, la afirmación de que $A$ tiene una energía $E$ significa físicamente que $A$ tiene una energía con un valor comprendido entre $E$ y $E + \delta E$. Análogamente, la afirmación de que $A'$ tiene una energía $E'$ significa físicamente que $A'$ tiene una energía cuyo valor está comprendido entre $E'$ y $E' + \delta E'$.

Los sistemas $A$ y $A'$ tienen parámetros fijos externos, pero se supone que están en libertad de intercambiar energía. (Cualquier transferencia de energía entre ellos se verificará, por definición, en forma de calor.) Aunque la energía de cada sistema por separado no es, pues, constante, el sistema combinado $A^* \equiv A + A'$ está aislado, de modo que su energía total $E^*$ debe permanecer invariable. De aquí que [1]

$$E + E' = E^* = \text{constante} \tag{1}$$

Se sabe que cuando la energía de $A$ es igual a $E$, la energía de $A'$ queda entonces determinada por

$$E' = E^* - E. \tag{2}$$

Consideremos ahora el caso en que $A$ y $A'$ están en equilibrio entre sí, es decir, cuando el sistema combinado $A^*$ está en equilibrio. La energía de $A$ puede adquirir entonces muchos valores posibles. Sin embargo, ésta es la cuestión de interés: ¿Cuál es la probabilidad $P(E)$ de que la energía de $A$ sea igual a $E$ (es decir, que esté comprendida en el intervalo comprendido entre $E$ y $E + \delta E$), en donde $E$ tiene un valor específico cualquiera? [La energía de $A'$ tiene entonces, como es natural, un valor $E'$ en correspondencia dado por (2).] Se obtiene fácilmente la respuesta

[1] En nuestro estudio llamamos $E$ a la energía de $A$ independientemente de $A'$, y $E'$ a la energía de $A'$ independientemente de $A$. La energía total $E^*$ escrita como la suma sencilla (1) desprecia, por tanto, cualquier energía de interacción $E_i$ que dependa *tanto* de $A$ como de $A'$, es decir, cualquier trabajo necesario para poner en contacto ambos sistemas. Por definición la interacción térmica se supone que es suficientemente débil, de modo que $E_i$ es despreciable, es decir, de modo que $E_i \ll E$ y $E_i \ll E'$.

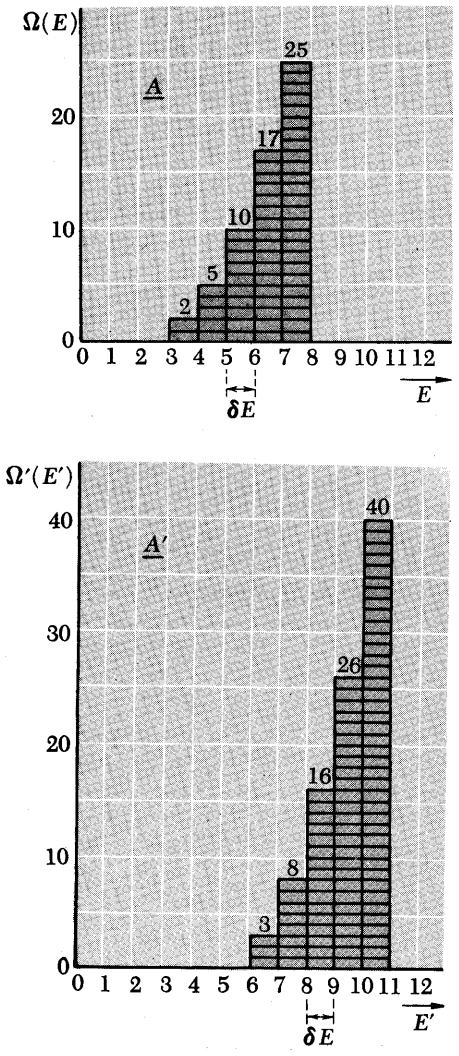



***Fig. 4.1*** Gráficos que muestran, en el caso de dos sitemas especiales muy pequeños $A$ y $A'$, el número de estados $\Omega(E)$ accesibles a $A$ y el número $\Omega'(E')$ accesibles a $A'$ en función de sus energías respectivas $E$ y $E'$. Las energías se miden en función de una unidad arbitraria; se indican sólo algunos valores de $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$.

a esta pregunta centrando nuestra atención sobre el sistema *aislado* combinado $A^*$, puesto que el postulado básico (3.19) afirma que dicho sistema tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. Propondremos simplemente la cuestión siguiente: Entre el número total $\Omega^*_{tot}$ de estados accesibles a $A^*$, ¿cuál es el número $\Omega^*(E)$ de estados de $A^*$, en los que el subsistema $A$ tiene una energía igual a $E$? Mediante el argumento general que condujo a (3.20), la probabilidad deseada $P(E)$ viene dada entonces sencillamente por

$$P(E) = \frac{\Omega^*(E)}{\Omega^*_{tot}} = C\,\Omega^*(E) \tag{3}$$

en donde $C = (\Omega^*_{tot})^{-1}$ es simplemente una constante independiente de $E$.

El número $\Omega^*(E)$ puede expresarse con facilidad en función de los números de estados accesibles a $A$ y $A'$, respectivamente. Cuando $A$ tiene una energía $E$ puede estar en cualquiera de sus $\Omega(E)$ estados. El sistema $A'$ debe tener entonces una energía $E'$ dada por (2) en virtud de la conservación de la energía. De aquí que $A'$ sólo puede estar en uno de sus $\Omega'(E') = \Omega'(E^* - E)$ estados accesibles bajo estas condiciones. Como cada estado posible de $A$ puede combinarse con cada estado posible de $A'$ para dar un estado posible diferente del sistema $A^*$, resulta que el número de estados diferentes accesibles a $A^*$, cuando $A$ tiene una energía $E$, viene dado simplemente por el producto

$$\Omega^*(E) = \Omega(E)\,\Omega'(E^* - E). \tag{4}$$

En correspondencia, la probabilidad (3) de que el sistema $A$ tenga una energía $E$ viene dada sencillamente por

$$\boxed{P(E) = C\,\Omega(E)\,\Omega'(E^* - E).} \tag{5}$$

**Ejemplo**

El sencillo ejemplo siguiente utiliza números muy pequeños que no son representativos de sistemas macroscópicos reales, pero sirve para ilustrar las ideas esenciales de los párrafos anteriores. Consideremos dos sistemas especiales $A$ y $A'$ para los que $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ dependen de sus energías respectivas $E$ y $E'$ de la manera indicada en la Fig. 4.1. Aquí las energías $E$ y $E'$ se miden en función de alguna unidad arbitraria y están subdivididas en intervalos de energía iguales a la unidad. Supóngase que la energía combinada $E^*$ de ambos sistemas es igual a 13 unidades. Un caso posible sería aquel en que $E = 3$; entonces, $E' = 10$. En este caso $A$ puede estar en uno u otro de sus 2 estados accesibles y $A'$ en cualquiera de sus 40 estados posibles. Existen entonces un total de

$\Omega^* = 2 \times 40 = 80$ posibles estados diferentes accesibles al sistema combinado $A^*$. La Tabla 4.1 enumera sistemáticamente los casos posibles compatibles con la energía total especificada $E^*$. Obsérvese que en un conjunto estadístico de estos sistemas, lo más probable sería hallar el sistema combinado $A^*$ en un estado en el que $E = 5$ y $E' = 8$. Este caso se deberá presentar con una frecuencia doble de la que se presentaría el caso en que $E = 3$ y $E' = 10$.

| $E$ | $E'$ | $\Omega(E)$ | $\Omega(E')$ | $\Omega^*(E)$ |
|---|---|---|---|---|
| 3 | 10 | 2 | 40 | 80 |
| 4 | 9 | 5 | 26 | 130 |
| 5 | 8 | 10 | 16 | 160 |
| 6 | 7 | 17 | 8 | 136 |
| 7 | 6 | 25 | 3 | 75 |

***Tabla 4.1*** Enumeración de los números de estados posibles compatibles con una energía total especificada $E^* = 13$ de los sistemas $A$ y $A'$ descritos en la Fig. 4.1.

Investiguemos ahora la dependencia de $P(E)$ con la energía $E$. Como $A$ y $A'$ son dos sistemas con muchos grados de libertad, sabemos por (3.37) que $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ son funciones rápidamente crecientes con $E$ y $E'$, respectivamente. Considerando la expresión (5) como una función de la energía creciente $E$, resulta entonces que el factor $\Omega(E)$ *aumenta* muy rápidamente, mientras que el factor $\Omega'(E^* - E)$ *disminuye* muy rápidamente. El resultado es el que el producto de estos dos factores, es decir, la probabilidad $P(E)$, presenta un máximo muy agudo [2] para cierto valor particular $\tilde{E}$ de la energía $E$. Así pues, la dependencia de $P(E)$ con $E$ debe mostrar el comportamiento general ilustrado en la Fig. 4.2, en donde la anchura $\Delta E$ de la región en que $P(E)$ tiene una magnitud apreciable es tal que $\Delta E \ll \tilde{E}$.

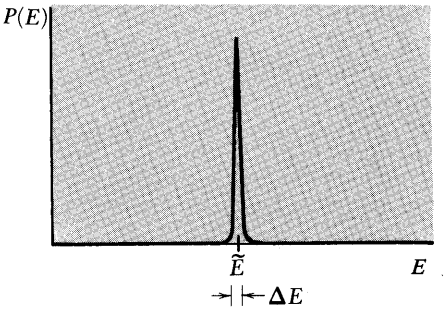



***Fig. 4.2*** Ilustración esquemática que muestra la dependencia de la probabilidad $P(E)$ con la energía $E$.

Realmente es más conveniente investigar el comportamiento de $\ln P(E)$ que el de $P(E)$, puesto que los logaritmos son funciones que varían mucho más lentamente con $E$. Además, se deduce por (5) que en este logaritmo intervienen los números $\Omega$ y $\Omega'$ como una suma simple en lugar de un producto, es decir,

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \tag{6}$$

en donde $E' = E^* - E$. El valor $E = \tilde{E}$ que corresponde al máximo de $\ln P(E)$ viene determinado por la condición [3]

$$\frac{\partial \ln P}{\partial E} = \frac{1}{P}\frac{\partial P}{\partial E} = 0 \tag{7}$$

y así corresponden también al máximo de $P(E)$ máximo. Utilizando (6) y (2), la condición (7) se reduce simplemente a

$$\frac{\partial \ln \Omega(E)}{\partial E} + \frac{\partial \ln \Omega'(E')}{\partial E'}(-1) = 0$$

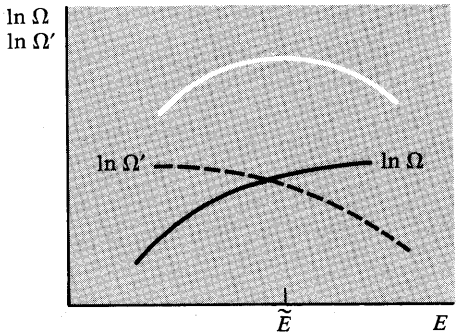



***Fig. 4.3*** Diagrama esquemático de la dependencia entre $\ln \Omega(E)$ y $\ln \Omega'(E') \equiv \ln \Omega'(E^* - E)$ con la energía $E$. En virtud de (3.38) la dependencia con la energía del $\ln \Omega$ es aproximadamente de la foma $\ln \Omega(E) \sim f \ln(E - E_0)$ + constante. Como las curvas muestran su convexidad hacia arriba, su suma (indicada en blanco) presenta un máximo único en cierto valor $\tilde{E}$. Este máximo suave del logaritmo de $P(E)$ que varía lentamente, dado por (6), corresponde a un máximo extremadamente acusado del mismo $P(E)$.

---

[2] Obsérvese que el comportamiento de $P(E)$ es análogo al del ejemplo sencillo anterior, excepto en el hecho de que el máximo de $P(E)$ es *enormemente* más acusado para el sistema macroscópico, en donde $\Omega(E)$ y $\Omega'(E')$ son esas funciones rápidamente variables.

[3] Escribimos la fórmula con derivadas parciales para resaltar que se supone que todos los parámetros externos del sistema permanecen fijos en todo este estudio.

o bien

$$\boxed{\beta(E) = \beta'(E')} \tag{8}$$

en donde hemos introducido la definición

$$\boxed{\beta(E) \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = \frac{1}{\Omega}\frac{\partial \Omega}{\partial E}} \tag{9}$$

y la definición correspondiente para $\beta'(E')$. La relación (8) es, pues, la condición fundamental que determina el valor particular $\tilde{E}$ de la energía de $A$ (y el valor correspondiente $\tilde{E}' \equiv E^* - \tilde{E}$ de la energía de $A'$) que se presenta con la probabilidad $P(E)$ mayor.

**"Agudeza" del máximo de *P(E)***

Examinando el comportamiento del $\ln P(E)$ cerca del máximo, se puede estimar fácilmente con qué rapidez decrece $P(E)$ cuando $\tilde{E}$ se hace diferente de $E$. Realmente, se demuestra en el Apéndice A.3 que $P(E)$ resulta ser despreciablemente pequeño comparado con su valor máximo cuando $E$ difiere de $\tilde{E}$ en una cantidad apreciablemente mayor que $\Delta E$, cuyo valor es del orden de

$$\Delta E \sim \frac{\tilde{E}}{\sqrt{f}} \tag{10}$$

Aquí $f$ es el número de grados de libertad del menor de los dos sistemas en interacción y se supone que $\tilde{E}$ es mucho mayor que la energía más baja (o estado fundamental de $A$). Para un sistema típico compuesto por un mol de átomos, $f$ es del orden del número de Avogadro, de modo que $f \sim 10^{-24}$ y

$$\Delta E \sim 10^{-12}\tilde{E} \tag{11}$$

De aquí que la probabilidad $P(E)$ tenga normalmente un máximo extraordinariamente "agudo" en el valor $\tilde{E}$, resultando ser despreciablemente pequeña cuando $E$ difiere de $\tilde{E}$ en algo tan pequeño como unas partes en $10^{12}$. Así pues, la energía de $A$ nunca difiere prácticamente de un modo apreciable de $\tilde{E}$; en particular, el valor medio $\bar{E}$ de $A$ debe ser entonces igual a $\tilde{E}$, es decir, $\bar{E} = \tilde{E}$. Nos encontramos de nuevo con otro ejemplo en el que el valor relativo de las fluctuaciones de una magnitud alrededor de su valor medio es extraordinariamente pequeño cuando se trata de un sistema compuesto por muchísimas partículas.

**Algunas definiciones convencionales**

El estudio anterior muestra que las magnitudes $\ln \Omega$ y $\beta$ del sistema $A$ (y las magnitudes correspondientes de $A'$) son de importancia crucial en el estudio de la interacción térmica. Es, por tanto, conveniente introducir algunos otros símbolos y nombres convencionales para estas magnitudes.

Obsérvese primero que el parámetro $\beta$ tiene, de acuerdo con su definición (9), las dimensiones de la inversa de una energía. Es, pues, con frecuencia útil expresar $\beta^{-1}$ como un múltiplo de cierta constante positiva $k$ que tenga las dimensiones de la energía

y que pueda expresarse en ergs. (Esta constante se denomina *constante de Boltzman* y su valor puede escogerse de una vez para todas de un modo conveniente.) El parámetro $\beta^{-1}$ puede escribirse en la forma

$$\boxed{\frac{1}{\beta} \equiv kT} \tag{12}$$

en donde la magnitud $T$ así definida proporciona una medida de la energía en unidades de la magnitud $k$. Este nuevo parámetro $T$ se denomina *temperatura absoluta* del sistema en consideración y su valor se expresa comúnmente en *grados*[4]. La razón física para el nombre de "temperatura" resultará más clara en la Sección 4.3.

En virtud de (9) la definición de $T$ en función de $\ln \Omega$ puede escribirse ahora en la forma

$$\frac{1}{T} \equiv \frac{\partial S}{\partial E} \tag{13}$$

en donde hemos introducido la magnitud $S$ definida por

$$\boxed{S \equiv k \ln \Omega} \tag{14}$$

Esta magnitud $S$ se denomina *entropía* del sistema en consideración. Tiene dimensiones de energía porque su definición depende de la constante $k$. De acuerdo con su definición (14), la entropía de un sistema es simplemente una medida logarítmica del número de estados accesibles al sistema. De acuerdo con los comentarios del final de la Sección 3.6, la entropía proporciona así una medida cuantitativa del grado de aleatoriedad del sistema[5].

En función de la definición anterior, la condición para que la probabilidad $P(E)$ sea máxima es, en virtud de (3), equivalente a la afirmación de que la entropía $S^* \equiv k \ln \Omega^*$ del sistema total es máxima respecto a la energía $E$ del subsistema $A$. Haciendo uso de (6), la condición de probabilidad máxima es, pues, equivalente a la afirmación de que

$$S^* = S + S' = \text{máximo} \tag{15}$$

[4] Por ejemplo, una temperatura absoluta de 5 grados corresponde simplemente a una energía de $5k$.

[5] Obsérvese que la entropía definida en (14) tiene un valor definido que es, en virtud de (3.40) esencialmente independiente del valor del intervalo de subdivisión de la energía $\delta E$ utilizada en nuestro estudio. Además, puesto que $\delta E$ es un intervalo fijo independiente de $E$, la derivada (9) que define $\beta$ o $T$ es ciertamente también independiente de $\delta E$.

Esta condición se cumple si se satisface (8), es decir, si

$$T = T' \tag{16}$$

Nuestro estudio muestra así que la energía $E$ de $A$ se ajusta por sí misma, de tal modo que la entropía del sistema aislado completo $A^*$ es tan grande como sea posible. El sistema $A^*$ está entonces distribuido entre el mayor número posible de estados, es decir, está en su macroestado más aleatorio.

### *4.2 Tendencia al equilibrio térmico*

Como hemos visto, la probabilidad $P(E)$ tiene un máximo considerablemente pronunciado en la energía $E = \tilde{E}$. Por lo tanto, en el caso de equilibrio en donde $A$ y $A'$ están en contacto térmico, el sistema $A$ casi siempre tiene una energía $E$ extraordinariamente próxima a $\tilde{E}$, mientras que el $A'$ tiene en correspondencia una energía $E'$ extremadamente cercana a $\tilde{E}' = E^* - \tilde{E}$. Con una aproximación excelente, las energías medias respectivas de los sistemas son entonces iguales también a estas energías respectivas, es decir,

$$\bar{E} = \tilde{E} \qquad \text{y} \qquad \bar{E}' = \tilde{E}' \tag{17}$$

Consideremos ahora un caso en el que los sistemas $A$ y $A'$ están inicialmente aislados entre sí y en equilibrio por separado, siendo sus energías medias $\bar{E}_i$ y $\bar{E}'_i$, respectivamente. Supóngase que se colocan entonces $A$ y $A'$ en contacto térmico, de modo que están en libertad para intercambiar energía entre sí. La situación resultante es normalmente muy improbable, excepto en el caso especial en que las energías respectivas de los sistemas fueran inicialmente muy próximas a $\tilde{E}$ y $\tilde{E}'$. De acuerdo con nuestro postulado (3.18) los sistemas tenderán entonces a intercambiar energía hasta que adquieran la situación final de equilibrio estudiada en la sección anterior. Las energías finales media $\bar{E}_f$ y $\bar{E}'_f$ de los sistemas serán entonces, según (17), iguales a

$$\bar{E}_f = \tilde{E} \qquad \text{y} \qquad \bar{E}_f' = \tilde{E}' \tag{18}$$

de modo que la probabilidad $P(E)$ resulta ser un máximo. Los parámetros $\beta$ de los sistemas serán entonces iguales, es decir,

$$\beta_f = \beta_f' \tag{19}$$

en donde $\beta_f \equiv \beta(\bar{E}_f)$ y $\beta_f' \equiv \beta(\bar{E}_f')$

La conclusión de que los sistemas intercambian energía hasta

que alcanzan la situación de máxima probabilidad $P(E)$ es, en virtud de (6) y de la definición (14), equivalente a afirmar que intercambian energía hasta que su entropía total se hace máxima. Así pues, la probabilidad final (o entropía) no puede nunca ser menor que la inicial, es decir,

$$S(\bar{E}_f) + S'(\bar{E}_f') \geq S(\bar{E}_i) + S'(\bar{E}_i')$$

o bien

$$\boxed{\Delta S + \Delta S' \geq 0} \tag{20}$$

en donde

$$\Delta S \equiv S(\bar{E}_f) - S(\bar{E}_i)$$

y

$$\Delta S' \equiv S'(\bar{E}_f') - S'(\bar{E}_i')$$

designan los cambios de entropía de $A$ y $A'$, respectivamente.

En el proceso de intercambio energético, la energía *total* de los sistemas se conserva, como es natural. De acuerdo con (3.49) y (3.50), resulta así que

$$\boxed{Q + Q' = 0} \tag{21}$$

en donde $Q$ y $Q'$ designan los calores absorbidos por $A$ y $A'$, respectivamente. Las relaciones (20) y (21) resumen completamente las condiciones que deben satisfacerse en cualquier proceso de interacción térmica.

Nuestro estudio muestra que se pueden presentar sólo dos casos posibles:

1) Las energías iniciales de los sistemas son tales que $\beta_i = \beta_i'$, siendo $\beta_i \equiv \beta(\bar{E}_i)$ y $\beta_i' \equiv \beta(\bar{E}_i')$. Los sistemas están ya entonces en su situación más probable, es decir, su entropía total es ya máxima. Por lo tanto, los sistemas permanecen en equilibrio y no existe intercambio neto de calor entre ellos.

2) Con mayor generalidad, las energías de los sistemas son tales que $\beta_i \neq \beta_i'$. Los sistemas están en una situación poco probable en donde su entropía total no es un máximo. Por lo tanto, la situación cambiará con el tiempo mientras entre los sistemas se intercambia energía en forma de calor hasta que se alcanza el equilibrio final en el que la entropía total es máxima y $\beta_f = \beta_f'$.

### *4.3 Temperaturas*

En la última sección señalábamos que el parámetro $\beta$ [o su equivalente el parámetro $T = (k\beta)^{-1}$] tiene las dos propiedades siguientes:

1) Si dos sistemas separadamente en equilibrio están caracterizados por el *mismo* valor del parámetro, entonces se conservará el equilibrio y *no* se verificará ninguna transferencia de calor cuando se ponen en contacto térmico entre sí ambos sistemas.

2) Si los sistemas están caracterizados por valores *diferentes* del parámetro, entonces no se mantendrá el equilibrio y se producirá una transferencia de calor cuando se ponen en contacto térmico ambos sistemas.

Estos enunciados nos permiten deducir varias consecuencias importantes. En particular nos permiten formular de un modo preciso y cuantitativo las nociones cualitativas examinadas en la Sección 1.5.

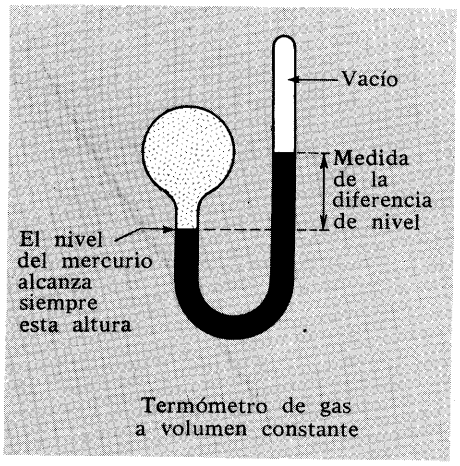
Imaginemos, por ejemplo, que se tienen tres sistemas $A$, $B$ y $C$ que están en equilibrio separadamente. Supóngase que no se verifica ninguna transferencia de calor cuando se coloca $C$ en contacto térmico con $A$ y que tampoco se produce dicha transferencia cuando $C$ se coloca en contacto con $B$. Entonces sabemos que $\beta_C = \beta_A$ y que $\beta_C = \beta_B$ (en donde $\beta_A$, $\beta_B$ y $\beta_C$ son los parámetros $\beta$ de los sistemas $A$, $B$ y $C$ respectivamente). Pero a partir de estas dos igualdades podemos obtener la conclusión de que $\beta_A = \beta_B$ y, por tanto, no existirá paso de calor si se ponen en contacto los sistemas $A$ y $B$. Así se llega a la siguiente conclusión general.

| | |
|---|---|
| Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercer sistema deben estar en equilibrio térmico entre sí. | (22) |

Lo estipulado en (22) se denomina *principio cero de la termodinámica.* Su validez hace posible el empleo de sistemas de ensayo, denominados *termómetros,* que permite realizar medidas para decidir si dos sistemas cualesquiera intercambiarán o no calor cuando se pongan en contacto. Un termómetro de éstos puede ser cualquier sistema macroscópico $M$ escogido de acuerdo con las dos especificaciones siguientes:

*a*) Entre los diversos parámetros macroscópicos que caracterizan el sistema $M$, seleccionemos uno (al que llamaremos $\theta$) que varíe en cantidad apreciable cuando $M$ gana o pierde energía por interacción térmica. Todos los demás parámetros macroscópicos de $M$ se mantienen fijos. La magnitud $\theta$ que se permiten variar recibe el nombre de *parámetro termométrico* de $M$.

*b*) Se escoge normalmente el sistema $M$ de modo que sea mucho menor (es decir, que tenga muchos menos grados de libertad)



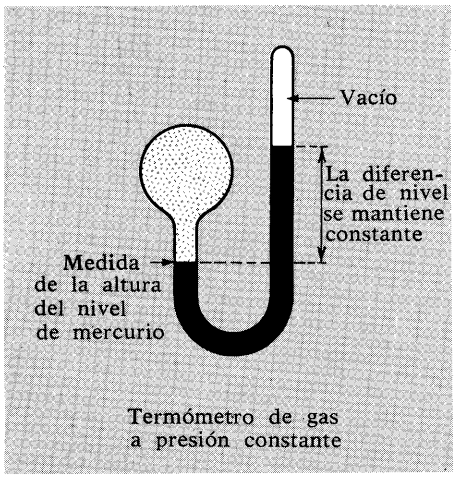




*Fig. 4.4* Termómetros de gas a volumen constante y presión constante.

que los sistemas para los que se piensa emplear. Esto es conveniente con objeto de disminuir cualquier transferencia de energía a estos sistemas reduciendo así a un mínimo la perturbación que supone el proceso de ensayo.

**Ejemplos de termómetros**

Existen muchos sistemas posibles que puedan servir como termómetros. Mencionaremos sólo algunos de ellos que se utilizan comúnmente.

1) Un líquido, como mercurio o alcohol, encerrado dentro de un tubo de vidrio de diámetro pequeño. Este tipo de termómetro familiar es el ya descrito en la Sección 1.5. En este caso el parámetro termométrico $\theta$ es la altura del líquido en el tubo.

2) Un gas confinado dentro de un bulbo, de modo que se mantenga constante su volumen. Este tipo se denomina *termómetro de gas a volumen constante*. Aquí el parámetro termométrico $\theta$ es la presión ejercida por el gas.

3) Un gas confinado dentro de un bulbo, de modo que su presión se mantenga constante. Este tipo se denomina *termómetro de gas a presión constante*. Aquí el parámetro termométrico $\theta$ es el volumen ocupado por el gas.

4) Un conductor eléctrico (por ejemplo, una bobina de alambre de platino) mantenido a presión constante y por el que circula una pequeña corriente. Se denomina *termómetro de resistencia* y en este caso el parámetro termométrico $\theta$ es la resistencia eléctrica del conductor.

5) Una muestra paramagnética mantenida a presión constante. El parámetro termométrico $\theta$ es ahora la susceptibilidad magnética de la muestra (es decir, la razón entre su momento magnético medio por unidad de volumen y el campo magnético aplicado). Esta magnitud se puede determinar, por ejemplo, midiendo la autoinducción de una bobina que rodee la muestra.

Un termómetro $M$ se utiliza del modo siguiente. Se coloca en contacto térmico sucesivamente con los sistemas a ensayar, a los que llamaremos $A$ y $B$, y se deja que alcance el equilibrio con ellos.

1) Supóngase que el parámetro termométrico $\theta$ de $M$ (por ej., la longitud de la columna de líquido en un termómetro de mercurio) adquiere el mismo valor en ambos casos. Esto implica que, una vez $M$ haya alcanzado el equilibrio con $A$, permanece en equilibrio después de haberse colocado en contacto térmico con $B$. El principio cero, por tanto, nos lleva a la conclusión de que $A$ y $B$ permanecerán en equilibrio si se ponen en contacto térmico entre sí.

2) Supóngase que el parámetro termométrico $\theta$ de $M$ no adquiere el mismo valor en los dos casos. Entonces se puede llegar a la conclusión de que $A$ y $B$ *no* permanecerán en equilibrio térmico si se ponen en contacto térmico. Para aclarar nuestro razonamiento, supongamos que $A$ y $B$ alcanzan el equilibrio. Después que $M$ alcance el equilibrio térmico con $A$, habría de permanecer

en equilibrio, de acuerdo con el principio cero, cuando se pusiese en contacto térmico con $B$. Pero entonces el parámetro $\theta$ no podría cambiar si $M$ se pusiese en contacto térmico con $B$ contrariamente a la hipótesis [6].

Consideremos un termómetro $M$ *cualquiera* con un parámetro $\theta$ *cualquiera* seleccionado como parámetro termométrico. El valor que adquiere $\theta$ cuando el termómetro $M$ alcance el equilibrio térmico con cierto sistema $A$ se denomina, por definición, *temperatura de A respecto al parámetro termométrico particular* $\theta$ *del termómetro particular* $M$. De acuerdo con esta definición la temperatura puede ser una longitud, una presión o cualquier otra magnitud. Obsérvese que, incluso cuando dos termómetros diferentes tienen parámetros de la misma clase, no ofrecerán normalmente el mismo valor de la temperatura para el mismo cuerpo [7]. Además, si un cuerpo $C$ tiene una temperatura intermedia entre las de los cuerpos $A$ y $B$ cuando se mide con un termómetro, esta afirmación no es necesariamente cierta respecto a las temperaturas medidas con otro termómetro. Sin embargo, nuestro estudio muestra que el concepto de temperatura que hemos definido tiene la siguiente propiedad útil:

> Dos sistemas permanecerán en equilibrio cuando se coloquen en contacto térmico si, y únicamente en este caso, tienen la misma temperatura respecto al mismo termómetro. (23)

El concepto de temperatura que hemos introducido es importante y útil, pero es algo arbitrario en el sentido de que la temperatura asignada a un sistema depende de un modo esencial de las propiedades peculiares del sistema particular $M$ utilizado como termómetro. Por otra parte podemos explotar las propiedades del parámetro $\beta$ para obtener una temperatura mucho más útil. Ciertamente, supóngase que tenemos un termómetro $M$ cuyo pará-

[6] Todas las mediciones podrían haberse realizado con cualquier otro termómetro $M'$ que posea un parámetro termométrico $\theta'$. Normalmente existe una relación biunívoca en un valor cualquiera de $\theta$ y el correspondiente valor de $\theta'$. En casos excepcionales un termómetro particular $M$ puede, sin embargo, tomar valores repetidos, de modo que a un valor dado de $\theta$ le correspondan más de un valor de $\theta'$ en casi todos los termómetros $M'$. Estos termómetros peculiares que adquieren valores repetidos en el intervalo experimental que nos interesa, se utilizan raramente y se excluirán de nuestras consideraciones. (Véase Prob. 4.1)

[7] Por ejemplo, los dos termómetros podrán consistir en dos tubos de vidrio llenos con líquidos, de modo que la columna líquida sea en ambos casos el parámetro termométrico. El líquido podría ser, sin embargo, mercurio en uno de los termómetros y alcohol en el otro.

metro $\beta$ se sabe que es una función de su parámetro termométrico $\theta$. Si se coloca este termómetro en contacto térmico con algún otro sistema $A$, sabemos que en el equilibrio $\beta = \beta_A$. Así pues, el termómetro mide, en virtud de (9), una propiedad fundamental del sistema $A$, a saber, el aumento relativo del número de estados con la energía. Además, supóngase que escogemos *cualquier otro* termómetro $M'$ cuyo parámetro $\beta'$ se conoce también en función de su parámetro termométrico $\theta'$. Si se coloca este termómetro en contacto térmico con el sistema $A$, sabemos que en el equilibrio $\beta' = \beta_A$. Así pues, $\beta' = \beta$ y llegamos a la siguiente conclusión:

> Si se utiliza el parámetro $\beta$ como parámetro termométrico de un termómetro, todos estos termómetros dan la *misma lectura* cuando se utilizan para medir la temperatura de un sistema particular. Además, esta temperatura mide una propiedad fundamental del número de estados del sistema que estamos ensayando. (24)

El parámetro $\beta$ es, por tanto, un parámetro de temperatura particularmente útil y fundamental. Esta es la razón para el nombre de *temperatura absoluta* que se da al parámetro correspondiente de temperatura $T \equiv (k\beta)^{-1}$, definido en función de $\beta$. Pospondremos hasta el capítulo siguiente un estudio de los dos puntos siguientes: (1) procedimientos prácticos para hallar los valores numéricos de $\beta$ o $T$ mediante mediciones apropiadas, y (2) el convenio internacional adoptado para asignar un valor numérico particular a $k$.

**Propiedades de la temperatura absoluta**

En virtud de su definición (9) la temperatura absoluta viene dada por

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \tag{25}$$

Vimos en (3.37) que $\Omega(E)$ es, para cualquier sistema ordinario, una función con crecimiento extraordinariamente rápido en función de su energía $E$. Por tanto, la expresión (25) lleva consigo

que para cualquier sistema ordinario $\beta > 0$ o $T > 0$ (26)

En otras palabras,

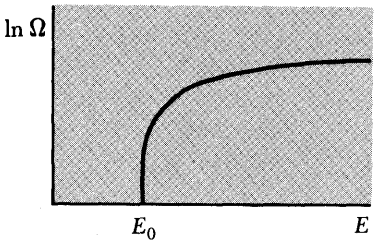



***Fig. 4.5*** Diagrama esquemático que muestra el comportamiento del $\ln \Omega$ en función de la energía $E$. La pendiente de la curva es el parámetro $\beta$ de la temperatura absoluta.

la temperatura absoluta de cualquier sistema ordinario es positiva[8]. (27)

Podemos también estimar fácilmente el orden de magnitud de la temperatura absoluta de un sistema. La dependencia funcional aproximada $\Omega(E)$ es normalmente de la forma dada por (3.38)

$$\Omega(E) \propto (E - E_0)^f \tag{28}$$

en donde $f$ es el número de grados de libertad del sistema y $E$ es la energía del sistema cuya energía del estado fundamental es $E_0$. Así pues,

$$\ln \Omega \sim f \ln (E - E_0) + \text{constante}$$

de modo que

$$\beta = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0} \tag{29}$$

El valor de $T$ puede estimarse entonces haciendo $E = \bar{E}$, o energía media del sistema. Llegamos así a la conclusión de que

$$\text{para un sistema ordinario} \quad kT = \frac{1}{\beta} \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f} \tag{30}$$

En otras palabras:

para un sistema ordinario a temperatura absoluta, $T$, la magnitud $kT$ es aproximadamente igual a la energía media (por encima de su estado fundamental) por grado de libertad del sistema. (31)

La condición de equilibrio (8) entre dos sistemas en contacto térmico afirma que sus temperaturas absolutas respectivas deben ser iguales. En virtud de (31) vemos que esta condición es aproximadamente equivalente a la afirmación de que la energía total de los sistemas que interaccionan se distribuye entre ellos, de tal modo que la energía media por grado de libertad es la misma para ambos sistemas. Este último enunciado es esencialmente el mismo que utilizamos en nuestro estudio cualitativo de la Sección 1.5.

¿Cómo varía el parámetro $\beta$ o $T$, con la energía $E$ de un sistema? La magnitud $\beta$ mide la pendiente de la curva de $\ln \Omega$ en función

[8] Como se señaló en conexión con (3.38), la frase aclaratoria *para cualquier sistema ordinario* se entiende que excluye específicamente el caso excepcional de un sistema en el que la energía cinética de las partículas se ignora y en el que sus spines tienen una energía magnética que es suficientemente elevada.

de $E$. Ya hicimos notar en la fig. 4.3 que esta curva debe ser cóncava hacia abajo, de modo que garantice el requisito físico de una situación con una probabilidad máxima única cuando se colocan dos sistemas en contacto térmico entre sí. Por tanto, la pendiente de la curva debe disminuir cuando $E$ aumenta; es decir,

para *cualquier* sistema, $$\frac{\partial \beta}{\partial E} < 0 \tag{32}$$

En el caso de un sistema ordinario, este resultado se deduce también de la forma funcional aproximada (28), puesto que la derivación de (29) nos da explícitamente

$$\frac{\partial \beta}{\partial E} \sim -\frac{f}{(E - E_0)^2} < 0 \tag{33}$$

Como acabamos de demostrar que $\beta$ disminuye cuando $E$ aumenta y puesto que, según su definición $T \equiv (k\beta)^{-1}$, la temperatura absoluta $T$ aumenta cuando disminuye $\beta$, llegamos a partir de (32) a la conclusión de que:

| la temperatura absoluta de cualquier sistema es una función creciente de su energía. | (34) |
|---|---|

En términos más matemáticos

$$\frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E}\left(\frac{1}{k\beta}\right) = -\frac{1}{k\beta^2}\frac{\partial \beta}{\partial E}$$

de modo que (32) implica que

$$\frac{\partial T}{\partial E} > 0 \tag{35}$$

Esta última relación nos permite establecer una conexión general entre las temperaturas absolutas y el sentido del flujo térmico. Consideremos dos sistemas $A$ y $A'$ que están inicialmente en equilibrio a temperaturas absolutas diferentes $T_i$ y $T'_i$ y que se llevan entonces a contacto térmico entre sí. Uno de los sistemas absorbe entonces calor y el otro lo cede, hasta que los sistemas alcanzan un equilibrio final a cierta temperatura absoluta común $T_f$. Supóngase que el sistema $A$ es el que absorbe calor y gana así energía; entonces se deduce de (34) que $T_f > T_i$. En correspondencia, el sistema $A'$ debe ceder calor y perder así energía; se deduce entonces de (34) que $T_f < T'_i$. Por tanto, las temperaturas final e inicial cumplen la relación:

$$T_i < T_f < T_i'$$

Esto significa que el sistema $A$ que absorbe calor tiene una temperatura absoluta inicial $T_i$ que es menor que la temperatura absoluta inicial $T'_i$ del sistema $A'$ que cede calor. En resumen,

> cuando dos sistemas cualesquiera se colocan en contacto térmico entre sí, cede calor el sistema con mayor temperatura absoluta y se absorbe por el sistema con temperatura absoluta menor.[9] (36)

Como ya definimos que el *sistema más caliente* es el que cede calor y el *más frío* el que absorbe calor, la expresión (36) es equivalente a la afirmación de que un *sistema más caliente tiene una temperatura absoluta mayor que otro más frío.*

### 4.4. *Transferencia pequeña de calor*

Las secciones anteriores completan nuestro estudio general de la interacción térmica entre sistemas macroscópicos. Volveremos ahora nuestra atención a algunos casos sencillos especiales que son de particular importancia.

Supóngase que, cuando se coloca un sistema $A$ en contacto térmico con otro, absorbe una cantidad de calor $Q$ que es tan pequeña que:

$$|Q| \ll \bar{E} - E_0 \tag{37}$$

es decir, de modo que la variación de energía media resultante $\Delta\bar{E} = Q$ de $A$ es pequeña comparada con la energía media $\bar{E}$ de $A$ por encima de su estado fundamental. La temperatura absoluta del sistema $A$ varía entonces en una cantidad despreciable. Realmente, haciendo $E = \bar{E}$, (29) y (33) dan los valores aproximados:

$$\Delta\beta = \frac{\partial\beta}{\partial E}Q \sim -\frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2}Q \sim -\frac{\beta}{\bar{E} - E_0}Q$$

Por tanto, la expresión (37) implica que

$$|\Delta\beta| = \left|\frac{\partial\beta}{\partial E}Q\right| \ll \beta \tag{38}$$

Como $T = (k\beta)^{-1}$ o $\ln T = -\ln\beta - \ln k$, resulta en correspondencia que $(\Delta T/T) = -(\Delta\beta/\beta)$, de modo que (38) es equivalente también a

[9] En el caso excepcional de un sistema de spines, esta consecuencia puede necesitar aclaración, ya que $T \to \pm\infty$ cuando $\beta \to 0$. Véase Prob. 4.30.

$$|\Delta T| \ll T \tag{39}$$

Diremos que el valor $Q$ absorbido por un sistema es *pequeño* siempre que (38) sea válida, es decir, siempre que $Q$ sea suficientemente pequeño, de modo que la temperatura absoluta del sistema permanezca esencialmente invariable.

Supongamos que el sistema $A$ absorbe una pequeña cantidad de calor $Q$. Sus energías inicial y final son entonces, con toda probabilidad, iguales a sus valores medios respectivos $\bar{E}$ y $\bar{E} + Q$. En el proceso de absorber este calor, el número de estados $\Omega(E)$ accesibles a $A$ cambia también. Desarrollando en serie de Taylor se tiene

$$\ln \Omega(\bar{E} + Q) - \ln \Omega(\bar{E}) = \left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right) Q + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2}\right) Q^2 + \cdots$$

$$= \beta Q + \frac{1}{2}\frac{\partial \beta}{\partial E} Q^2 + \cdots$$

Pero como el calor absorbido $Q$ se supone que es pequeño, la temperatura absoluta de $A$ permanece esencialmente invariable. Por ello, el término en que aparece $\partial\beta/\partial E$ puede despreciarse de acuerdo con (38). La variación en la cantidad $\ln \Omega$ se reduce entonces simplemente a

$$\Delta(\ln \Omega) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} Q = \beta Q \tag{40}$$

En el proceso de absorber una cantidad de calor $Q$ la entropía $S \equiv k \ln \Omega$ de un sistema a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$ cambia en una cantidad $\Delta S$ que es

$$\boxed{\Delta S = \frac{Q}{T} \quad \text{si } Q \text{ es pequeño}} \tag{41}$$

Subrayamos que, incluso cuando el calor $Q$ es grande en valor absoluto, puede ser todavía relativamente pequeño en el sentido comparativo de (37) o (39), de modo que la relación (41) siga siendo válida. Si el calor absorbido es realmente de valor infinitesimal podemos designarlo por $đQ$; la variación de entropía infinitesimal correspondiente es entonces igual a

$$\boxed{dS = \frac{đQ}{T}} \tag{42}$$

Obsérvese que el calor $đQ$ es meramente una cantidad infinitesimal. La magnitud $dS$ es, sin embargo, una diferencia real, es decir, una *diferencia* infinitesimal entre las entropías de $A$ en sus macroestados final e inicial.

El valor $Q$ absorbido por un sistema $A$ será siempre muy pequeño en el sentido comparativo de (37) o (39) cuando $A$ se coloque en contacto térmico con otro sistema cualquiera $B$ suficientemente menor que $A$ mismo. Ciertamente, cualquier cantidad de calor $Q$ que $A$ pueda absorber de $B$ es entonces, como máximo, del orden de la energía total de $B$ (por encima de su estado fundamental) y, es, pues, mucho menor que la energía $\overline{E} - E_0$ del mismo $A$. Se dice que un sistema $A$ actúa como *foco térmico* (o *baño térmico*) respecto a otra serie de sistemas si es suficientemente grande, de modo que su temperatura permanece esencialmente invariable en cualquier interacción térmica con aquellos sistemas. La ecuación (41) es así siempre válida al relacionar la variación de entropía $\Delta S$ de un foco térmico con el calor $Q$ absorbido por él.

### *4.5 Sistema en contacto con un foco térmico*

La mayoría de los sistemas que encontramos en la práctica no son aislados, sino que están libres para intercambiar calor con el ambiente. Como uno de estos sistemas es normalmente pequeño comparado con su medio ambiente, constituye un sistema relativamente pequeño en contacto térmico con un foco térmico constituido por los demás sistemas que le rodean. (Por ejemplo, cualquier objeto de una habitación, como una mesa, está en contacto térmico con el foco compuesto por la misma habitación, con sus paredes, suelo y techo, los demás muebles y el aire encerrado). En esta sección consideraremos, por lo tanto, un sistema relativamente pequeño $A$ en contacto con un foco térmico $A'$ y haremos la siguiente pregunta sobre el sistema pequeño $A$: En condiciones de equilibrio, ¿cuál es la probabilidad $P_r$ de encontrar el sistema $A$ en un estado particular *cualquiera* $r$ de energía $E_r$?

Esta cuestión es realmente importante y muy general. Obsérvese que en el contexto presente, $A$ puede ser cualquier sistema que tenga muchísimos menos grados de libertad que el foco térmico $A'$. Así pues, $A$ podría ser cualquier sistema *macro*scópico relativamente pequeño. (Por ejemplo, puede ser un trozo de cobre sumergido en el agua de un lago que actúa como foco térmico). Por otra parte $A$ puede ser también un sistema *micro*scópico dis-

cernible que pueda identificarse claramente [10]. (Por ejemplo, puede ser un átomo situado en un nudo particular de la red de un sólido, siendo el resto de la red el foco térmico).

Para facilitar el recuento de los estados del foco $A'$ imaginemos nuevamente su escala de energía subdividida en intervalos fijos pequeños de valor $\delta E$ y llamemos $\Omega'(E')$ al número de estados accesibles a $A'$ cuando su energía es igual a $E'$ (es decir, cuando está comprendida entre $E'$ y $E' + \delta E$). (Aquí se supone que $\delta E$ es muy pequeño comparado con la separación entre los niveles energéticos de $A$, pero suficientemente grande como para contener muchos estados posibles del foco $A'$). Es entonces muy sencillo utilizar un razonamiento análogo al de la Sección 4.1 para hallar la probabilidad deseada $P_r$ de que el sistema $A$ esté en su estado $r$. Aunque el foco puede tener cualquier energía $E'$, la conservación de la energía aplicada al sistema aislado $A^*$ compuesto por $A$ y $A'$ exige que la energía de $A^*$ tenga un valor constante, por ejemplo $E^*$. Cuando el sistema $A$ está en su estado $r$ de energía $E_r$, el foco $A'$ deberá tener entonces una energía

$$E' = E^* - E_r. \tag{43}$$

Pero, cuando $A$ está en este estado definido $r$, el número de estados accesibles al sistema combinado $A^*$ es simplemente el número de estados $\Omega'(E^* - E_r)$ que son accesibles a $A'$. Nuestro postulado estadístico fundamental afirma, sin embargo, que el sistema aislado $A^*$ tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. De aquí que la probabilidad de que se presente una situación en la que $A$ esté en el estado $r$ es simplemente proporcional al número de estados accesibles a $A^*$ cuando se sabe que $A$ está en el estado $r$, es decir,

$$\boxed{P_r \propto \Omega'(E^* - E_r).} \tag{44}$$

Hasta este punto nuestro estudio ha sido completamente general. Hagamos uso ahora del hecho de que $A$ es mucho menor que el foco $A'$ en el sentido de que cualquier energía $E_r$ de interés para nosotros satisface la relación

$$E_r \ll E^*. \tag{45}$$

[10] Esta nota aclaratoria es pertinente porque puede no ser siempre posible, en una descripción cuántica, identificar una partícula determinada entre otras que no sean básicamente indiscernibles.

Podemos entonces hallar una excelente aproximación para (44) desarrollando el logaritmo de variación lenta $\Omega'(E')$ alrededor del valor $E' = E^*$. Análogamente a (40), obtenemos así para el foco térmico $A'$:

$$\ln \Omega'(E^* - E_r) = \ln \Omega'(E^*) - \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right] E_r$$
$$= \ln \Omega'(E^*) - \beta E_r. \tag{46}$$

Aquí hemos escrito,

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right] \tag{47}$$

para la derivada calculada a la energía fija $E' = E^*$. Así pues, $\beta = (k\,T)^{-1}$ es simplemente el parámetro de temperatura constante del *foco térmico* $A'$.[11] Por tanto, de (46) resulta,

$$\Omega'(E^* - E_r) = \Omega'(E^*)\, e^{-\beta E_r}. \tag{48}$$

Como $\Omega'(E^*)$ es simplemente una constante independiente de $r$, (44) se reduce entonces sencillamente a

$$\boxed{P_r = C\, e^{-\beta E_r}} \tag{49}$$

en donde $C$ es una constante de proporcionalidad independiente de $r$.

Examinemos el contenido físico de los resultados (44) o (49). Si se sabe que $A$ está en un estado definido $r$, el foco $A'$ puede estar en uno cualquiera del gran número $\Omega'(E^* - E_r)$ de estados accesibles bajo estas condiciones. Pero el número de estados $\Omega'(E')$ accesibles al foco es normalmente una función rápidamente creciente de su energía $E'$ [es decir, $\beta$ en (47) es normalmente positivo]. Supóngase entonces que comparamos las probabilidades de hallar el sistema $A$ en dos cualesquiera de sus estados que tengan energías diferentes. Si $A$ está en el estado en que su energía es mayor, la conservación de la energía para el sistema total implica entonces que la energía del foco es correspondientemente menor; de aquí que el número de estados accesibles al foco se reduce notablemente. De acuerdo con ello, la probabilidad de encontrar esta situación es muchísimo menor. La dependencia exponencial de $P_r$ con $E_r$ en (49) expresa meramente el resultado de este razonamiento en términos matemáticos.

[11] Para mayor sencillez, no señalamos el símbolo $\beta$ con una prima.

**Ejemplo**

Ilustraremos los comentarios anteriores con un ejemplo sencillo. Consideremos un sistema $A$ que tiene diversos niveles energéticos, algunos de los cuales se indican en la parte superior de la Fig. 4.6. Consideremos también el sistema mucho mayor $A'$ cuya escala de energías está subdividida en intervalos de tamaño $\delta E = 1$ unidad y cuyo número de estados $\Omega'(E')$ se muestra en función de su energía $E'$ en la parte inferior de la Fig. 4.6. Supongamos que $A$ está en equilibrio térmico con el foco térmico $A'$ y que la energía total $E^*$ del sistema combinado $A^*$ tiene un valor $E^* = 2050$ unidades. Supongamos que $A$ está en el estado particular $r$ en donde su energía $E_r = 10$ unidades.

La energía del foco térmico $A'$ debe ser entonces $E' = 2040$; de acuerdo con ello $A'$ puede estar en cualquiera de sus $2 \times 10^6$ estados posibles. En un conjunto que contiene muchos sistemas aislados $A^*$ compuestos de $A$ y $A'$, el número de casos en que $A$ se encuentra en el estado $r$ será entonces proporcional a $2 \times 10^6$. Por otra parte, supóngase que $A$ está en el estado particular $s$ en el que su energía $E_s = 16$ unidades. La energía del foco $A'$ debe ser entonces $E' = 2034$; de acuerdo con esto, $A'$ puede estar ahora en uno cualquiera de sólo $10^6$ estados posibles. En el conjunto de sistemas, el número de casos en que se halla $A$ en el estado $s$ será así proporcional a $10^6$ y, en consecuencia, será la mitad del número de casos en donde $A$ está en el estado $r$ de energía inferior.

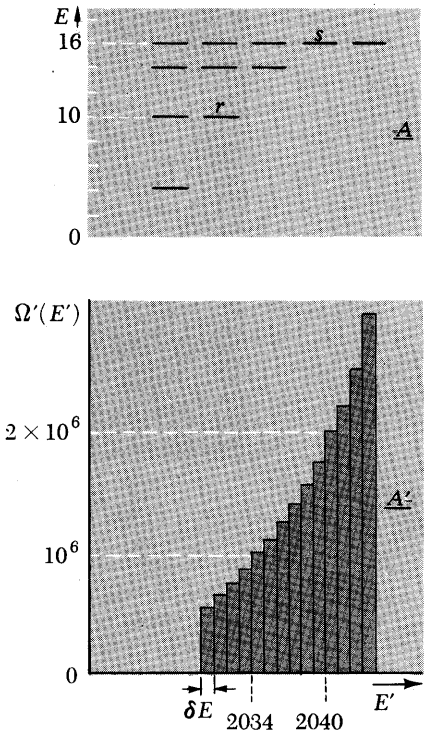



*Fig. 4.6* Ilustración esquemática que muestra los estados accesibles a un sistema particular $A$ y a un foco térmico especial (más bien pequeño) $A'$. El diagrama superior muestra los niveles energéticos correspondientes a algunos estados diferentes de $A$. El diagrama inferior muestra, para algunos valores de $E'$, el número de estados $\Omega'(E')$ accesibles a $A'$ en función de su energía $E'$. La energía se mide en función de una unidad arbitraria.

La probabilidad (49) es un resultado de mucha generalidad y de fundamental importancia en mecánica estadística. El factor exponencial $e^{-\beta E_r}$ se llama *factor de Boltzmann*; la correspondiente función de distribución (49) se conoce como *distribución canónica.* Un conjunto de sistemas en el que todos ellos están en contacto con un foco térmico a temperatura conocida $T$ [es decir, en el que todos ellos están distribuidos entre sus estados de acuerdo con (49)] se llama *conjunto canónico.*

La constante de proporcionalidad $C$ en (49) puede determinarse fácilmente por la condición de normalización de que el sistema debe tener una probabilidad unidad de estar en uno de sus estados, es decir,

$$\sum_r P_r = 1 \tag{50}$$

en donde la suma se extiende a todos los estados posibles de $A$ independientemente de su energía. En virtud de (49) esta condición determina $C$ que ha de ser tal que

$$C \sum_r e^{-\beta E_r} = 1.$$

De aquí que (49) puede escribirse en la forma explícita

$$P_r = \frac{e^{-\beta E_r}}{\sum_r e^{-\beta E_r}}. \tag{51}$$

La distribución de probabilidad (49) nos permite calcular muy sencillamente los valores medios de diversos parámetros que caracterizan el sistema $A$ en contacto con un foco térmico a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. Por ejemplo, sea $y$ cualquier magnitud que adquiere el valor $y_r$ en el estado $r$ del sistema $A$. Entonces el valor medio de $y$ viene dado por

$$\bar{y} \equiv \sum_r P_r y_r = \frac{\sum_r e^{-\beta E_r} y_r}{\sum_r e^{-\beta E_r}} \tag{52}$$

en donde la suma se extiende a todos los estados $r$ del sistema $A$.

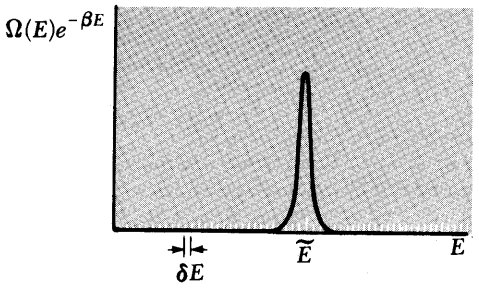



***Fig. 4.7*** Ilustración esquemática que muestra la variación de la función $\Omega(E)e^{-\beta E}$ con la energía $E$ de un sistema macroscópico en contacto con un foco térmico.

**Notas relativas al caso de que $A$ sea un sistema macroscópico**

El resultado fundamental (49) nos da la probabilidad $P_r$ de hallar a $A$ en un estado particular cualquiera $r$ de energía $E_r$. La probabilidad $P(E)$ de que $A$ tenga una energía comprendida en un intervalo pequeño, por ejemplo entre $E$ y $E + \delta E$, se obtiene simplemente sumando las probabilidades para todos los estados $r$ cuya energía $E_r$ esté comprendida en el intervalo $E < E_r < E + \delta E$; es decir,

$$P(E) = \sum_r{}' P_r$$

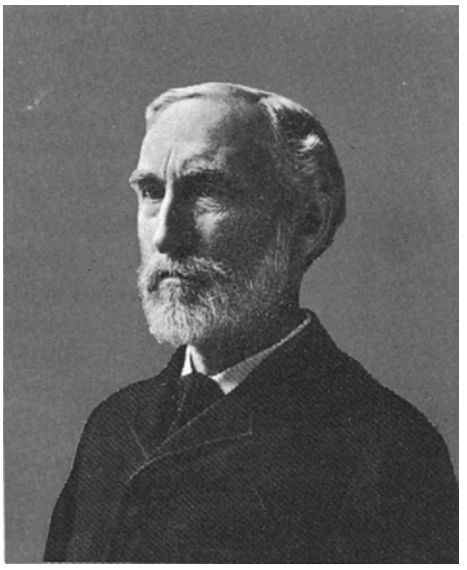
en donde la prima sobre el símbolo sumatorio indica que la suma se extiende únicamente a los estados que tengan energías casi idénticas que estén incluidas dentro de este pequeño intervalo. Pero la probabilidad $P_r$ es entonces, según (49), la misma esencialmente para todos estos estados y resulta ser proporcional a $e^{-\beta E}$. De aquí que la probabilidad $P(E)$ que nos interesa se obtenga simplemente multiplicando {la probabilidad de hallar $A$ en uno cualquiera de estos estados} por {el número $\Omega(E)$ de sus estados en este intervalo de energías}; esto es,

$$P(E) = C\,\Omega(E)\,e^{-\beta E} \tag{53}$$

Cuanto mayor sea el sistema $A$ (aunque muchísimo menor que $A'$), tanto más rápidamente crece la función $\Omega(E)$ con $E$. La presencia del factor rápidamente decreciente $e^{-\beta E}$ en (53) origina, por tanto, un máximo del producto $\Omega(E)e^{-\beta E}$. Este máximo de $P(E)$ es tanto más acusado cuanto mayor sea $A$, es decir, cuando más rápidamente crezca $\Omega(E)$ con $E$. Así pues, llegamos de nuevo a las conclusiones obtenidas en la Sección 4.1 para un sistema macroscópico.

Cuando un sistema en contacto con un foco térmico es de tamaño macroscópico, el valor relativo de las fluctuaciones de su energía $E$ es tan extraordinariamente pequeño que su energía es siempre prácticamente igual a su valor medio $E$. Por otra parte, si el sistema se separase del foco térmico y se aislase térmicamente, su energía no podría fluctuar en absoluto. La diferencia entre esta situación y la anterior es, sin embargo, tan pequeña que no tiene importancia prácticamente; en particular, los valores medios de todos los parámetros físicos del sistema (como su presión media o su momento magnético medio) permanecen sin afectar. De aquí que no exista diferencia si se calculan estos valores medios considerando que el sistema macroscópico es un sistema aislado con una energía fija dentro de un intervalo pequeño entre $E$ y $E + \delta E$, o considerándolo que está en contacto térmico con un foco a una temperatura tal que la energía media $E$ del sistema es igual a $E$. Este último punto de vista, sin embargo, hace mucho más fáciles los cálculos. La razón de ello está en que el empleo

*Fig. 4.8* Ludwig Boltzmann (1844-1906). Este físico austríaco, uno de los primeros en el desarrollo de la física estadística, contribuyó en gran manera al desarrollo de la teoría atómica de los gases a la que dio su forma cuantitativa moderna. Su trabajo en 1872 profundizó en la explicación microscópica de la irreversibilidad. Puso también los fundamentos de la mecánica estadística e introdujo la relación básica $S = k \ln \Omega$ que relaciona la entropía con el número de estados accesibles. Las ideas de Boltzmann fueron duramente discutidas por la escuela científica representada por hombres como Ernst Mach (1838-1916) y Wilhelm Ostwald (1853-1932), quienes sostuvieron que la teoría física debía utilizar sólo magnitudes macroscópicas observables y rechazar conceptos puramente hipotéticos como los átomos. Descorazonado, Boltzmann escribió en 1898: "Me doy cuenta de que sólo soy una persona aislada luchando débilmente contra la corriente del tiempo". Padeciendo depresiones cada vez mayores, Boltzmann se suicidó en 1906 poco tiempo antes que el experimento de Perrin sobre el movimiento Browniano (1908) y el de Millikan de la gota de aceite (1909) demostrasen directamente la estructura atómica discreta de la materia. (*Fotografía por cortesía del Profesor W. Thirring. Universidad de Viena.*)



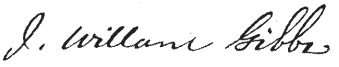


*Fig. 4.9* Josiah Willard Gibbs (1839-1903). Primer físico teórico americano notable, nació y murió en New Haven donde estuvo toda su vida profesional como profesor de la Universidad de Yale. En el año 1870 hizo contribuciones fundamentales a la *termodinámica*, poniendo sus razonamientos macroscópicos en forma analítica de gran aplicación y empleándola para estudiar muchos problemas importantes de física y química. A principio de siglo desarrolló una formulación muy general de la mecánica estadística en función del concepto de los conjuntos. A pesar de las modificaciones llevadas a cabo por la mecánica cuántica, el esquema básico de su formulación es válido todavía y es esencialmente el utilizado para construir nuestro estudio sistemático iniciado en el Cap. 3. El nombre de *Conjunto canónico* se debe a *Gibbs*. (*Fotografía por cortesía de Beinecke Rare Book and Manuscript Library, Yale University.*)

de la distribución canónica reduce el cálculo del valor medio a la evaluación de las sumas (52) extendidas a todos los estados sin distinción; así pues, *no* se requiere la tarea mucho más difícil de contar el número $\Omega$ de estados de un tipo particular que están comprendidos dentro de un intervalo de energía pequeño *especificado*.

### 4.6 *Paramagnetismo*

La distribución canónica puede utilizarse para estudiar un gran número de casos de gran interés físico. Como primera aplicación investiguemos las propiedades magnéticas de una sustancia que contiene $N_0$ átomos magnéticos por unidad de volumen y que está colocada en un campo magnético externo **B**. Consideremos el caso particularmente sencillo en que cada átomo magnético tiene spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético asociado $\mu_0$. En una descripción cuántica el momento magnético de cada átomo puede señalar "hacia arriba" (es decir, paralelo al campo externo) o "hacia abajo" (es decir, antiparalelo al campo). Se dice que la sustancia es *paramagnética* puesto que sus propiedades magnéticas se deben a la orientación de los momentos magnéticos individuales. Supóngase que la sustancia está a una temperatura absoluta $T$. ¿Cuánto vale entonces $\bar{\mu}$, la componente *media* del momento magnético de uno de sus átomos en el sentido del campo magnético **B**?

Supongamos que cada átomo magnético interacciona sólo débilmente con todos los demás átomos de la sustancia. En particular, supongamos que los átomos magnéticos están suficientemente alejados entre sí de modo que puede despreciarse el campo magnético producido en la posición de un átomo magnético por cada uno de sus átomos magnéticos vecinos. Es entonces permisible centrar nuestra atención sobre un solo átomo magnético considerándolo como el sistema pequeño a considerar y referirnos a todos los demás átomos de la sustancia como constituyentes de un foco térmico a la temperatura absoluta $T$ de interés[12].

Cada átomo puede estar en dos estados posibles: el estado (+), en el que su momento magnético señala hacia arriba y el

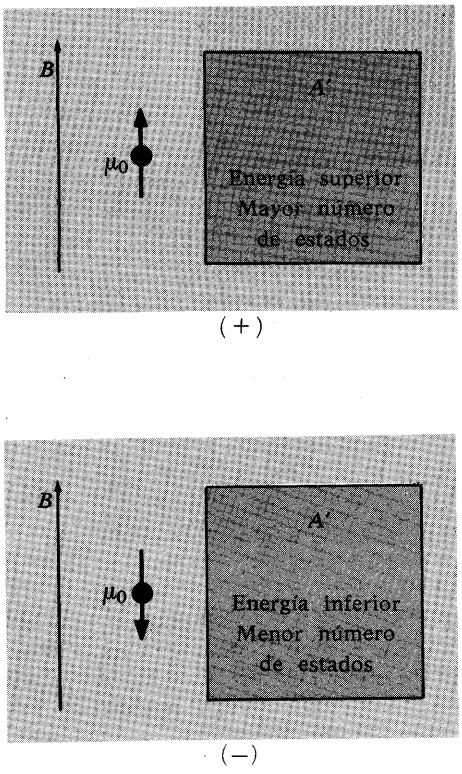



***Fig. 4.10*** Atomo con spin $\frac{1}{2}$ en contacto térmico con un foco $A'$. Cuando el momento magnético del átomo señala hacia arriba, su energía es menor en una cantidad $2\,\mu_0\,B$ que cuando señala hacia abajo; de acuerdo con ello, la energía del foco será mayor en una cantidad $2\,\mu_0\,B$, de modo que el foco podrá estar en muchos más estados. Por ello, el caso en que el momento señala hacia arriba se presenta con mayor probabilidad que aquel en que ha de señalar hacia abajo.

[12] Esto supone que es posible identificar un solo átomo sin ambigüedad, suposición que se justifica si los átomos están situados en nudos definidos de la red cristalina de un sólido o si forman un gas diluido en donde los átomos están muy separados entre sí. En un gas de átomos idénticos suficientemente concentrado, esta hipótesis no es válida, puesto que los átomos son indiscernibles en una descripción cuántica. Sería entonces necesario adoptar un punto de vista (que es siempre permisible, aunque más complicado), que considera el gas *entero* de átomos como un pequeño sistema macroscópico en contacto con algún foco térmico.

estado (—), en el que el citado momento señala hacia abajo. Estudiaremos sucesivamente ambos estados.

En el estado (+) el momento magnético atómico es paralelo al campo, de modo que $\mu = \mu_0$. La energía magnética correspondiente del átomo es entonces $\epsilon_+ = -\mu_0 B$. La distribución canónica (49) da así para la probabilidad $P_+$ de hallar el átomo en este estado, el resultado

$$P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu_0 B} \tag{54}$$

en donde $C$ es una constante de proporcionalidad y $\beta = (kT)^{-1}$. Este estado es el de menor energía, y por tanto, es el estado en que más probabilidad tiene de hallarse el átomo.

En el estado (—) el momento magnético atómico es antiparalelo al campo, de modo que $\mu = -\mu_0$. La energía correspondiente del átomo es entonces $\epsilon_- = +\mu_0 B$. La probabilidad $P_-$ de hallar el átomo en este estado es, pues,

$$P_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu_0 B} \tag{55}$$

Este estado es el de mayor energía y, por tanto, es aquel en que se hallará el átomo con menor probabilidad.

La constante $C$ se determina inmediatamente aplicando el requisito de normalización según el cual la probabilidad de hallar el átomo en uno cualquiera de estos estados debe ser la unidad. Así pues,

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}) = 1$$

o bien

$$C = \frac{1}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}} \tag{56}$$

Como los átomos se encuentran con más probabilidad en el estado (+), en el que su momento magnético es paralelo al campo **B**, el momento magnético *medio* $\bar{\mu}$ debe señalar en el sentido del campo **B**. En virtud de (54) y (55) el parámetro significativo que caracteriza la orientación del momento magnético es la magnitud

$$w \equiv \beta\mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{kT} \tag{57}$$

que mide la razón entre la energía $\mu_0 B$ y la energía térmica característica $kT$. Es evidente que si $T$ es muy grande (es decir, si $w \ll 1$), la probabilidad de que el momento magnético sea paralelo al campo es casi la misma de que sea antiparalelo. En este caso, el momento magnético está orientado casi completamente

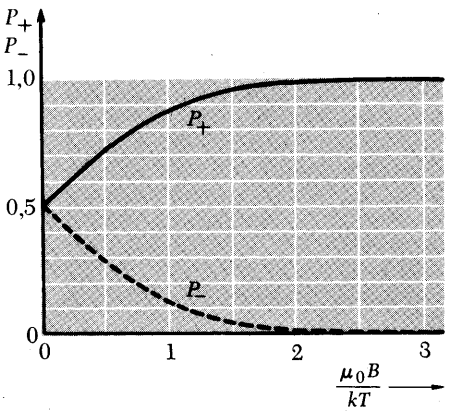



***Fig. 4.11*** Gráfico que muestra la probabilidad $P_+$ de que un momento magnético $\mu_0$ señale paralelamente a un campo magnético aplicado $B$ (y la probabilidad $P_-$ de que esté orientado antiparalelamente) cuando la temperatura absoluta es $T$.

al azar, de modo que $\bar{\mu} \approx 0$. Por otra parte, si $T$ es muy pequeño (es decir, si $w \gg 1$), es mucho más probable que el momento magnético sea paralelo al campo que antiparalelo. En este caso $\bar{\mu} \approx \mu_0$.

Todas estas conclusiones cualitativas pueden hacerse cuantitativas fácilmente mediante el cálculo real del valor medio $\bar{\mu}$. Así se encuentra

$$\bar{\mu} \equiv P_+(\mu_0) + P_-(-\mu_0) = \mu_0 \frac{e^{\beta\mu_0 B} - e^{-\beta\mu_0 B}}{e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}} \tag{58}$$

Por otra parte, este resultado puede escribirse en la forma

$$\boxed{\bar{\mu} = \mu_0 \operatorname{tgh}\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)} \tag{59}$$

en donde hemos utilizado la definición de la tangente hiperbólica

$$\operatorname{tgh} w \equiv \frac{e^w - e^{-w}}{e^w + e^{-w}} \tag{60}$$

El momento magnético medio por unidad de volumen de la sustancia (es decir, su *imantación*) señala entonces en el sentido del campo magnético. Su valor $\bar{M}_0$ viene dado simplemente por

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} \tag{61}$$

si existen $N_0$ momentos magnéticos por unidad de volumen.

Podemos comprobar fácilmente, que $\bar{\mu}$ presenta el comportamiento analizado anteriormente en términos cualitativos. Si $w \ll 1$, entonces $e^w = 1 + w + \ldots$ y $e^{-w} = 1 - w + \ldots$ De aquí que

$$\text{para } w \ll 1 \qquad \operatorname{tgh} w = \frac{(1 + w + \cdots) - (1 - w + \cdots)}{2} = w$$

Por otra parte, si $w \gg 1$, entonces $e^w \gg e^{-w}$. Por tanto

$$\text{para } w \gg 1, \qquad \operatorname{tgh} w = 1$$

La relación (59) predice así el siguiente comportamiento límite,

$$\text{para } \mu_0 B \ll kT \qquad \bar{\mu} = \mu_0 \left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = \frac{\mu_0^2 B}{kT} \tag{62}$$

$$\text{para } \mu_0 B \gg kT \qquad \bar{\mu} = \mu_0 \tag{63}$$

Cuando $\mu_0 B \ll kT$, el valor de $\bar{\mu}$ es más bien pequeño. Según (62), $\bar{\mu}$ es entonces menor que su máximo valor posible $\mu_0$ en la razón $(\mu_0 B/kT)$. Obsérvese que $\bar{\mu}$ en este límite es simplemente

proporcional al campo magnético $B$ e inversamente proporcional a la temperatura absoluta $T$. Haciendo uso de (61) y (62), la imantación se reduce entonces a

$$\text{para } \mu_0 B \ll kT \qquad \bar{M}_0 = N_0\bar{\mu} = \frac{N_0\mu_0{}^2 B}{kT} \equiv \chi B \tag{64}$$

en donde $\chi$ es una constante de proporcionalidad independiente de $B$. Este parámetro $\chi$ se llama *susceptibilidad magnética* de la sustancia[13]. La ecuación (64) proporciona así la siguiente expresión explícita para $\chi$ en función de magnitudes microscópicas:

$$\boxed{\chi = \frac{N_0\mu_0{}^2}{kT}} \tag{65}$$

El hecho de que $\chi$ sea inversamente proporcional a la temperatura absoluta se conoce con el nombre de *ley de Curie.*

Cuando $\mu_0 B \gg kT$, el momento magnético medio $\bar{\mu}$ alcanza su máximo valor posible. En correspondencia, la imantación se reduce a

$$\text{para } \mu_0 B \gg kT \qquad \bar{M}_0 = N_0\mu_0 \tag{66}$$

que es su valor máximo posible (o *saturación*) y es, por tanto, independiente de $B$ y de $T$. La dependencia completa de la imantación $\bar{M}_0$ con la temperatura absoluta $T$ y el campo magnético $B$ se muestra en la Fig. 4.12.

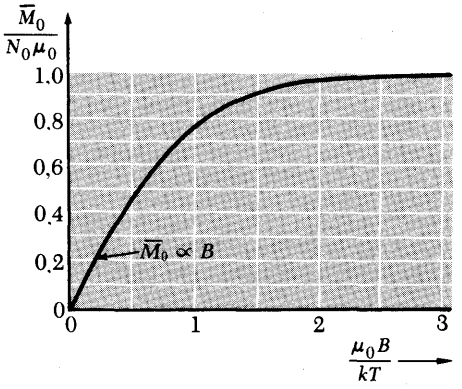



*Fig. 4.12* Variación de la imantación $\bar{M}_0$ con el campo magnético $B$ y la temperatura $T$ en el caso de átomos magnéticos de spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético $\mu_0$ que interaccionan débilmente.

### 4.7 *Energía media de un gas ideal*

Consideremos un gas de $N$ moléculas idénticas de masa $m$ confinadas dentro de una caja de aristas $L_x$, $L_y$, y $L_z$. Supongamos que el gas está suficientemente diluido, es decir, que el número $N$ de moléculas en el volumen dado $V = L_x\ L_y\ L_z$ es suficientemente pequeño, de modo que la separación media entre las moléculas es grande. Entonces se satisfarán las dos condiciones simplificativas siguientes:

(1) La energía potencial media de interacción mutua entre las moléculas es muy pequeña comparada con su energía cinética media. (Se dice que el gas es *ideal.*)

(2) Es permisible que enfoquemos nuestra atención sobre una

[13] La susceptibilidad magnética se define convencionalmente en función del campo magnético $H$ de modo que $\chi \equiv M_0/H$. Pero como la concentración $N_0$ de átomos magnéticos se supone que es pequeña, $H = B$ con excelente aproximación.

molécula particular cualquiera como una entidad que puede ser identificada a pesar de la esencial indiscernibilidad de las moléculas. (Se dice entonces que el gas es *no degenerado*.) [14]

Supondremos que el gas está suficientemente diluido de modo que se satisfacen ambas condiciones [15].

Supóngase que el gas está en equilibrio a una temperatura $T$. En virtud de la condición (2) podemos enfocar nuestra atención sobre una molécula particular del gas y considerarla como un sistema pequeño en contacto térmico con un gas térmico (a temperatura $T$) compuesto por todas las demás moléculas del gas. La probabilidad de hallar la molécula en uno cualquiera de sus estados cuánticos $r$, en donde su energía vale $\epsilon_r$, viene dada entonces simplemente por la distribución canónica (49) o (51); es decir,

$$P_r = \frac{e^{-\beta\epsilon_r}}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}}, \text{ en donde } \beta \equiv \frac{1}{kT}. \tag{67}$$

Al calcular la energía $\epsilon_r$ de la molécula, la condición (1) nos permite despreciar cualquier energía de interacción con las demás moléculas.

Consideremos, por ejemplo, el caso particularmente simple de un gas *monoatómico* [como el helio (He) o el argón (Ar)], en el que cada molécula se compone de un solo átomo. La energía de una de estas moléculas es entonces sólo su energía cinética. Cada estado cuántico posible $r$ de la molécula viene de acuerdo con esto marcado por algunos valores particulares de los tres números cuánticos $\{n_x, x_y, n_z\}$ y tiene una energía dada por la ecuación (3.15). Así pues,

$$\epsilon_r = \frac{\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right). \tag{68}$$

---

[14] Esta última conclusión se basa en el hecho de que la separación media entre las moléculas es grande comparada con la longitud de onda típica de De Broglie de una molécula. Si el caso no es éste, limitaciones cuánticas hacen imposible enfocar nuestra atención sin ambigüedad sobre una molécula particular y resulta esencial un estudio cuántico riguroso de un sistema de partículas indiscernibles. (Se dice entonces que el gas es *degenerado* y se describe por las estadísticas de Bose-Einstein o Fermi-Dirac.)

[15] La condición (2) se satisface prácticamente por todos los gases ordinarios; el alcance de su validez se examinará más cuantitativamente al final de la Sección 6.3. Cuando un gas tiende a estar menos diluido, en general deja de ser válida primeramente la condición (1) antes de que deje de cumplirse la condición (2). Si la interacción entre moléculas es muy pequeña, sin embargo, un gas puede satisfacer la condición (1) de modo que resulte ser ideal, pero no cumplir la condición (2).

La probabilidad de hallar la molécula en cualquiera de estos estados viene dada, por consiguiente, por (67).

Por otra parte, consideremos el caso de un gas *poliatómico* [como el oxígeno ($O_2$), el nitrógeno ($N_2$) o el metano ($CH_4$)] en el que cada molécula está compuesta por dos o más átomos. La energía $\epsilon$ de cada molécula viene dada entonces por

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon^{(i)}. \tag{69}$$

En esta fórmula $\epsilon^{(k)}$ es la energía cinética de traslación del centro de masas de la molécula, mientras que $\epsilon^{(i)}$ es la energía intramolecular asociada con la rotación y vibración de los átomos respecto al centro de masas. Como este centro de masas se mueve como una partícula simple que posee la masa de la molécula, el estado de movimiento de traslación de la molécula está especificado de nuevo por la serie de tres números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z\}$ y su energía cinética de traslación $\epsilon^{(k)}$ viene dada de nuevo por (68). El estado de movimiento intramolecular está especificado por uno o más números cuánticos distintos (a los que designaremos colectivamente por $n_i$) que describen el estado de movimiento de rotación y vibración de los átomos en la molécula; la energía $\epsilon^{(i)}$ depende entonces de los $n_i$. Se especifica entonces un estado particular $r$ de la molécula mediante los valores específicos de los números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z; n_i\}$ y tiene una energía correspondiente $\epsilon_r$ dada por

$$\epsilon_r = \epsilon^{(k)}(n_x,n_y,n_z) + \epsilon^{(i)}(n_i). \tag{70}$$

Obsérvese que el movimiento de traslación de la molécula se ve afectado por la presencia de las paredes que limitan el recipiente; por ello $\epsilon^{(k)}$ depende de las dimensiones $L_x$, $L_y$, $L_z$ del mismo, como vimos explícitamente en (68). Por otra parte, el movimiento intramolecular de los átomos respecto al centro de masas molecular *no* depende de las dimensiones del recipiente; de aquí que $\epsilon^{(i)}$ sea independiente de estas dimensiones, es decir,

$$\epsilon^{(i)} \text{ es independiente de } L_x, L_y, L_z. \tag{71}$$

**Cálculo de la energía media**

Si una molécula se encuentra con probabilidad $P_r$ en un estado $r$ de energía $\epsilon_r$, su energía media vendrá dada entonces simplemente por

$$\bar{\epsilon} = \sum_r P_r \epsilon_r = \frac{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r}{\sum_r e^{-\beta \epsilon_r}} \tag{72}$$

en donde hemos utilizado (67) y en donde las sumas se extienden a todos los estados $r$ posibles de la molécula. La relación (72) puede simplificarse considerablemente observando que la suma del numerador puede expresarse fácilmente en función de la suma del denominador. Así, podemos escribir,

$$\sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \epsilon_r = -\sum_r \frac{\partial}{\partial \beta} (e^{-\beta \epsilon_r}) = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left( \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \right)$$

en donde hemos hecho uso del hecho de que la derivada de una suma de términos es igual a la suma de las derivadas de estos términos. Sustituyendo el denominador de (72) por la abreviatura recomendada.

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta \epsilon_r} \tag{73}$$

la relación (72) se reduce entonces a

$$\bar{\epsilon} = \frac{-\frac{\partial Z}{\partial \beta}}{Z} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}$$

o bien

$$\boxed{\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}} \tag{74}$$

El cálculo de la energía media $\bar{\epsilon}$ exige así únicamente la evaluación de la suma $Z$ de (73). (La suma $Z$ extendida a todos los estados de la molécula se denomina *función de partición* de la molécula).

En el caso de un gas monoatómico, los niveles energéticos vienen dados por (68), y la suma $Z$ de (73) se transforma en[16]

$$Z = \sum_{n_x} \sum_{n_y} \sum_{n_z} \exp\left[ -\frac{\beta \pi^2 \hbar^2}{2m} \left( \frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right) \right] \tag{75}$$

en donde la suma triple se extiende a todos los valores posibles de $n_x$, $n_y$, y $n_z$ [comprendiendo cada uno de ellos todos los valores enteros desde 1 a $\infty$ de acuerdo con (3.14)]. Pero la función ex-

[16] Para evitar la larga expresión en el exponente que estaría abrumando a la letra $e$, emplearemos la notación muy corriente $\exp u \equiv e^u$ para designar la función exponencial.

ponencial puede reducirse inmediatamente a un simple producto de exponenciales, es decir,

$$\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2}+\frac{n_y^2}{L_y^2}+\frac{n_z^2}{L_z^2}\right)\right]$$

$$=\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2}\right]\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_y^2}{L_y^2}\right]\exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_z^2}{L_z^2}\right]$$

Aquí $n_x$ aparece sólo en el primer factor, $n_y$ únicamente en el segundo y $n_z$ únicamente en el tercero. Por ello, la suma (75) se reduce a un producto sencillo, o sea

$$Z = Z_x Z_y Z_z \tag{76}$$

en donde

$$Z_x \equiv \sum_{n_x=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2}\right] \tag{77a}$$

$$Z_y \equiv \sum_{n_y=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_y^2}{L_y^2}\right] \tag{77b}$$

$$Z_z \equiv \sum_{n_z=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_z^2}{L_z^2}\right] \tag{77c}$$

Unicamente hay que calcular una suma típica como la $Z_x$. Esto se hace fácilmente si observamos que para cualquier recipiente en el que $L_x$ es de tamaño macroscópico, el coeficiente de $n_x^2$ en (77 *a*) es muy pequeño, a no ser que $\beta$ sea extraordinariamente grande (es decir, a no ser que $T$ sea muy pequeño). Como los términos sucesivos de la suma difieren así sólo muy ligeramente de valor, puede reemplazarse esta suma con excelente aproximación por una integral. Considerando cada término de la suma como una función de $n_x$ (considerado como una variable continua definida también para valores no enteros), la suma $Z_x$ se transforma en

$$Z_x = \int_{1/2}^{\infty} \exp\left[-\frac{\beta\pi^2\hbar^2}{2m}\frac{n_x^2}{L_x^2}\right] dn_x$$

$$= \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{L_x}{\pi\hbar}\right)\int_0^{\infty} \exp\left[-u^2\right] du \tag{78}$$

en donde

$$u \equiv \left(\frac{\beta}{2m}\right)^{1/2}\left(\frac{\pi\hbar}{L_x}\right) n_x \tag{79}$$

o bien

$$n_x = \left(\frac{2m}{\beta}\right)^{1/2}\left(\frac{L_x}{\pi\hbar}\right) u$$

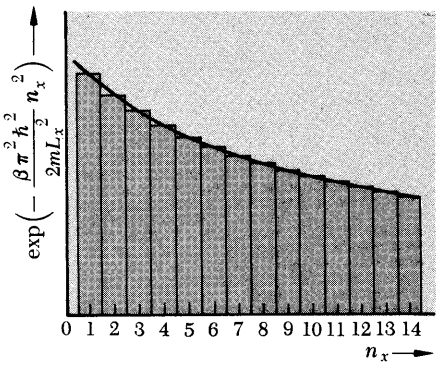



***Fig. 4.13*** Diagrama esquemático que ilustra la sustitución de una suma correspondiente a valores enteros de $n_x$ (la suma es igual al área encerrada dentro de los rectángulos) por una integral de valores continuos de $n_x$ (la integral es igual al área encerrada bajo la curva).

El límite inferior de la última integral de (78) se ha puesto igual a cero sin error apreciable ya que el coeficiente de $n_x$ en (79) es extraordinariamente pequeño. La última integral definida de (78) es simplemente igual a una constante, de modo que (78) es de la forma

$$Z_x = b\frac{L_x}{\beta^{1/2}} \tag{80}$$

en donde $b$ es una constante en la que interviene la masa de la molécula [17]. Las expresiones correspondientes de $Z_y$ y $Z_z$ son, naturalmente, análogas a (80). De aquí que (76) valga.

$$Z = \left(b\frac{L_x}{\beta^{1/2}}\right)\left(b\frac{L_y}{\beta^{1/2}}\right)\left(b\frac{L_z}{\beta^{1/2}}\right)$$

o bien

$$Z = b^3\frac{V}{\beta^{3/2}}, \qquad \text{en donde } V \equiv L_xL_yL_z \tag{81}$$

es el volumen de la caja. En correspondencia, se obtiene

$$\boxed{\ln Z = \ln V - \tfrac{3}{2}\ln\beta + 3\ln b.} \tag{82}$$

Nuestro cálculo está ahora esencialmente completo. Verdaderamente, (74) da para la energía media $\bar{\epsilon}$ de una molécula el resultado

$$\bar{\epsilon} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial\beta} = -\left(-\frac{3}{2}\frac{1}{\beta}\right) = \frac{3}{2}\left(\frac{1}{\beta}\right)$$

Hemos llegado así a la conclusión importante de que

$$\boxed{\begin{array}{c}\text{para una molécula monoatómica}\\ \bar{\epsilon} = \tfrac{3}{2}kT\end{array}} \tag{83}$$

La energía cinética media de una molécula es, pues, independiente del tamaño del recipiente y es simplemente proporcional a la temperatura absoluta $T$ del gas.

Si las moléculas del gas no son monoatómicas, la expresión aditiva (69) da para la energía media de una molécula el resultado

$$\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}^{(k)} + \bar{\epsilon}^{(i)} = \tfrac{3}{2}kT + \overline{\epsilon^{(i)}}(T) \tag{84}$$

puesto que la energía cinética media de traslación $\overline{\epsilon^{(k)}}$ del centro de masas viene dada nuevamente por (83). La energía intramole-

[17] Aunque no tenga especial importancia, señalaremos que esta última integral de (78) tiene, según (M.21), el valor $\sqrt{\pi}/2$; así pues, $b = (m/2\pi)^{1/2}\hbar^{-1}$

cular media $\overline{\epsilon^{(i)}}$ es, según (71), independiente de las dimensiones del recipiente y, por ello, será únicamente función de la temperatura absoluta $T$.

Como el gas es ideal, la interacción entre las moléculas es despreciable y la energía media total $\overline{E}$ es simplemente igual a la suma de las energías medias de las $N$ moléculas individuales. Así tenemos

$$\overline{E} = N\overline{\epsilon} \tag{85}$$

Incluso en el caso más general, la energía media de un gas ideal es independiente de las dimensiones del recipiente y es sólo función de la temperatura, es decir,

para un gas ideal
$$\overline{E} = \overline{E}(T)$$
independiente de las dimensiones del recipiente. (86)

Este resultado es físicamente plausible. La energía cinética de traslación y la energía intramolecular de una molécula no dependen de la separación entre las moléculas. Por ello, una variación de las dimensiones del recipiente (a temperatura fija $T$) deja a estas energías sin variación, de modo que $\overline{E}$ queda sin afectar. Si el gas no fuera ideal, esta conclusión no seguiría siendo válida. Ciertamente, si el gas es suficientemente denso, la separación media entre las moléculas es bastante pequeña, de modo que su energía potencial media de interacción mutua *es* apreciable. Una variación de las dimensiones del recipiente (a la temperatura fija $T$) da como resultado una variación de la separación media de las moléculas; en correspondencia, influye en su energía *potencial* intermolecular media que está incluida en la energía media total $\overline{E}$ del gas.

### *4.8. Presión media de un gas ideal*

Experimentalmente es muy fácil medir la presión media (es decir, la fuerza media por unidad de área) ejercida por un gas sobre las paredes del recipiente en el que está encerrado. Por ello, es de particular interés calcular la presión media ejercida por un gas ideal. Llamemos $F$ a la fuerza ejercida por una sola molécula en la dirección $x$ sobre la pared de la derecha (es decir, la pared $x = L_x$) de la caja que contiene el gas. Llamemos $F_r$ al valor de esta fuerza cuando la molécula está en un estado cuántico particular $r$ en donde su energía es $\epsilon_r$. La fuerza $F_r$ puede

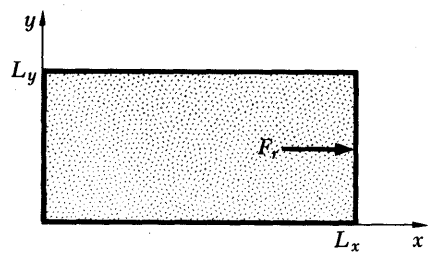



***Fig. 4.14*** Caja conteniendo un gas ideal. Una molécula en un estado dado $r$ ejerce sobre la pared derecha de la caja una fuerza $F_r$ en la dirección $x$.

relacionarse fácilmente con la energía $\epsilon_r$. Supongamos que la pared de la derecha se desplazase muy lentamente hacia la derecha una cantidad $dL_x$. En este proceso la molécula realizará sobre la pared una cantidad de trabajo $F_r dL_x$ que debe ser igual a la disminución $-d\epsilon_r$ de la energía de la molécula. De aquí que

$$F_r\, dL_x = -d\epsilon_r$$

o bien

$$F_r = -\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} \tag{87}$$

Se ha escrito el signo de derivada parcial para indicar que las otras dimensiones $L_y$ y $L_z$ se supone que permanecen constantes en el razonamiento que conduce a (87).

La fuerza *media* $F$ ejercida por una molécula sobre la pared se obtiene promediando la fuerza $F_r$ para todos los estados $r$ posibles de la molécula. Así pues,

$$\bar{F} = \sum_r P_r F_r = \frac{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\left(-\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x}\right)}{\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}} \tag{88}$$

en donde hemos utilizado la expresión (67) para la probabilidad $P_r$ de hallar la molécula en cualquier estado $r$. La relación (88) puede simplificarse ya que la suma del numerador puede expresarse de nuevo en función de la suma del denominador. Por tanto, el numerador puede escribirse

$$-\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\frac{\partial \epsilon_r}{\partial L_x} = -\sum_r\left(-\frac{1}{\beta}\right)\frac{\partial}{\partial L_x}(e^{-\beta\epsilon_r})$$

$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial L_x}\left(\sum_r e^{-\beta\epsilon_r}\right)$$

Haciendo uso nuevamente de la abreviatura $Z$ de (73), la expresión (88) se transforma en

$$\bar{F} = \frac{\frac{1}{\beta}\frac{\partial Z}{\partial L_x}}{Z} = \frac{1}{\beta}\frac{1}{Z}\frac{\partial Z}{\partial L_x}$$

o bien

$$\boxed{\bar{F} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}} \tag{89}$$

Esta relación general puede aplicarse ahora al resultado (82) ya obtenido para $\ln Z$ en el caso de una molécula monoatómica. Recordando que $V = L_x L_y L_z$, la derivada parcial da inmediata-

mente $$\bar{F} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln V}{\partial L_x} = \frac{1}{\beta L_x}$$

o bien $$\boxed{\bar{F} = \frac{kT}{L_x}} \tag{90}$$

Si la molécula no es monoatómica, la expresión (87) para la fuerza $F_r$ se reduce según (70) a

$$F_r = -\frac{\partial}{\partial L_x}[\epsilon_r^{(k)} + \epsilon_r^{(i)}] = -\frac{\partial \epsilon_r^{(k)}}{\partial L_x}$$

Aquí hemos hecho uso del hecho, señalado en (71), de que la energía intramolecular $\epsilon^{(i)}$ no depende de la dimensión $L_x$ de la caja. Por ello, la fuerza $F_r$ es calculable a partir de la energía de traslación. El cálculo precedente, basado en esta energía de traslación, sigue siendo igualmente válido para una molécula poliatómica. La expresión (90) para $\bar{F}$ es, de acuerdo con esto, un resultado completamente general.

Como el gas es ideal, las moléculas se mueven sin influirse apreciablemente entre sí. Por tanto, la fuerza normal media *total* (es decir, la fuerza en la dirección $x$) ejercida sobre la pared de la derecha por todas las moléculas del gas se obtendrá simplemente multiplicando {la fuerza media $\bar{F}$ ejercida por una molécula} por {el número total $N$ de moléculas del gas}. Dividiendo este resultado por el área $L_y L_z$ de la pared se obtiene entonces la presión media $p$ ejercida por el gas sobre la misma. La relación (90) conduce así al resultado

$$\bar{p} = \frac{N\bar{F}}{L_y L_z} = \frac{N}{L_y L_z}\frac{kT}{L_x} = \frac{N}{V}kT$$

De aquí que

$$\boxed{\bar{p}V = NkT} \tag{91}$$

o bien

$$\boxed{\bar{p} = nkT} \tag{92}$$

en donde $V = L_x\ L_y\ L_z$ es el volumen del recipiente y $n \equiv N/V$ es el número de moléculas por unidad de volumen. Obsérvese que la expresión (92) no hace referencia específica a la pared concreta que se consideró para el cálculo. Este daría, por ello, el

mismo resultado para la presión media $\bar{p}$ ejercida sobre *cualquier* pared.[18, 19]

***Discusión***

Las importantes relaciones (91) y (92) pueden expresarse de otra forma equivalente. El número total $N$ de moléculas se deduce así normalmente a partir de mediciones macroscópicas del número $\nu$ de moles de gas presentes en el recipiente. Como el número de moléculas por mol es, por definición, igual al número de Avogadro $N_a$, se sigue que $N = \nu N_a$. Por ello, (91) puede escribirse también en la forma

$$\bar{p}V = \nu RT \tag{93}$$

en donde hemos introducido una nueva constante $R$, llamada *constante universal de los gases,* definida por la relación

$$R \equiv N_a k \tag{94}$$

La ecuación que relaciona la presión, el volumen y la temperatura absoluta de una sustancia en equilibrio se denomina *ecuación de estado* de la misma. Así pues, las tres (91), (92) y (93) son formas diferentes de la ecuación de estado de un gas ideal. Esta ecuación de estado, que hemos deducido basados en nuestra teoría, hace varias predicciones importantes.

1) Si una cantidad dada de un gas, suficientemente diluida para que se considere ideal, se mantiene a temperatura constante, resulta de (91) que:

$$\bar{p}V = \text{constante}$$

---

[18] Realmente, un análisis elemental (y completamente macroscópico) de las fuerzas de un fluido en equilibrio mecánico demuestra que la presión sobre cualquier elemento de área debe ser la misma en todos los puntos del fluido (si se desprecia la gravedad) y debe ser independiente de la orientación espacial de este elemento de área.

[19] Nota relativa a las Secciones 4.7 y 4.8:

Aunque nuestros cálculos de la presión y energía media se han realizado para un gas confinado dentro de un recipiente con la forma sencilla de paralelepípedo, todos los resultados son totalmente generales e independientes de la forma del recipiente. La razón física de ello es la siguiente: A cualquier temperatura ordinaria, la cantidad de movimiento de una partícula es tan grande que su longitud de onda de De Broglie es despreciablemente pequeña comparada con las dimensiones de cualquier recipiente macroscópico. Prácticamente, todas las regiones del interior del recipiente están alejadas en muchas longitudes de onda de sus propias paredes. De acuerdo con ello, la naturaleza de las funciones de onda posibles que pueden existir en dichas regiones es totalmente insensible a las condiciones límites detalladas, impuestas a las paredes, o a los detalles en que intervenga la forma precisa de estas paredes.

es decir, la presión debe ser inversamente proporcional al volumen. Este resultado fue descubierto experimentalmente por Boyle en 1662 (mucho antes del desarrollo de la teoría atómica de la materia) y se llama por ello *ley de Boyle.*

2) Si una cantidad determinada de gas, suficientemente diluido para ser ideal, se mantiene a volumen constante, la presión media es proporcional a la temperatura absoluta. Este resultado puede explotarse de modo conveniente, como veremos en el capítulo siguiente, como método para medir la temperatura absoluta.

3) La ecuación de estado (91) depende únicamente del número de moléculas, pero no hace referencia a la naturaleza de las mismas. De aquí que la ecuación de estado debe ser la misma para *cualquier gas* (sea éste He, $H_2$, $N_2$, $O_2$, $CH_4$, etc.), en tanto que está suficientemente diluido como para ser ideal. Esta predicción puede comprobarse experimentalmente y se verifica muy bien.

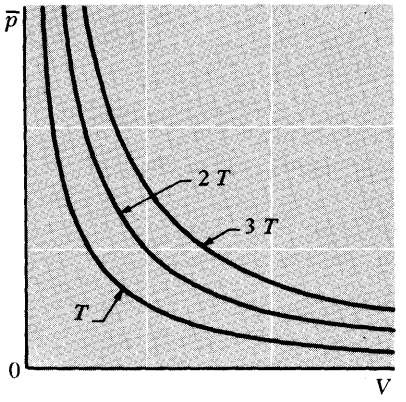



***Fig. 4.15*** Variación de la presión media $\bar{p}$ de un gas ideal con su volumen $V$ a la temperatura absoluta $T$, $2\,T$ y $3\,T$.

## *Resumen de definiciones*

**Temperatura absoluta** La temperatura absoluta $T$ de un sistema macroscópico [o su parámetro relacionado $\beta = (kT)^{-1}$] se define por

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$$

en donde $\Omega(E)$ es el número de estados accesibles al sistema en un pequeño intervalo de energía comprendida entre $E$ y $E+\delta E$, y donde $k$ es una constante escogida por convenio y llamada constante de Boltzmann.

**Entropía** La entropía $S$ de un sistema se define en función del número $\Omega$ de estados que le son accesibles por la relación

$$S \equiv k \ln \Omega$$

La entropía proporciona así una medida logarítmica del grado de aleatoriedad del sistema.

**Termómetro** Sistema macroscópico relativamente pequeño dispuesto de modo que sólo varía uno de sus parámetros macroscópicos cuando el sistema gana o pierde energía como resultado de una interacción térmica.

**Parámetro termométrico** El parámetro macroscópico de un termómetro.

**Temperatura de un sistema respecto a un termómetro dado** Valor del parámetro termométrico particular de este termómetro cuando está en equilibrio térmico con el sistema.

**Foco térmico** Sistema macroscópico que es suficientemente grande respecto a un grupo de otros sistemas en consideración, de modo que su temperatura permanece constante esencialmente en cualquier interacción térmica con ellos.

**Factor de Boltzmann** El factor $e^{-\beta E}$ en donde $\beta$ está relacionado con la temperatura absoluta $T$ por $\beta \equiv (kT)^{-1}$ y en donde $E$ representa la energía.

**Distribución canónica** Distribución de probabilidad, de acuerdo con la cual la probabilidad $P_r$ de hallar un sistema en un estado $r$ de energía $E_r$ viene dado por

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}$$

en donde $\beta = (kT)^{-1}$ es el parámetro de temperatura absoluta del foco térmico con el que está en equilibrio el sistema.

**Gas ideal** Gas en el que la energía de interacción entre las moléculas es casi despreciable comparada con su energía cinética.

**Gas no degenerado** Gas suficientemente diluido, de modo que la separación media entre las moléculas es grande comparada con la longitud de onda media de De Broglie de una molécula.

**Ecuación de estado** Relación que enlaza el volumen, la presión media y la temperatura absoluta de un sistema macroscópico determinado.

## *Relaciones importantes*

Definición de temperatura absoluta:

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}. \tag{i}$$

Definición de entropía:

$$S \equiv k \ln \Omega. \tag{ii}$$

Aumento de entropía de un sistema a temperatura absoluta $T$ cuando absorbe una cantidad de calor pequeña $dQ$:

$$dS = \frac{đQ}{T}. \tag{iii}$$

Distribución canónica para un sistema en equilibrio térmico con un foco térmico a temperatura absoluta $T$:

$$P_r \propto e^{-\beta E_r}. \tag{iv}$$

Ecuación de estado de un gas ideal no degenerado:

$$\bar{p} = nkT. \tag{v}$$

## *Sugerencias para lecturas complementarias*

*Los textos siguientes presentan unas deducciones diferentes de algunos de los resultados de este capítulo:*

C. W. Sherwin, *Basic Concepts of Physics*, secs. 7.3-7.5 (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1961).

G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics*, caps. 2 y 3 (Oxford University Press, Oxford, 1949).

F. C. Andrews, *Equilibrium Statistical Mechanics*, secs 6-8 (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963).

*Notas biográficas e históricas:*

H. Thirring, "*Ludwig Boltzmann*", *J. of Chemical Education*, p. 298 (junio 1952).

E. Broda, *Ludwig Boltzmann; Mensch, Physiker, Philosoph* (Franz Deuticke, Viena, 1955). En alemán.

L. Boltzmann, *Lectures on Gas Theory*. Traducido por S. G. Brush (University of California Press, Berkeley, 1964). La introducción escrita por Brush describe brevemente el desarrollo histórico de la teoría de la materia en función de conceptos atómicos.

B. A. Leerburger, *Josiah Willard Gibbs, American Theoretical Physicist* (Franklin Watts,Inc., New York, 1963).
L. P. Wheeler, *Josiah Willard Gibbs, the History of a Great Mind* (Yale University Press, New York, 1951; en rústica, ed., 1962).
M. Rukeyser, *Willard Gibbs* (Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1942).

## *Problemas*

**4.1 Ejemplo de termómetro peculiar**

La densidad del alcohol, como la de la mayoría de sustancias, disminuye cuando aumenta la temperatura absoluta. Las propiedades del agua son, sin embargo, poco corrientes. Cuando la temperatura absoluta aumenta a partir de la temperatura de fusión del agua (es decir, a la que el hielo se transforma en agua), su densidad aumenta al principio y luego, después de pasar por un máximo, disminuye.

Supóngase que un termómetro ordinario, del tipo constituido por una columna líquida dentro de un tubo de vidrio, se llena con agua coloreada en lugar del alcohol coloreado que se utiliza normalmente. La temperatura $\theta$ indicada por este tipo de termómetro se considera que viene dada, como es normal, por la longitud de la columna líquida. Supongamos que este termómetro, cuando se coloca en contacto con dos sistemas $A$ y $B$, indica que tienen temperaturas respectivas $\theta_A$ y $\theta_B$.

*a*) Supóngase que la temperatura $\theta_A$ del sistema $A$ es mayor (más alta) que la temperatura $\theta_B$ del sistema $B$. ¿Se puede llegar forzosamente a la conclusión de que pasará calor del sistema $A$ al $B$ cuando se pongan en contacto térmico entre sí ambos sistemas?

*b*) Supóngase que se halla que las temperaturas $\theta_A$ y $\theta_B$ de los dos sistemas son iguales. ¿Se puede llegar necesariamente a la conclusión de que no pasará calor del sistema $A$ al $B$ cuando se pongan en contacto térmico entre sí ambos sistemas?

**4.2 Valor de $kT$ a la temperatura ambiente**

Un mol de cualquier gas a la temperatura ambiente y presión atmosférica ($10^6$ dinas/m$^2$) ocupa, según se determina experimentalmente, un volumen de 24 litros (es decir, $24 \times 10^3$ cm$^3$) aproximadamente. Emplear este resultado para estimar el valor de $kT$ a la temperatura ambiente. Expresar la respuesta en ergs y electrón-volts (1 electrón-volt = $1{,}60 \times 10^{-12}$ erg).

**4.3 Variación real del número de estados con la energía**

Considérese *cualquier sistema macroscópico a la temperatura ambiente.*

*a*) Hacer uso de la definición de temperatura absoluta para hallar el porcentaje de aumento del número de estados accesibles a dicho sistema cuando su energía se aumenta en $10^{-3}$ electrón-volt.

*b*) Supóngase que dicho sistema absorbe un solo fotón de luz visible (con una longitud de onda de $5 \times 10^{-5}$ cm). ¿En qué factor aumenta el número de estados accesibles al sistema como resultado de la absorción?

**4.4 Obtención de polarización del spin atómico**

Considérese una sustancia que contiene átomos magnéticos con spin $\frac{1}{2}$ y momento magnético $\mu_0$. Como este momento se debe a un electrón no

apareado, es del orden de un magnetón de Bhor, es decir, $\mu_0 \approx 10^{-20}$ erg/gauss. Con objeto de realizar experiencias de difusión con átomos cuyos spines estén preferentemente polarizados en una dirección dada, se puede aplicar un campo magnético grande $B$ y enfriar la sustancia a una temperatura absoluta suficientemente baja para conseguir una polarización apreciable.

El campo magnético más intenso que puede obtenerse en el laboratorio es de alrededor de 50 000 gauss. Hallar la temperatura absoluta $T$ que debe alcanzarse para que el número de momentos atómicos que señalen en el mismo sentido que el campo sea por lo menos tres veces mayor que el número de momentos que señalan en sentido opuesto. Expresar la respuesta en función de la razón $T/T_a$, en donde $T_a$ es la temperatura ambiente.

**4.5 Método propuesto para producir blancos de protones polarizados**

En la investigación en física nuclear y partículas elementales, es de gran interés la realización de experimentos de difusión sobre blancos compuestos de protones cuyos spines están polarizados preferentemente en una dirección dada. Cada protón tiene un spin $\frac{1}{2}$ y un momento magnético $\mu_0 = 1{,}4 \times 10^{-23}$ erg/gauss. Supóngase que se intenta aplicar el método del problema precedente tomando una muestra de parafina (que contiene muchos protones), aplicándole un campo magnético de 50 000 gauss y enfriando la muestra hasta una temperatura absoluta muy baja $T$. ¿Cuál debe ser el valor de esta temperatura para que, una vez alcanzado el equilibrio, el número de momentos de protones señalando en el sentido del campo sea al menos 3 veces mayor que el número de momentos que señalan hacia abajo? Expresar de nuevo la respuesta en función de la razón $T/T_a$, en donde $T_a$ es la temperatura ambiente.

**4.6 Absorción por resonancia magnética nuclear**

Se coloca una muestra de agua en un campo magnético externo $B$. Cada protón de la molécula $H_2O$ tiene un spin nuclear $\frac{1}{2}$ y un pequeño momento magnético $\mu_0$. Como cada protón puede señalar "hacia arriba" o "hacia abajo" puede estar en uno de los dos estados posibles de energías respectivas $\mp \mu_0 B$. Supóngase que se aplica un campo magnético de radio frecuencia $\nu$ que satisface la condición de resonancia $h\nu = 2\mu_0 B$, en donde $2\mu_0 B$ es la diferencia de energía entre estos dos estados de los protones y $h$ es la constante de Planck. Entonces el campo de radiación produce transiciones entre estos dos estados, haciendo que los protones pasen del estado "hacia arriba" al estado "hacia abajo", o viceversa, con la misma probabilidad. La potencia neta absorbida por los protones del campo de radiación es, por tanto, proporcional a la *diferencia* entre los números de protones de ambos estados.

Suponer que los protones permanecen siempre muy próximos al equilibrio a la temperatura absoluta $T$ del agua. ¿Cómo depende la potencia absorbida de la temperatura $T$? Hacer uso de la aproximación que se basa en el hecho de que $\mu_0$ es tan pequeño que $\mu_0 B \ll kT$.

**4.7 Número relativo de átomos en un experimento con haces atómicos**

Las medidas de precisión de los momentos magnéticos de los electrones fueron fundamentales para llegar a la moderna comprensión de la

teoría cuántica del campo electromagnético. El primero de estos experimentos de precisión, realizados por Kusch y Foley [*Physical Review* **74**, 250 (1948)] se basaba en una comparación entre los momentos magnéticos totales medidos de átomos de galio (Ga) en dos clases diferentes de estados, conocidos (según la notación espectroscópica standard) como los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$, respectivamente. Los estados $^2P_{1/2}$ son los de menor energía del átomo. (Existen *dos* de estos estados con la misma energía; corresponden a las dos orientaciones espaciales posibles del momento angular total del átomo en esta clase de estados.) Los estados $^2P_{3/2}$ tienen una energía mayor que los estados $^2P_{1/2}$ en una cantidad conocida exactamente mediante mediciones espectroscópicas y es igual a 0,102 electrón-volt. (Existen *cuatro* de estos estados con la misma energía; corresponden de nuevo a las cuatro orientaciones espaciales posibles del momento angular total del átomo en esta clase de estados.)

Para llevar a cabo la analogía deseada, debe ser comparable el número de átomos en los estados $^2P_{3/2}$ con el número de átomos en los estados $^2P_{1/2}$. Los átomos pueden obtenerse calentando galio en un horno a una temperatura absoluta elevada $T$. Un pequeño orificio en la pared del horno permite entonces que escapen algunos átomos a un espacio exterior en el que se ha hecho el vacío y donde constituyen un *haz atómico* sobre el que se realizan las mediciones.

*a*) Suponer que la temperatura absoluta $T$ del horno es $3\,T_a$, siendo $T_a$ la temperatura ambiente. ¿Cuál es entonces la proporción de los átomos de galio del haz que están en los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$, respectivamente?

*b*) La temperatura más elevada que puede obtenerse de un modo conveniente en uno de estos hornos es $6\,T_a$ aproximadamente. ¿Cuál es entonces la proporción de átomos de galio en los estados $^2P_{1/2}$ y $^2P_{3/2}$ respectivamente? ¿Es adecuada esta proporción para realizar con éxito el experimento?

**4.8 Energía media de un sistema con dos niveles discretos de energía**

Un sistema se compone de $N$ partículas que interaccionan débilmente entre sí y que pueden estar en uno de los dos estados cualesquiera de energías $\epsilon_1$ y $\epsilon_2$, siendo $\epsilon_1 < \epsilon_2$.

*a*) Sin cálculos explícitos, hacer una representación gráfica cualitativa de la energía media $E$ del sistema en función de su temperatura absoluta $T$. ¿Cuánto vale $E$ en el límite de temperaturas muy altas y muy bajas? ¿Alrededor de qué temperatura cambia $E$ de su valor límite a baja temperatura, a su valor límite a alta temperatura?

*b*) Hallar una expresión explícita para la energía media de este sistema. Comprobar que esta expresión presenta la dependencia con la temperatura establecida cualitativamente en *a*).

**4.9 Propiedades elásticas del caucho**

Una cinta de goma mantenida a una temperatura absoluta $T$ se sujeta por un extremo a una clavija; del otro extremo cuelga un peso $w$. Suponer el siguiente modelo microscópico sencillo para la cinta de goma: una cadena de polímeros formada por $N$ segmentos enlazados por sus extremos; cada uno de estos segmentos tiene una longitud $a$ y puede orientarse paralela o antiparalelamente a la dirección vertical. Hallar una expresión para la longitud media resultante $L$ de la cinta de goma en

función de $w$. (Despreciar las energías cinéticas y pesos de los propios segmentos o cualquier interacción entre ellos.)

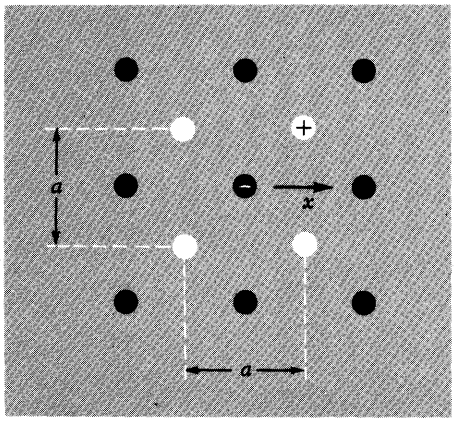



*Fig. 4.16* Atomos de impurezas en la red cristalina de un sólido.

**4.10 Polarización debida a átomos de impurezas en un sólido**

A continuación se describe un modelo simple bidimensional de un fenómeno de interés físico real. Un sólido a la temperatura absoluta $T$ contiene $N_0$ iones cargados de una impureza por unidad de volumen, que están remplazando a algunos de los átomos ordinarios del sólido. El sólido en su totalidad, es, naturalmente, eléctricamente neutro. Esto es debido a que cada ion negativo con carga $-e$ tiene en su proximidad un ion positivo con carga $+e$. El ion positivo es pequeño y, por ello, puede moverse libremente entre los nudos de la red. En ausencia de un campo eléctrico externo se encontrará, por tanto, con la misma probabilidad en una cualquiera de las cuatro posiciones equidistantes que rodean al ion negativo estacionario. (Véase Fig. 4.16; el espaciado de la red es $a$.)

Si se aplica un campo eléctrico pequeño $\mathcal{E}$ en el sentido de las $x$, calcular la polarización eléctrica, es decir, el momento dipolar eléctrico medio por unidad de volumen en el sentido de las $x$.

**4.11 Mínimo de la "energía libre" de un sistema en contacto con su foco térmico**

Cuando se ponen en contacto térmico dos sistemas $A$ y $A'$, su entropía total tiende a aumentar de acuerdo con la relación (20), es decir,

$$\Delta S + \Delta S' \geq 0. \tag{i}$$

La situación de equilibrio que se alcanza finalmente cuando el sistema $A$ ha absorbido cierta cantidad de calor $Q = \Delta\bar{E}$, corresponde así a aquella en la que la entropía total $S + S'$ del sistema aislado compuesto es máxima.

Supóngase ahora que $A$ es pequeño comparado con $A'$, de modo que $A'$ actúa como foco térmico a cierta temperatura absoluta constante $T'$. La variación de entropía $\Delta S'$ de $A$ puede expresarse entonces con gran sencillez en función de $\Delta\bar{E}$ y $T'$. Demostrar que (i) implica en este caso que la magnitud $F \equiv \bar{E} - T'S$ tiende a *disminuir* y llega a ser *mínima* en la situación de equilibrio. (La función $F$ se denomina *energía libre de Helmholtz* del sistema $A$ a la temperatura constante $T'$.)

**4.12 Compresión cuasi-estática de un gas**

Consideremos un gas ideal térmicamente aislado de partículas contenidas en un recipiente de volumen $V$. El gas está inicialmente a cierta temperatura absoluta $T$. Suponer ahora que se reduce muy lentamente el volumen de este recipiente moviendo un pistón hasta una nueva posición. Responder cualitativamente a las siguientes preguntas:

*a*) ¿Qué les sucede a los niveles energéticos de cada partícula?

*b*) ¿Aumenta o disminuye la energía media de cada partícula?

*c*) ¿Es positivo o negativo el trabajo realizado sobre el gas para reducir su volumen?

*d*) ¿Aumenta o disminuye la energía media de una partícula, medida respecto a la energía de su estado fundamental?

*e*) ¿Aumenta o disminuye la temperatura absoluta del gas?

**4.13 Imantación cuasi-estática de una substancia magnética**

Considérese un sistema térmicamente aislado compuesto por $N$ spines $\frac{1}{2}$, cada uno de momento $\mu_0$ magnético, situado en un campo magnético $B$. El sistema está inicialmente a cierta temperatura absoluta positiva $T$. Supóngase que a continuación se aumenta el campo magnético muy lentamente hasta un nuevo valor. Responder cualitativamente a las siguientes preguntas:

*a*) ¿Qué les sucede a los niveles energéticos de cada spin?

*b*) ¿Aumenta o disminuye la energía media de cada spin?

*c*) ¿Es positivo o negativo el trabajo realizado sobre el sistema al aumentar el campo magnético?

*d*) ¿Aumenta o disminuye la energía media de un spin, medida respecto a la energía de su estado fundamental?

*e*) ¿Aumenta o disminuye la temperatura absoluta del sistema?

**4.14 Ecuación de estado de una mezcla de gases ideales**

Considérese un recipiente de volumen $V$ que contiene un gas formado por $N_1$ moléculas de un tipo y $N_2$ moléculas de otro tipo. (Por ejemplo, pueden ser $O_2$ y $N_2$.) Suponiendo el gas suficientemente diluido para considerarle ideal, ¿cuál es la presión media $\bar{p}$ de este gas si su temperatura absoluta es $T$?

**4.15 Presión y densidad de energía de un gas ideal**

Utilizar las expresiones deducidas en las Secciones 4.7 y 4.8 para la presión media $\bar{p}$ y la energía media $E$ de un gas para demostrar:

$$\bar{p} = \tfrac{2}{3}\bar{u} \tag{i}$$

en donde $\bar{u}$ es la energía *cinética* media por unidad de volumen del gas. Comparar el resultado exacto (i) con la expresión (1.21) obtenida en el Capítulo 1, en donde los razonamientos aproximados empleados se basaban en argumentos clásicos y consideraban los choques individuales de las moléculas de gas con las paredes del recipiente.

**4.16 Presión y densidad de energía de un gas ideal cualquiera no relativista.**

Volvamos a deducir el resultado del problema anterior de modo que se aprecie su total generalidad y se reconozca el origen del factor 2/3. Considérese, pues, un gas ideal de $N$ partículas monoatómicas encerrado en una caja de aristas $L_x$, $L_y$ y $L_z$. Si la partícula no es relativista, su energía está relacionada con su cantidad de movimiento $\hbar\mathbf{K}$ por

$$\epsilon = \frac{(\hbar K)^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m}(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2) \tag{i}$$

en donde los valores posibles de $K_x$ $K_y$ y $K_z$ vienen dados en (3.13).

*a*) Utilizar esta expresión para calcular la fuerza $F_r$ ejercida por una partícula sobre la pared derecha del recipiente cuando la partícula está en un estado dado $r$ especificado por $n_x$, $n_y$ y $n_z$.

*b*) Mediante un promedio sencillo, deducir una expresión para la fuerza media $\bar{F}$ en función de la energía media $\bar{\epsilon}$ de una partícula. Utilizar el requisito de simetría según el cual $\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2}$ cuando el gas está en equilibrio.

*c*) A partir de aquí demostrar que la presión media $\bar{p}$ ejercida por el gas viene dada por

$$\bar{p} = \tfrac{2}{3}\bar{u} \tag{ii}$$

siendo $\bar{u}$ la energía media por unidad de volumen del gas.

**4.17 Presión y densidad de energía de la radiación electromagnética**

Considérese una radiación electromagnética (es decir, un gas de fotones) contenida dentro de una caja de aristas $L_x$,, $L_y$ y $L_z$. Como un fotón se mueve con la velocidad $c$ de la luz, es una partícula *relativista.* Por ello, su energía $\epsilon$ está relacionada con su cantidad de movimiento $\hbar\mathbf{K}$ mediante

$$\epsilon = c\hbar K = c\hbar(K_x^2 + K_y^2 + K_z^2)^{1/2} \tag{i}$$

en donde los valores posibles de $K_x$, $K_y$ y $K_z$ vienen dados nuevamente en (3.13).

*a*) Utilizar esta expresión para calcular la fuerza $F_r$ ejercida por un fotón sobre la pared derecha del recipiente cuando el fotón está en un estado $r$ especificado por $n_x$, $n_y$ y $n_z$.

*b*) Mediante un promedio sencillo, deducir una expresión para la fuerza media $\bar{F}$ en función de la energía media $\bar{\epsilon}$ de un fotón. Utilizar el requisito de simetría de que $\overline{K_x^2} = \overline{K_y^2} = \overline{K_z^2}$, cuando la radiación está en equilibrio con las paredes del recinto.

*c*) A partir de aquí demostrar que la presión media $\bar{p}$ ejercida sobre las paredes por la radiación viene dada por

$$\bar{p} = \tfrac{1}{3}\bar{u} \tag{ii}$$

en donde $\bar{u}$ es la energía electromagnética de la radiación por unidad de volumen.

*d*) ¿Por qué la constante de proporcionalidad de (ii) es igual a 1/3, en lugar de ser igual a 2/3 como se dedujo en el problema anterior para un gas no relativista?

**4.18 Energía media relacionada con la función de partición**

Considérese cualquier sistema, todo lo complicado que se quiera, en equilibrio térmico con un foco térmico a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. La probabilidad de que el sistema esté en cualquiera de sus estados $r$ de energía $E_r$ viene dada entonces por la distribución canónica (49). Obtener una expresión para la energía media $\bar{E}$ de este sistema. En particular, demostrar que los razonamientos utilizados en la Sección 4.7 son generalmente aplicables y deducir así el resultado completamente general

$$\bar{E} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} \tag{i}$$

Aquí

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \tag{ii}$$

representa una suma extendida a todos los estados posibles del sistema y se denomina la *función de partición* del mismo.

**4.19 Presión media relacionada con la función de partición**

Considérese de nuevo el sistema descrito en el Prob. 4.18. Dicho sistema está en equilibrio térmico con un foco calorífico a la temperatura absoluta $T$, pero puede ser todo lo complicado que queramos (por ejemplo, puede ser un gas, un líquido o un sólido). Para mayor sencillez, supongamos que el sistema está contenido dentro de un recipiente en forma de paralelepípedo rectangular de aristas $L_x$, $L_y$, $L_z$. Demostrar que los razonamientos utilizados en la Sección 4.8 son de aplicación general y establecer así los siguientes resultados de gran generalidad:

*a*) Demostrar que la fuerza media $\bar{F}$ ejercida por el sistema sobre su pared límite de la derecha puede expresarse siempre relacionada con la función de partición $Z$ por la ecuación

$$\bar{F} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial L_x}. \tag{i}$$

Aquí $Z$ viene definida por la relación (ii) del problema anterior.

*b*) En el caso de cualquier sistema isótropo, la función $Z$ no depende de las dimensiones aisladas $L_x$, $L_y$ y $L_z$, sino que es simplemente función del volumen $V = L_x y_y L_z$ del mismo. Demostrar que (i) implica entonces que la presión media $\bar{p}$ ejercida por el sistema puede expresarse en la forma

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta}\frac{\partial \ln Z}{\partial V}. \tag{ii}$$

**4.20 Función de partición de un gas completo**

Considérese un gas ideal constituido por $N$ moléculas monoatómicas.

*a*) Escribir la expresión de la función de partición $Z$ de este gas completo. Aprovechando las propiedades de la función exponencial, demostrar que $Z$ puede escribirse en la forma

$$Z = Z_0^N \tag{i}$$

siendo $Z_0$ la función de partición para una molécula sola ya calculada en la sección 4.7.

*b*) Utilizar (i) para calcular la energía media $\bar{E}$ del gas por medio de la relación general deducida en el Prob. 4.18. Demostrar que la forma funcional de (i) implica inmediatamente que $\bar{E}$ debe ser $N$ veces mayor que la energía media por molécula.

*c*) Utilizar (i) para calcular la presión media $\bar{p}$ del gas por medio de la relación general deducida en el Prob. 4.19. Demostrar que la forma funcional de (i) implica nuevamente que $\bar{p}$ debe ser simplemente $N$ veces mayor que la presión media ejercida por una sola molécula.

**4.21 Energía media de un momento magnético**

Considérese un solo spin $\frac{1}{2}$ en contacto con un foco térmico a la temperatura absoluta $T$. El spin tiene un momento magnético $\mu_0$ y está situado en un campo magnético externo $B$.

*a*) Calcular la función de partición $Z$ de este spin.

*b*) Utilizando este resultado de $Z$, aplicar la relación general (i) del Prob. 4.18 para obtener la energía media $\bar{E}$ de este spin en función de $T$ y $B$.

*c*) Comprobar que esta expresión de $\bar{E}$ satisface la fórmula $\bar{E} = -\bar{\mu}B$, siendo $\bar{\mu}$ el valor de la componente media del momento magnético previamente deducido en la ecuación (59).

**4.22 Energía de un oscilador armónico**

Un oscilador armónico tiene una masa y una constante de muelle tales que su frecuencia angular clásica de oscilación es igual a $\omega$. En una descripción cuántica dicho oscilador está caracterizado por una serie de estados discretos con energías $E_n$ dadas por

$$E_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar\omega. \tag{i}$$

El número cuántico $n$ que caracteriza cada estado puede adquirir en este caso todos los valores enteros

$$n = 0, 1, 2, 3, \ldots. \tag{ii}$$

Un ejemplo particular de oscilador armónico puede ser un átomo vibrando alrededor de su posición de equilibrio en un sólido.

Supóngase que dicho oscilador armónico está en equilibrio térmico con un foco térmico a temperatura absoluta $T$. Para hallar la energía media $\bar{E}$ de este oscilador, procédase del modo siguiente:

*a*) Calcular primero la función de partición $Z$ para este oscilador, utilizando la definición (ii) del Prob. 4.18. (Para calcular la suma, obsérvese que es simplemente una serie geométrica.)

*b*) Aplicar la relación general (i) del Prob. 4.18 para calcular la energía media del oscilador.

*c*) Hacer un esquema cualitativo que muestre cómo la energía media $\bar{E}$ depende de la temperatura absoluta $T$.

*d*) Suponer que la temperatura $T$ es muy pequeña en el sentido que $kT \ll \hbar\omega$. Sin hacer ningún cálculo y haciendo uso sólo de los niveles energéticos de (i), ¿qué puede decirse sobre los valores de $\bar{E}$ en este caso? El resultado obtenido en (*b*), ¿tiende apropiadamente hacia este valor límite?

*e*) Suponer que la temperatura $T$ es muy alta de modo que $kT \gg \hbar\omega$. ¿Cuál es ahora el valor límite de la energía media $\bar{E}$ obtenida en (*b*)? ¿Cómo depende de $T$? ¿Cómo depende de $\omega$?

***4.23 Energía de rotación media de una molécula diatómica**

La energía cinética de una molécula diatómica, que gira alrededor de un eje perpendicular a la línea que une los dos átomos, viene dada clásicamente por:

$$E = \frac{\mathbf{J}^2}{2A} = \frac{J^2}{2A}$$

en donde $\mathbf{J}$ es el momento cinético y $A$ el momento de inercia de la molécula. En una descripción cuántica esta energía puede tomar los valores discretos

$$E_j = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2A} \tag{i}$$

en donde el número cuántico $j$ que determina el valor del *módulo* del

momento cinético **J** puede adquirir los valores posibles

$$j = 0, 1, 2, 3, \ldots . \qquad \text{(ii)}$$

Para cada valor de $j$ existen $(2j + 1)$ estados cuánticos diferentes posibles que corresponden a las orientaciones espaciales discretas posibles del vector cinético **J**.

Supóngase que la molécula diatómica pertenece a un gas en equilibrio a la temperatura absoluta $T$. Para calcular la energía media de rotación de esta molécula diatómica, procédase del modo siguiente:

*a*) Calcular primero la función de partición $Z$, utilizando la definición (ii) del Prob. 4.18. (Recuérdese que esta suma contiene un término por *cada* estado individual.) Suponer que $T$ es suficientemente grande de modo que $kT \gg \hbar^2/2A$, condición que satisfacen la mayoría de las moléculas diatómicas a la temperatura ambiente. Demostrar que la suma $Z$ puede reemplazarse por una integral, haciendo uso de $u = j(j + 1)$ como una variable continua.

*b*) Aplicar ahora la relación general (i) del Prob. 4.18 para calcular la energía de rotación media $E$ de la molécula diatómica en este intervalo de temperatura.

**4.24 Número de átomos intersticiales en un sólido (análisis aproximado)**

Considérese un sólido cristalino monoatómico que consta de $N$ átomos y está mantenido a una temperatura absoluta $T$. Los átomos están situados normalmente en las posiciones normales de la red indicadas por los círculos negros en la Fig. 4.17 *a*. Sin embargo, un átomo puede situarse también en una de las *posiciones intersticiales* indicadas por los puntos blancos de la figura. Si un átomo está en una de estas posiciones intersticiales, su energía es superior en una cantidad $\epsilon$ a la que posee cuando está en una posición normal. Cuando la temperatura absoluta es muy baja, todos los átomos estarán en posiciones normales. Cuando la temperatura absoluta $T$ es apreciable, esta situación ya no persiste. Supóngase que existen $N$ átomos que pueden estar situados en $N$ posibles posiciones normales y en $N$ posibles posiciones intersticiales. El punto que nos interesa es ahora el siguiente: A una temperatura absoluta $T$ cualquiera, ¿cuál es el número medio $n$ de átomos situados en las posiciones intersticiales? Un modo aproximado de resolver el problema es el siguiente:

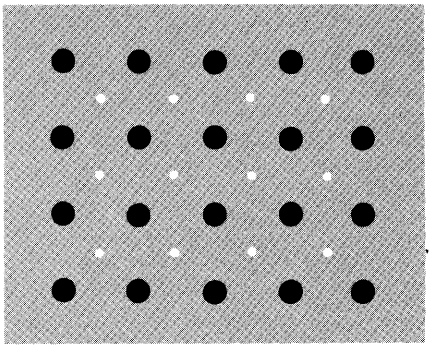
*a*) Centraremos nuestra atención primero sobre un átomo individual y consideremos que puede estar en una cualquiera de dos posiciones particulares una normal y otra intersticial. Este sistema puede estar en dos configuraciones posibles solamente, que llamaremos $A$ y $B$:

$A$): átomo en posición normal
ningún átomo en posición intersticial

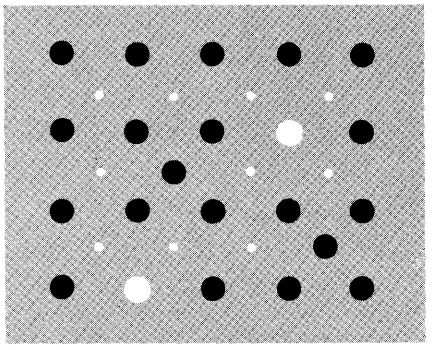
$B$): ningún átomo en posición normal
átomo en posición intersticial

¿Cuál es la razón $P_B/P_A$ de las probabilidades $P_B$ y $P_A$ de encontrar estas dos configuraciones?

*b*) Fijando ahora nuestra atención sobre el sólido entero, suponer que existen $\bar{n}$ átomos en posiciones intersticiales. Entonces deberán existir también $\bar{n}$ átomos ausentes de las posiciones normales. Como cada



(*a*)



(*b*)

***Fig. 4.17*** En (*a*) se representan todos los átomos del sólido (indicados mediante círculos negros) en sus posiciones normales, mientras que están sin ocupar las posibles posiciones intersticiales (indicadas con puntos blancos). A temperaturas más elevadas están ocupadas también algunas de las posiciones intersticiales, como se muestra en (*b*).

una de las $\bar{n}$ posiciones normales vacías puede combinarse con cada una de las $\bar{n}$ posiciones intersticiales ocupadas, puede presentarse una configuración $B$ de $\bar{n}^2$ maneras posibles. De acuerdo con este razonamiento, la probabilidad $P_B$ de encontrar un solo átomo en el sólido en una configuración $B$ deberá ser simplemente proporcional a $\bar{n}^2$ si se supone que las posiciones normal vacía e intersticial ocupada están distribuidas aleatoriamente. Así pues, $P_B \propto \bar{n}^2$. Demostrar mediante un razonamiento semejante que $P_A \propto (N - \bar{n})^2$.

*c*) Combinando los resultados de las partes (*a*) y (*b*) y suponiendo el caso normal en que $\bar{n} \ll N$, demostrar que:

$$\frac{\bar{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta\epsilon}. \tag{i}$$

**4.25 Número de átomos intersticiales en un sólido (análisis exacto)**

Considérese la situación física descrita en el Prob. 4.24. Para resolver exactamente este problema, intentemos hallar la probabilidad $P(n)$ de que precisamente $n$ posiciones intersticiales estén ocupadas por átomos. Existen entonces también $n$ posiciones normales sin ocupar, como es natural.

*a*) ¿Cuál es la probabilidad de encontrar un caso dado en el que $n$ átomos intersticiales estén distribuidos de *un* modo particular y las $n$ posiciones normales vacías estén también distribuidas de *un* modo particular?

*b*) ¿De cuántas maneras es posible distribuir los $n$ átomos entre las $N$ posiciones intersticiales posibles? ¿De cuántas maneras es posible distribuir los $n$ átomos perdidos entre las $N$ posiciones normales?

*c*) Combinando los resultados de las partes (*a*) y (*b*), demostrar que

$$P(n) \propto \left[\frac{N!}{n!(N-n)!}\right]^2 e^{-\beta n\epsilon}. \tag{i}$$

*d*) La probabilidad $P(n)$ tiene un máximo muy acusado para cierto valor $n = \tilde{n}$. Para hallar este valor $\tilde{n}$, considerar el $\ln P(n)$ y hacer que satisfaga la condición $(\partial \ln P/\partial n) = 0$. Como todos los factoriales son grandes, es aplicable la aproximación de Stirling (M. 10). Demostrar así que, para $\tilde{n} \ll N$, se obtiene el resultado

$$\frac{\tilde{n}}{N} = e^{-(1/2)\beta\epsilon}. \tag{ii}$$

***4.26 Disociación térmica de un átomo**

Un gas ideal de átomos está encerrado dentro de una caja de aristas $L_x$, $L_y$, $L_z$. El sistema completo está en equilibrio a cierta temperatura absoluta $T$. La masa de un átomo es $M$. Un átomo $A$ puede disociarse en un ion positivo $A^+$ y un electrón $e^-$ de acuerdo con el esquema

$$A \rightleftarrows A^+ + e^-$$

Se necesita una *energía de ionización* para vencer la fuerza de enlace del electrón y conseguir la ionización.

Centrando nuestra atención sobre un átomo individual, éste puede estar en dos configuraciones posibles que llamaremos $S$ y $D$.

($S$): El átomo está sin disociar. Su energía $E$ viene dada por

$$E = \epsilon$$

en donde $\epsilon$ es la energía cinética de su centro de masa. El estado de movimiento de traslación del átomo puede especificarse, como es normal, por la serie de números cuánticos $\{n_x, n_y, n_z\}$.

($D$): El átomo está disociado en un electrón de masa $m$ y un ion positivo de masa casi igual a $M$ (puesto que $m \ll M$). La interacción entre el ion y el electrón después de la disociación puede suponerse que es despreciable. La energía total del sistema disociado compuesto por dos partículas separadas es igual entonces a

$$E = \epsilon^+ + \epsilon^- + u \qquad \text{(i)}$$

en donde $\epsilon^+$ es la energía cinética del ion, $\epsilon^-$ la energía cinética del electrón y $u$ la energía de ionización. El estado de traslación de este sistema disociado puede especificarse entonces por seis números cuánticos, la serie de números cuánticos $\{n_x^+, n_y^+, n_z^+\}$ del ion y la serie de números cuánticos $\{n_x^-, n_y^-, n_z^-\}$ del electrón.

*a*) Utilizando la distribución canónica hallar, excepto en una constante de proporcionalidad $C$, la probabilidad $P_S$ de que el átomo se encuentre entre aquellos de sus estados que corresponden a la configuración sin disociar ($S$).

*b*) Utilizando la distribución canónica hallar, excepto la misma constante de proporcionalidad $C$, la probabilidad $P_D$ de que el átomo se halle, entre aquellos de sus estados que corresponden a la configuración disociada ($D$). [Obsérvese que la suma que hay que extender a todos los estados de interés es la ya realizada al calcular $Z$ en la ecuación (81) de la Sección 4.7.]

*c*) Hallar la razón $P_D/P_S$. ¿Cómo depende de la temperatura $T$ y del volumen $V$?

*d*) Considerar ahora el gas completo que contiene $N$ átomos. Suponer que un número medio $\bar{n}$ de ellos está disociado. Entonces deberán existir en la caja $\bar{n}$ iones y $\bar{n}$ electrones, mientras que quedarán $(N - \bar{n})$ átomos sin disociar. Puede obtenerse una configuración disociada de un átomo de $\bar{n} \times \bar{n} = \bar{n}^2$ maneras posibles, y una sin disociar de $(N - \bar{n})$ maneras posibles. Mediante un razonamiento aproximado análogo al del Prob. 4.24, se puede escribir

$$\frac{P_D}{P_S} = \frac{\bar{n}^2}{N - \bar{n}} \approx \frac{\bar{n}^2}{N}$$

si $\bar{n} \ll N$. Hallar, pues, una expresión explícita para $(\bar{n}/N)$ en función de la temperatura absoluta $T$ y de la densidad $(N/V)$ del gas.

*e*) Ordinariamente, $kT \ll u$. En estas condiciones, ¿es de esperar que estén disociados la mayoría de los átomos o no?

*f*) Supóngase que $kT \ll u$, pero que se hace arbitrariamente grande

el volumen de la caja mientras se mantiene constante la temperatura $T$. ¿Deberán estar entonces disociados la mayoría de los átomos o no? Dar una explicación física sencilla para explicar este resultado.

*g*) La parte interna del sol se compone de gases densos muy calientes, mientras que su corona exterior es más fría y menos densa. Los estudios realizados sobre las líneas espectrales de la luz procedente del sol indican que un átomo puede estar ionizado en la corona y sin disociar en regiones más próximas al sol en donde la temperatura absoluta es mucho más elevada. ¿Cómo se explican estas observaciones?

***4.27 Generación térmica de un plasma**

Calentando un gas de átomos a una temperatura suficientemente elevada puede generarse un *plasma,* compuesto por un número apreciable de cargas positivas y negativas disociadas. Para estudiar la posibilidad práctica de este método, aplíquense los resultados del Prob. 4.26 al vapor de cesio. El átomo de cesio tiene energía de ionización bastante pequeña $u = 3{,}89$ electrón-volts y un peso atómico de 132,9.

*a*) Expresar el grado de disociación $\bar{n}/N$ del Prob. 4.26 en función de $T$ y de la presión media $\bar{p}$ del gas.

*b*) Suponer que se calienta vapor de cesio hasta una temperatura absoluta 4 veces mayor que la temperatura ambiente y que se le mantiene a una presión de $10^3$ dinas/cm$^2$ (es decir, la milésima parte de la presión atmosférica). Calcular el porcentaje de vapor ionizable en estas condiciones.

**4.28 Variación con la temperatura de la energía de un gas ideal**

El número de estados $\Omega(E)$ de un gas ideal de $N$ átomos monoatómicos depende de la energía total $E$ del gas del modo deducido en el Prob. 3.8. Utilizar este resultado y la definición $\beta = \partial \ln \Omega / \partial E$ para deducir una relación que exprese la energía $E$ en función de la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. Comparar este resultado con la expresión para $E(T)$ deducida en la Sección 4.7.

**4.29 Dependencia de la energía de un sistema de spines con la temperatura**

El número de estados $\Omega(E)$ de un sistema de $N$ spines $\frac{1}{2}$ que tienen un momento magnético $\mu_0$ y están situados en un campo magnético $B$ se ha calculado en el Prob. 3.9.

*a*) Utilizar este resultado y la definición $\beta = (\partial \ln \Omega / \partial E)$ para deducir una relación que exprese la energía $E$ de este sistema en función de la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$.

*b*) Como el momento magnético total $M$ de este sistema está relacionado sencillamente con su energía total $E$, utilizar lo expuesto en la parte (*a*) para hallar una expresión de $M$ en función de $T$ y $B$. Comparar esta expresión con el resultado deducido para $M_0$ en (61) y (59).

***4.30 Temperatura absoluta negativa y flujo térmico en un sistema de spines**

Un sistema compuesto por $N$ spines $\frac{1}{2}$ de un momento magnético $\mu_0$ está situado dentro de un campo magnético externo $B$. El número de estados $\Omega(E)$ de este sistema ha sido calculado ya en función de su energía total $E$ en el Prob. 3.9.

*a*) Hacer un esquema aproximado que muestre el comportamiento de $\ln \Omega$ en función de $E$. Obsérvese que la energía más baja del sistema es $E_0 = -N\mu_0 B$ y su energía más alta es $+N\mu_0 B$ y que la curva es simétrica alrededor del valor $E = 0$.

*b*) Utilizar la curva de la parte (*a*) para hacer un esquema aproximado que muestre $\beta$ en función de $E$. Obsérvese que $\beta = 0$ para $E = 0$.

*c*) Usar la curva de la parte (*b*) para hacer un esquema aproximado que muestre la temperatura absoluta $T$ en función de $E$. ¿Qué le sucede a $T$ en las proximidades de $E = 0$? ¿Cuál es el signo de $T$ para $E < 0$ y para $E > 0$?

*d*) Como $T$ sufre una discontinuidad próxima a $E = 0$, es más conveniente trabajar en función de $\beta$. Demostrar que $\partial\beta/\partial E$ es siempre negativo. Por ello, demostrar que, cuando dos sistemas se colocan en contacto térmico, siempre absorbe calor el sistema que tenga el mayor valor de $\beta$. Obsérvese que esta última afirmación es con toda generalidad válida para todos los sistemas, independientemente de si sus temperaturas absolutas son positivas o negativas.

# Cap. 5

# Teoría microscópica y medidas macroscópicas


*5.1 Determinación de la temperatura absoluta* *204*

*5.2 Temperaturas absolutas altas y bajas* *208*

*5.3 Trabajo, energía interna y calor* *212*

*5.4 Capacidad térmica* *219*

*5.5 Entropía* *222*

*5.6 Parámetros intensivos y extensivos* *225*

*Resumen de definiciones* *226*

*Relaciones importantes* *226*

*Sugerencias para lecturas suplementarias* *227*

*Problemas* *227*

En los capítulos anteriores se han realizado progresos sustanciales para la comprensión de los sistemas macroscópicos sobre la base de sus constituyentes atómicos. En su estudio ha resultado útil introducir diversos parámetros (como calor, temperatura absoluta y entropía) que sirven para describir el comportamiento *macro*scópico de los sistemas compuestos por muchas partículas. Aunque todos estos parámetros se han definido cuidadosamente en función de conceptos *micro*scópicos, deben estar en condiciones de ser medidos *macro*scópicamente. Ciertamente, cualquier comparación entre la teoría y la experiencia requieren la realización de dichas mediciones. Esto es cierto prescindiendo de si las predicciones de la teoría afectan a relaciones entre magnitudes puramente macroscópicas o si se refieren a la conexión entre magnitudes macroscópicas y características atómicas. Como es normal, la misión de cualquier teoría física consiste en sugerir las magnitudes de interés que deben medirse y en especificar las operaciones que hay que realizar para llevar a cabo dichas mediciones. Dedicaremos este capítulo a este aspecto de la teoría. En resumen, intentamos levantar un puente sólido entre los conceptos estadísticos y atómicos más bien abstractos por un lado y las observaciones macroscópicas directas por el otro.

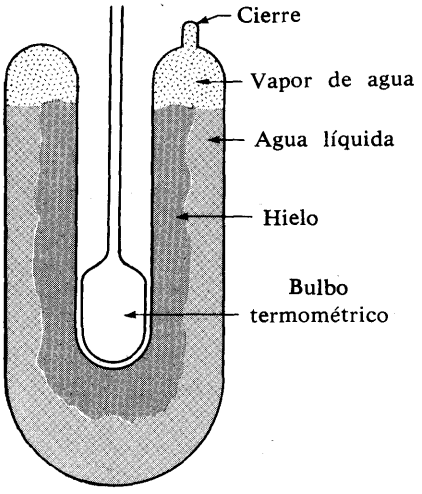



***Fig. 5.1*** Diagrama esquemático que ilustra un dispositivo de punto triple diseñado para calibrar termómetros en el punto triple del agua. Primeramente se coloca en el pozo central una mezcla frigorífica [como acetona mezclada con "hielo seco" (es decir, $CO_2$ sólido)] para transformar algo de agua en hielo. Después de retirar la mezcla frigorífica, se coloca en el pozo el termómetro y se deja que sistema el alcance el equilibrio térmico.

## *5.1 Determinación de la temperatura absoluta*

La temperatura absoluta es un parámetro muy importante porque aparece explícitamente en la mayoría de las predicciones de la teoría. Examinemos, por lo tanto, qué procedimiento podría utilizarse para la medida real de la temperatura de un sistema. En principio, dicho procedimiento puede basarse en *cualquier* relación teórica en que intervienen $\beta$ o $T$. Por ejemplo, la ecuación (4.65) proporciona una relación teórica que muestra cómo depende de $T$ la susceptibilidad $\chi$ de una sustancia paramagnética. Las mediciones de las susceptibilidad de una sustancia paramagnética adecuada deberían, por tanto, proporcionar un método para la medida de la temperatura absoluta. Otra relación teórica en que interviene $T$ es la ecuación de estado (4.91) de un gas ideal. Cualquier gas, suficientemente diluido para ser ideal, puede utilizarse así para medir la temperatura absoluta. En la práctica, este método es, en efecto, muy conveniente y útil en muchos casos.

Para utilizar la ecuación de estado (4.91) como base para medir la temperatura absoluta $T$, se puede proceder como se indica

a continuación. Se introduce una pequeña cantidad de gas en un bulbo y se prepara lo necesario para mantener el volumen $V$ de este gas constante, independiente de su presión [1]. Así tenemos un termómetro de gas a volumen constante, del tipo indicado en la Fig. 4.4, cuyo parámetro termométrico es la presión media $\bar{p}$ del gas. Supóngase que se ha medido el volumen fijo $V$ y el número de moles de gas (de modo que se conoce el número de moléculas del gas). La medida de $\bar{p}$ nos da entonces, en virtud de (4.91), el valor pertinente de $kT$ o $\beta$ del gas (y por ello también el de cualquier otro sistema con el que el termómetro de gas pueda estar en equilibrio térmico).

Los comentarios anteriores completan el estudio de la medición de $\beta$, parámetro de temperatura absoluta de importancia física. El resto de esta sección se ocupará únicamente de algunas definiciones convencionales de uso común. Si se desea escribir $\beta$ en la forma $\beta^{-1} = kT$ y asignar un valor numérico al mismo $T$, se debe escoger un valor particular para la constante $k$. La selección particular adoptada con este objeto por convenio internacional está motivada por el hecho de que experimentalmente es más fácil hacer una comparación entre dos temperaturas absolutas que medir directamente el valor de $\beta$ o $kT$. Por lo tanto, es más conveniente especificar un procedimiento para obtener valores numéricos de $T$ mediante comparaciones de temperaturas y dejar el valor numérico de $k$ para ser determinado de acuerdo con ello.

Para obtener la comparación de temperatura deseada, se escoge un sistema standard en un macroestado standard y se le asigna, por definición, un cierto valor de la temperatura absoluta $T$. Por convenio internacional se escoge como sistema standard el agua pura y como su estado standard aquel en el que las formas sólida, líquida y gaseosa del agua (es decir, hielo, agua líquida y vapor) están en equilibrio entre sí. (Este macroestado se denomina *punto triple* del agua). La razón de esta selección consiste en que sólo existe un valor definido de la presión y temperatura a la que pueden coexistir en equilibrio estas tres formas del agua; como puede con facilidad comprobarse experimentalmente, la temperatura de este sistema no se ve influida entonces por ningún cambio en las cantidades relativas de sólido, líquido y gas pre-

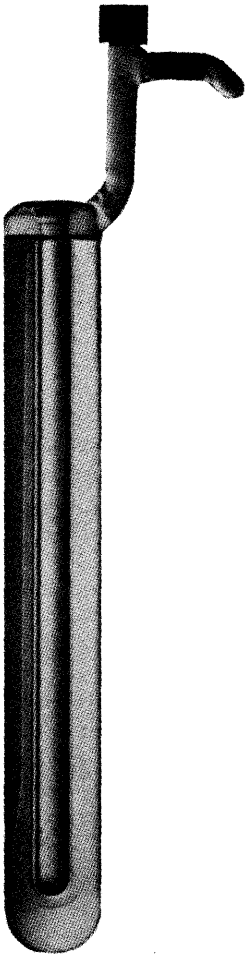


***Fig. 5.2*** Fotografía de un dispositivo típico para obtención del punto triple del agua utilizado por el National Bureau of Standards de Estados Unidos. (*Fotografía por cortesía del N. B. of S.*)

[1] La cantidad de gas en el bulbo del termómetro debe ser lo suficientemente pequeña para garantizar que el gas esté bastante diluido para considerarse ideal. Experimentalmente puede comprobarse esto verificando que, si se hiciera una determinación de temperatura absoluta con un termómetro que contiene una cantidad menor de gas, el resultado obtenido debería ser el mismo.

sentes en estas circunstancias. El punto triple proporciona por lo tanto, un patrón de temperatura fácilmente reproducible. Por convenio internacional, adoptado en 1954, se ha determinado asignar a la temperatura absoluta $T_t$ del agua en su punto triple el valor

$$\boxed{T_t \equiv 273{,}16 \text{ } exactamente} \tag{1}$$

Esta peculiar selección se basaba en el deseo de que la escala moderna de temperaturas absolutas así definida diese valores de $T$ que estuviesen lo más de acuerdo posible con los valores menos exactos obtenidos mediante un convenio más antiguo y complicado.

El valor numérico de la temperatura absoluta de *cualquier* sistema puede obtenerse entonces, comparándola con la temperatura $T_t$ del agua en su punto triple. Un valor numérico así determinado como resultado del valor particular seleccionado (1) se dice que está expresada en función de *grados Kelvin* o simplemente *grados K*, abreviadamente "°K". (Siempre que utilicemos la palabra *grado* sin ningún calificativo, debemos entender que queremos significar *grado Kelvin.*) El valor (1) que sirve para definir la *escala de temperatura de Kelvin* fija también el valor de $k$. En efecto, si se utiliza algún dispositivo (como el termómetro de gas) para medir el valor de $\beta$ o $kT$ en el punto triple del agua en donde $T = T_c$, el valor de $k$ está determinado inmediatamente. Como la magnitud $\beta^{-1} = kT$ representa una energía que puede medirse en ergs, la constante $k$ puede expresarse entonces en unidades de ergs/grado.

Veamos ahora cómo pueden utilizarse estos convenios para medir temperaturas absolutas con un termómetro de gas ideal a volumen constante. En virtud de la ecuación de estado (4.91), la presión del gas $\bar{p}$ medida en este termómetro, es directamente proporcional a la temperatura absoluta del gas. El termómetro, por tanto, permite mediciones simples de *razones* de temperaturas absolutas en función de razones de presiones. En efecto, supóngase que se pone en contacto térmico el termómetro con cierto sistema $A$; después que ha alcanzado el equilibrio, su presión media tendrá entonces un valor definido $\bar{p}_A$. Análogamente, supóngase que el termómetro se pone en contacto térmico con otro sistema $B$; después de alcanzar el equilibrio, su presión media tendrá entonces un valor definido $\bar{p}_B$ [2]. La ecuación de estado

[2] Suponemos que el termómetro de gas es suficientemente pequeño comparado con los sistemas $A$ y $B$, de modo que sus temperaturas absolutas no se ven afectadas apreciablemente al ser colocado en contacto con el termómetro.

(3.91) implica entonces que las temperaturas absolutas $T_A$ y $T_B$ de $A$ y $B$ están relacionadas por

$$\frac{T_A}{T_B} = \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_B}. \tag{2}$$

En particular, supóngase que el sistema $B$ es agua en su punto triple (de modo que $T_B = T_t$) y que la temperatura en equilibrio con este sistema indica una presión media $\bar{p}_t$. Empleando el convenio (1), la temperatura absoluta de $A$ tiene el valor específico:

$$T_A = 273{,}16 \frac{\bar{p}_A}{\bar{p}_t} \quad \text{grados Kelvin} \tag{3}$$

La temperatura absoluta de cualquier sistema puede así determinarse fácilmente midiendo la presión de un termómetro de gas a volumen constante. Este método particular de medir la temperatura absoluta es muy conveniente con tal que la temperatura no sea tan baja o tan alta que no resulte práctico el empleo del termómetro de gas.

Con la escala de temperaturas absolutas fijada mediante el convenio (1), se puede utilizar entonces la ecuación de estado de un gas ideal para determinar el valor numérico de la constante $k$ (o lo que es equivalente, de la constante $R \equiv N_a k$, en donde $N_a$ es el número de Avogadro). Tomando $\nu$ moles de cualquier gas ideal a la temperatura del punto triple $T_t = 273{,}16°$ K, sólo se necesita medir su volumen $V$ (en cm$^3$) y su presión media correspondiente $\bar{p}$ (en dinas/cm$^2$). Esta información permite entonces calcular $R$ mediante (4.93). Medidas cuidadosas de este tipo han dado para la constante de los gases $R$ el valor [3]

$$R = (8{,}31434 \pm 0{,}00035) \text{ joules mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \tag{4}$$

en donde 1 joule $\equiv 10^7$ ergs). Como el número de Avogadro posee el valor [4]

$$N_a = (6{,}02252 \pm 0{,}00009) \times 10^{23} \text{ moléculas mol}^{-1}. \tag{5}$$

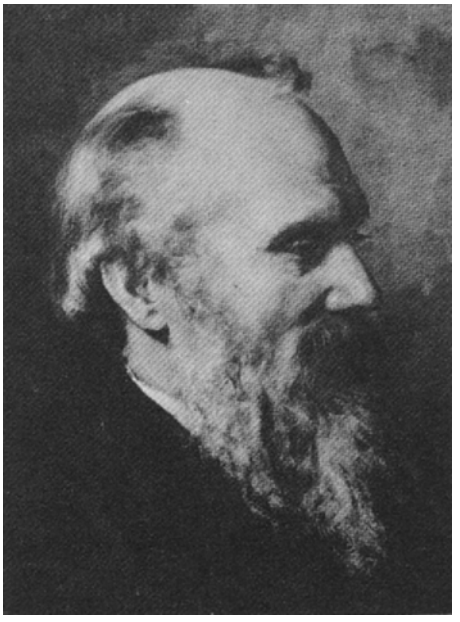


*Fig. 5.3* Lord Kelvin (1824-1907). William Thomson nació en Escocia y mostró desde niño una brillante inteligencia, tomando posesión a los 22 años de la Cátedra de Filosofía Natural de la Universidad de Glasgow, donde permaneció más de 50 años. Hizo importantes contribuciones al electromagnetismo y a la hidrodinámica. Utilizando razonamientos puramente macroscópicos formuló, junto con el físico alemán E. Clausius (1822-1888), el "segundo principio de la termodinámica" que sirvió para establecer la existencia de la función entropía y de sus principales propiedades. Su análisis le indujo también a introducir el concepto de temperatura absoluta. En reconocimiento a su labor recibió el título de par, tomando entonces el nombre de Lord Kelvin. La escala de temperaturas absolutas ha recibido el nombre de Kelvin en su honor. (*La fotografía, recibida por cortesía de la National Portrait Gallery de Londres, es de un retrato pintado por Elizabeht Thomson King en* 1886.)

---

[3] Expresado en calorías, el valor de $R$ es

$$R = (1{,}98717 \pm 0{,}00008) \text{ calorías mol}^{-1} \text{ grado}^{-1}$$

Todos los errores indicados corresponden a una desviación standard.

[4] Este valor está referido a la escala moderna *unificada* de pesos atómicos en la que se ha asignado al átomo $^{12}C$ un peso atómico 12 *exactamente*. Las mejores determinaciones experimentales del número de Avogadro están basadas en mediciones eléctricas de la carga eléctrica que se necesita para descomponer por electrólisis un número conocido de moles de un compuesto (por ej., agua), combinadas con las mediciones atómicas de la carga de un electrón.

en virtud de la definición $R \equiv N_a k$ de la constante de los gases resulta para $k$ el valor

$$k = (1{,}38054 \pm 0{,}00006) \times 10^{-16} \text{ erg grado}^{-1} \qquad (6)$$

Como dijimos anteriormente, $k$ se denomina *constante de Boltzmann* [5].

En la escala de temperaturas Kelvin una energía de 1 electrón-volt corresponde a una energía $kT$ en la que $T \approx 11\,600°$ K. La temperatura ambiente es aproximadamente 295° K que corresponde a una energía $kT \approx 1/40$ electrón-volt, que representa aproximadamente la energía cinética media de una molécula de gas a dicha temperatura ambiente.

Otra escala de temperatura utilizada con frecuencia es la temperatura Celsius (o centígrada) $\theta_C$ *definida* en función de la temperatura absoluta de Kelvin $T$ por la relación

$$\theta_C \equiv (T - 273{,}15) \qquad \text{grados Celsius} \qquad (7)$$

(abreviadamente "°C"). En esta escala, el agua a la presión atmosférica congela aproximadamente a 0° C y hierve aproximadamente a 100° C [6]

## 5.2 *Temperaturas absolutas altas y bajas*

Con objeto de adquirir alguna apreciación intuitiva de la escala de temperaturas absolutas, se relacionan en la Tabla 5.1 ciertas temperaturas representativas. En ella, el *punto de fusión* de una sustancia es la temperatura a la que coexisten en equilibrio las formas líquida y sólida de la sustancia (a la presión de 1 atm.). Por encima de esta temperatura la sustancia es líquida. El *punto de ebullición* de una sustancia es aquella temperatura a la que coexisten en equilibrio las formas líquida y gaseosa de la sustancia (a la presión de una atmósfera). Por encima de ella, la sustancia a esta presión, está en forma de gas. Es decir, en el punto de fusión, el agua pasa de hielo a agua líquida; en el punto de ebullición, pasa de agua líquida a vapor de agua, es decir, a gas.

Consideremos cualquier sistema macroscópico ordinario. Su temperatura absoluta $T$ es entonces positiva [7] y $kT$ tiene un va-

| | |
|---|---|
| Temperatura superficie sol | 5500° K |
| Punto ebullición tungsteno (W) | 5800° K |
| Punto fusión tungsteno | 3650° K |
| Punto ebullición oro (Au) | 3090° K |
| Punto fusión oro | 1340° K |
| Punto ebullición plomo (Pb) | 2020° K |
| Punto fusión plomo | 600° K |
| Punto ebullición agua ($H_2O$) | 373° K |
| Punto fusión agua | 273° K |
| Temperatura cuerpo humano | 310° K |
| Temperatura ambiente (aprox) | 295° K |
| Punto ebullición nitrógeno ($N_2$) | 77° K |
| Punto fusión nitrógeno | 63° K |
| Punto ebullición hidrógeno ($H_2$) | 20,3° K |
| Punto fusión nidrógeno | 13,8° K |
| Punto ebullición helio (He) | 4,2° K |

***Tabla 5.1*** Algunas temperaturas representativas.

[5] Los valores numéricos de todas estas constantes físicas son los dados por E. R. Cohen y J. W. M. DuMond, *Rev. Mod. Phys* **37**, 590 (1965). Véase también la tabla de constantes numéricas al final de este libro.

[6] La temperatura Fahrenheit $\theta_F$, todavía utilizada en la vida ordinaria en los países anglosajones, se define en función de $\theta_C$ como

$$\theta_F \equiv 32 + 1{,}8\ \theta_C \text{ grados Fahrenheit}$$

[7] El caso especial de un sistema de spines con energía tan alta que su temperatura absoluta sea negativa se estudió en el Prob. 4.29.

lor del orden de la energía media (por encima de su estado fundamental $E_0$) por grado de libertad del sistema; es decir, de acuerdo con (4.30),

$$kT \sim \frac{\bar{E} - E_0}{f} \tag{8}$$

Como cada sistema tiene la energía más baja posible (la de su estado fundamental) $E_0$, se deduce que la temperatura absoluta tiene un valor mínimo posible $T = 0$ que el sistema alcanza cuando su energía se aproxima a la de su estado fundamental. Cuando la energía del sistema aumenta por encima de $E_0$, su temperatura absoluta también aumenta. No existe límite superior que restrinja las temperaturas elevadas; esto se corresponde con el hecho de que no existe límite superior en el valor posible de la energía cinética de las partículas en cualquier sistema ordinario. Por ejemplo, pueden presentarse temperaturas del orden de $10^7$ °K en las estrellas o en las explosiones de fusión nuclear en la Tierra.

Los comentarios anteriores son consecuencia de la definición de la temperatura absoluta.

$$\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \tag{9}$$

y del comportamiento del $\ln \Omega$ como función de $E$, según se ilustraba en la Fig. 4.5. Examinemos con más detalle el caso límite en que $E \to E_0$, es decir, cuando la energía del sistema tiende a su valor más bajo posible del estado fundamental. El número $\Omega(E)$ de estados accesibles al sistema en un intervalo pequeño de energías cualquiera entre $E$ y $E + \delta E$ tiende entonces a un valor $\Omega_0$ que es muy pequeño. En efecto, como ya se apuntó en la Sección 3.1, un sistema tiene sólo un estado cuántico (o a lo sumo, un número relativamente pequeño de dichos estados) correspondiente a su energía más baja posible. Incluso en el caso de que el número de estados del sistema en el intervalo de energías $\delta E$ próximo a $E_0$ fuese del orden de $f$, el $\ln \Omega_0$ sería únicamente del orden de $\ln f$; seguiría siendo totalmente despreciable comparado con su valor a energías mayores que es del orden de $f$ de acuerdo con (3.41). La entropía $S = k \ln \Omega$ del sistema en las proximidades de su energía del estado fundamental $E_0$ es, pues, extraordinariamente pequeña comparada con su valor a energías mayores. Por ello, llegamos a la siguiente conclusión: cuando la energía de un sistema disminuye hacia su valor numérico más bajo posible, la entropía del sistema tiende a ser despreciablemente pequeña; o sea, en símbolos

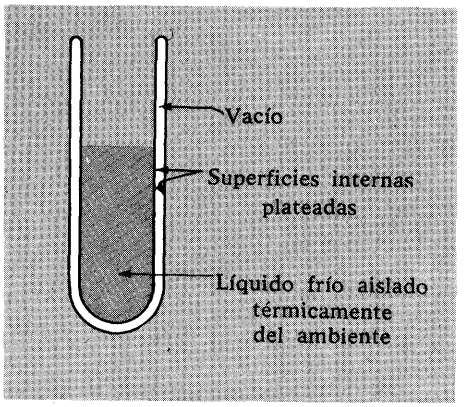



*Fig. 5.4* Un *vaso dewar* del tipo empleado para trabajar a bajas temperaturas. Este vaso dewar [denominado así por Sir James Dewar (1842-1923) que fue el primero en licuar hidrógeno en 1898] es semejante a los termos que se utilizan para conservar calientes los alimentos. Puede hacerse de vidrio o metálico (por ej., acero inoxidable) y sirve para mantener térmicamente aislado del medio exterior a un líquido colocado en su interior. El aislamiento térmico se consigue por el espacio en el que se ha hecho el vacío entre las dos paredes. En el caso de un dewar hecho de vidrio es aconsejable depositar sobre él una capa reflectora de plata para disminuir a un mínimo el flujo de calor que penetra en forma de radiación.

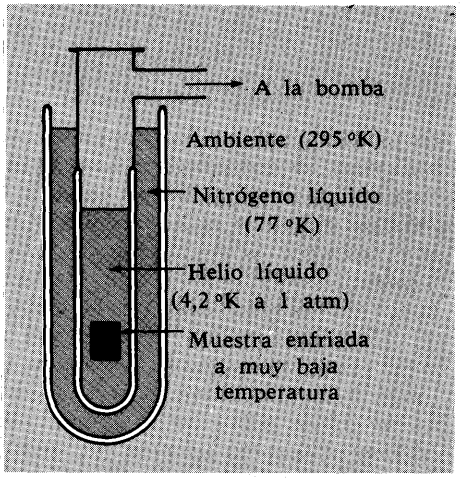



*Fig. 5.5* Doble-dewar típico empleado normalmente para trabajar en las proximidades de 1 °K. El dewar lleno de helio líquido se sumerge en otro dewar lleno de nitrógeno líquido con objeto de reducir al mínimo el flujo térmico que llegue al helio líquido.

cuando $E \to E_0$ $\qquad S \to 0$ (10)

El número de estados aumenta muy rápidamente cuando la energía del sistema aumenta por encima de su estado fundamental; según (4.29), resulta aproximadamente.

$$\beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \sim \frac{f}{E - E_0}$$

Cuando la energía $E$ disminuye hasta su valor menor posible $E_0$, $\beta$ se hace extraordinariamente grande y $T \propto \beta^{-1} \to 0$. La relación límite (10), válida para cualquier sistema, puede escribirse igualmente bien en la forma

$$\boxed{\text{cuando } T \to 0 \qquad S \to 0} \tag{11}$$

La expresión (11) se denomina *tercer principio de la termodinámica.* Al trabajar a temperaturas cercanas a $T \approx 0$ (cerca del *cero absoluto,* según la terminología común) se debe, sin embargo, tener cuidado de que el sistema considerado esté realmente en equilibrio; esto es particularmente cierto, puesto que la velocidad con que se alcance el equilibrio, puede resultar muy lenta a dichas temperaturas bajas. Además, se debe tener un conocimiento suficiente sobre el sistema para interpretar la propiedad límite (11) adecuadamente, es decir, para saber cuán pequeña debe ser en la práctica la temperatura para justificar la aplicación de (11). La nota siguiente proporciona un ejemplo específico.

**Nota sobre la entropía del spin nuclear**

Los momentos magnéticos nucleares son tan extraordinariamente pequeños que sería necesario (en ausencia de grandes campos magnéticos externos) llegar a temperaturas menores que $10^{-6}$ °K antes que la interacción mutua entre estos núcleos condujese a orientaciones no aleatorios de sus spines[8]. Incluso a una temperatura $T$ tan baja como $10^{-3}$ °K, los spines nucleares estarían orientados al azar de la misma manera que a otra temperatura mayor cualquiera. De acuerdo con (11), la entropía $S_0$ asociada con todos los grados de libertad en que *no* intervienen los spines nucleares debería ciertamente hacerse despreciablemente pequeña a la temperatura $T_0$; la entropía *total,* sin embargo, debería tener entonces todavía el gran valor $S_0 = k \ln \Omega_s$ asociado con el número total $\Omega_s$ de estados correspondientes a las orientaciones posibles de los spines nucleares. Se obtendría así, en lugar de (11), el enunciado

$$\boxed{\text{cuando } T \to 0_+ \qquad S \to S_0} \tag{12}$$

Aquí $T \to 0_+$ designa una temperatura límite (como $T_0 = 10^{-3}$ °K) que es muy pequeña, pero todavía suficientemente elevada, de modo que los

[8] Véase el Prob. 5.2.

spines permanecen orientados al azar. El enunciado (12) es sin embargo, de gran utilidad, porque $S_0$ es una constante definida que depende únicamente de los tipos de núcleos atómicos contenidos en el sistema, pero que es completamente independiente de cualquier detalle en que intervengan los niveles energéticos del sistema. En resumen, $S_0$ es una constante totalmente independiente de la estructura del sistema, es decir, independiente de la ordenación espacial de los átomos, de la naturaleza de su combinación química o de la interacción entre ellos. Por ejemplo, consideremos un sistema $A$ compuesto de un mol de plomo metálico (Pb) y un mol de azufre (S); consideremos también otro sistema $A'$ compuesto por un mol del sulfuro de plomo (PbS). Las propiedades de estos dos sistemas son muy diferentes, pero se componen del mismo número y clase de átomos. En el límite de $T \to 0+$, las entropías de ambos sistemas deberán ser por tanto, iguales.

El estudio de un sistema a temperaturas absolutas bajas es con frecuencia de gran interés, precisamente porque su entropía es entonces muy pequeña. En correspondencia, el sistema se encuentra distribuido únicamente entre un número relativamente pequeño de estados. El sistema manifiesta, por consiguiente, un grado de orden mucho mayor (o un grado de aleatoriedad mucho menor) que en el caso de temperaturas mayores. Por este elevado grado de orden, muchas sustancias presentan a temperaturas muy bajas propiedades notables. Los siguientes ejemplos son algunos de los más sorprendentes: Los spines electrónicos de algunos materiales pueden llegar a estar orientados casi perfectamente en la misma dirección, de modo que estos materiales resultan ser imanes permanentes. Los electrones de conducción en muchos metales, como el plomo o el estaño, pueden moverse sin ningún vestigio de rozamiento si dicho metal se enfría por debajo de una temperatura bien definida (7,2 °K en el caso del Pb); dicho metal presenta entonces una carencia total de resistencia eléctrica al paso de la corriente y se denomina *superconductor*. Análogamente, el helio líquido (que a la presión atmosférica permanece líquido incluso cuando $T \to 0$) presenta por debajo de una temperatura de 2,18 °K un flujo completamente sin rozamiento y una misteriosa habilidad para pasar con gran facilidad a través de agujeros de tamaño inferior a $10^{-6}$ cm; el líquido se dice entonces que es un *superfluido*. La zona de temperaturas muy bajas posee así una gran cantidad de fenómenos interesantes. Como cualquier sistema cerca de $T = 0$ se encuentra en estados muy próximos a su estado fundamental, la mecánica cuántica es esencial para la comprensión de sus propiedades. Realmente, el grado de aleatoriedad a estas temperaturas tan bajas es tan pequeño que pueden obser-

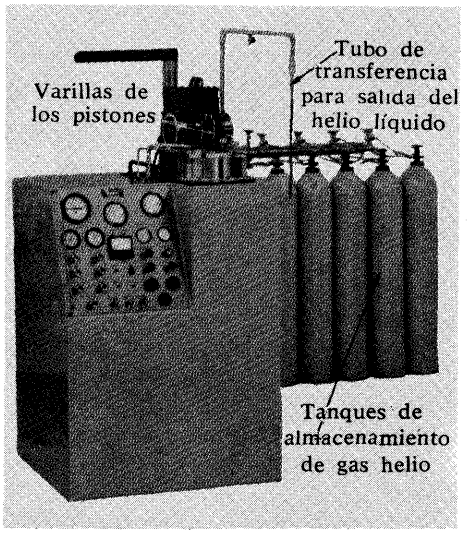



*Fig. 5.6* Fotografía de un licuefactor comercial para la producción de helio líquido a partir de helio gaseoso a la temperatura ambiente. Con el equipo accesorio preciso, compuesto por un compresor y un recipiente para el gas, dicho licuefactor puede producir varios litros de helio líquido por hora. El enfriamiento inicial del gas se obtiene haciendo que el gas térmicamente aislado realice trabajo mecánico sobre ciertos pistones (las varillas de los pistones pueden verse en la parte superior de la máquina); en el proceso, la energía media y, por tanto, la temperatura absoluta del gas se reduce en correspondencia. El helio fue licuado por primera vez por el físico holandés Kamerlingh Onnes en 1908. (*Fotografía por cortesía de Arthur D. Little, Inc.*)

varse a escala *macro*scópica efectos cuánticos discretos. Los comentarios precedentes bastarán para indicar por qué la *física de las bajas temperaturas* es un campo muy activo de investigación actual.

La siguiente cuestión interesante surge espontáneamente: En la práctica, ¿hasta dónde puede acercarse un sistema macroscópico a su estado fundamental? es decir, ¿cuál es la temperatura absoluta más baja a que puede enfriarse? Con técnicas modernas pueden obtenerse fácilmente temperaturas inferiores a 1 °K sumergiendo el sistema a investigar en un baño formado por helio líquido. El punto de ebullición de este líquido puede reducirse a 1 °K reduciendo la presión del vapor que está encima del líquido, con una bomba adecuada [9]. El mismo método aplicado al $^3$He líquido puro (compuesto totalmente por el isótopo raro $^3$He en lugar del isótopo abundante $^4$He), permite alcanzar temperaturas inferiores a 0,3 °K sin excesiva dificultad. Con un esfuerzo apreciablemente mayor es posible trabajar a temperaturas absolutas hasta de 0,01 °K o incluso 0,001 °K utilizando métodos en los que se realiza trabajo magnético sobre un sistema de spines térmicamente aislado. Por este procedimiento se han podido alcanzar temperaturas tan bajas como $10^{-6}$ °K.

### 5.3 *Trabajo, energía interna y calor*

Los conceptos de calor y trabajo se introdujeron en la Sección 3.7. El estudio se resumió allí mediante la relación básica (3.53)

$$\Delta \bar{E} = W + Q \tag{13}$$

que conecta el aumento de la energía media $\bar{E}$ con el trabajo macroscópico $W$ realizado sobre el sistema y con el calor $Q$ absorbido por el mismo. Esta relación proporciona la base para la medida macroscópica de todas las magnitudes que aparecen en ella. Realmente, se sugiere el siguiente método: El trabajo macroscópico es una magnitud familiar desde el punto de vista de la mecánica. Se mide fácilmente, puesto que en esencia consiste en el producto de cierta fuerza macroscópica por un desplazamiento determinado. Aislando térmicamente el sistema, se puede garan-

[9] El principio del método deberá ser familiar a los excursionistas lo bastante ambiciosos como para cocinar en expediciones montañeras. El punto de ebullición del agua en la cima de una montaña es más bajo que en el nivel del mar, debido a la presión atmosférica reducida.

tizar que $Q = 0$ en (13); la medición de la energía media $\bar{E}$ del sistema puede, reducirse, pues, a la medida del trabajo. Cuando el sistema no está aislado térmicamente, el calor $Q$ absorbido por el mismo puede determinarse por (13) si se hace uso de la información previamente obtenida sobre su energía media $\bar{E}$ y se mide cualquier trabajo $W$ que pueda realizarse sobre él.

Esbozado el procedimiento general, consideraremos la medición de las diversas magnitudes con mayor detalle y pondremos algunos ejemplos específicos.

**Trabajo**

De acuerdo con su definición (3.51) el trabajo macroscópico realizado sobre el sistema viene dado por el aumento de la energía media del sistema cuando este último se encuentra térmicamente aislado (o *adiabáticamente aislado*), y se cambia algún parámetro externo. Este aumento de la energía media puede calcularse entonces a partir de nociones anteriores de mecánica; es decir, puede reducirse finalmente al producto de una fuerza multiplicada por el desplazamiento a través del cual actúa. Estrictamente hablando, el cálculo de la variación de la energía media exige el cálculo del valor medio de este producto para los sistemas de un conjunto estadístico. Al tratar con un sistema macroscópico, sin embargo, la fuerza y el desplazamiento son magnitudes macroscópicas que casi siempre son iguales a sus valores medios, puesto que presentan fluctuaciones de magnitud despreciable. En la práctica, una medición sobre un solo sistema es, por tanto, suficiente para la determinación de la variación de la energía media y el trabajo correspondiente.

Los ejemplos siguientes ilustrarán algunos procedimientos comunes utilizados para medir el trabajo.

**Ejemplo (i) Trabajo mecánico**

La Fig. 5.7 muestra un sistema $A$ formado por un recipiente lleno de agua, un termómetro y una rueda de paletas. Este sistema puede interaccionar con el sistema más sencillo $A'$ compuesto por un peso y la tierra que ejerce una fuerza gravitatoria conocida $w$ sobre este peso. Los dos sistemas interaccionan, puesto que el peso al caer hace que la rueda gire y agite el agua. Esta interacción es adiabática, ya que la única conexión entre los sistemas es la cuerda, que sólo transmite una cantidad despreciable de calor. El parámetro externo que describe el sistema $A'$ es la distancia $s$ del peso por debajo del nivel de la polea. Si el peso desciende una distancia $\Delta s$ sin variación de velocidad, la energía media del sistema $A'$ se reduce en una cantidad $w\Delta s$, que es la disminución de la energía potencial del peso (que resulta del trabajo realizado sobre él

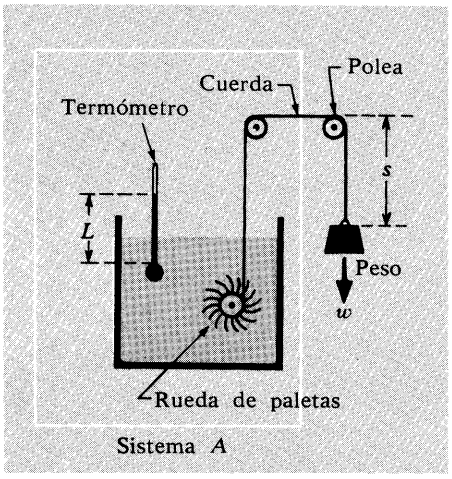



*Fig. 5.7* Sistema $A$ compuesto por un recipiente lleno de agua, un termómetro y una rueda de paletas. Puede realizarse trabajo sobre este sistema haciendo caer un peso.

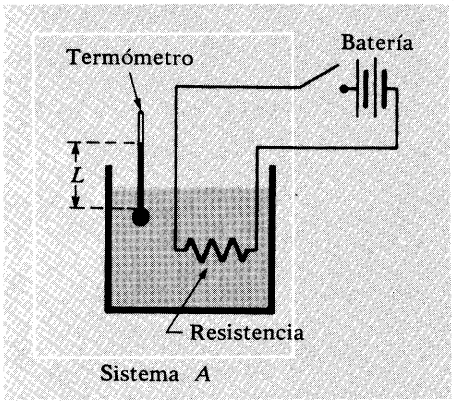



*Fig. 5.8* Sistema $A$ compuesto por un recipiente lleno de agua, un termómetro y una resistencia eléctrica. Puede realizarse trabajo sobre este sistema mediante una batería.

por la gravedad)[10]. Como el sistema combinado formado por $A$ y $A'$ está aislado, la energía media del sistema $A$ debe aumentar entonces en el proceso en una cantidad $w\Delta s$; es decir, el peso que cae $A'$, realiza un trabajo $w\Delta s$ sobre el sistema aislado adiabáticamente, $A$. La medición del trabajo realizado sobre $A$ se reduce así a la medición de la distancia $\Delta s$.

**Ejemplo (ii) Trabajo eléctrico**

Con medios eléctricos es posible realizar trabajo de modo más conveniente y medirlo a su vez con más exactitud[11]. La Fig. 5.8 muestra un dispositivo de este tipo, completamente análogo al de la Fig. 5.7. Aquí el sistema $A$ se compone de un recipiente lleno de agua, un termómetro y una resistencia eléctrica. A la resistencia puede conectarse una batería de fem conocida $V$ mediante unos conductores lo suficientemente finos para mantener el sistema $A$ térmicamente aislado de la batería. La carga $q$ que puede proporcionar la batería es su parámetro externo. Cuando la batería suministra una carga $\Delta q$ que pasa a través de la resistencia, el trabajo realizado por la batería sobre $A$ en este proceso es simplemente $V\Delta q$. Esta carga $\Delta q$ puede medirse fácilmente determinando el tiempo $\Delta t$ durante el que pasa una corriente $i$ conocida por la batería; en este caso, $\Delta q = i\Delta t$. La resistencia juega aquí un papel completamente análogo a la rueda de paletas del ejemplo anterior, de modo que ambos son simplemente aparatos adecuados sobre los que puede realizarse el trabajo.

Es siempre particularmente sencillo estudiar un proceso *cuasi-estático,* es decir, un proceso que se lleva a cabo con suficiente lentitud para que el sistema en consideración esté en todo momento tan cerca del equilibrio como se desee. Consideremos así el caso importante de un fluido (es decir, de una sustancia gaseosa o líquida) y deduzcamos una expresión para el trabajo realizado sobre este fluido en un proceso cuasi-estático. Como el fluido está esencialmente siempre en equilibrio, las faltas de uniformidad, de densidad y otras complicaciones que se presentan en situaciones con cambios rápidos están ausentes; en este caso, el fluido está caracterizado siempre por una presión media bien definida, $\bar{p}$, uniforme a través del fluido. Para mayor sencillez, imaginemos que el fluido está contenido en un cilindro cerrado por un pistón de área $\mathcal{A}$, como se indica en la Fig. 5.9. El parámetro externo de este sistema es la distancia $s$ del pistón de la pared izquierda o, lo que es equivalente, el volumen $V = \mathcal{A}s$ del fluido. Como la presión se define como la fuerza por unidad de área, la

[10] El peso desciende normalmente con velocidad constante, puesto que alcanza muy rápidamente su velocidad límite. Si la velocidad del peso estuviese cambiando, la variación de la energía media de $A'$ vendría dada por la variación de la suma de las energías cinética y potencial del peso.

[11] El trabajo es realmente mecánico al final, pero intervienen en él fuerzas eléctricas.

fuerza media ejercida sobre el pistón por el fluido es $\bar{p}\mathcal{A}$ hacia la derecha; en correspondencia, la fuerza media ejercida por el pistón sobre el fluido es $\bar{p}\mathcal{A}$ hacia la izquierda. Supóngase ahora que se mueve el pistón muy lentamente hacia la derecha en una cantidad $ds$ (de modo que el volumen del fluido varía en $dV = \mathcal{A}\, ds$). El trabajo realizado sobre el fluido viene dado entonces simplemente por

$$đW = (-\bar{p}\mathcal{A})\, ds = -\bar{p}(\mathcal{A}\, ds)$$

o bien

$$\boxed{đW = -\bar{p}\, dV} \qquad (14)$$

en donde el signo menos es debido a que el desplazamiento $ds$ y la fuerza $\bar{p}\mathcal{A}$ que actúa sobre el gas tienen sentidos opuestos [12].

Si el volumen del fluido se varía cuasiestáticamente desde cierto volumen inicial $V_i$ a cierto volumen final $V_f$, su presión $\bar{p}$ en cualquier etapa de este proceso será una función de su volumen y temperatura. El trabajo total $W$ realizado sobre el fluido en el proceso se obtiene entonces simplemente sumando todos los trabajos infinitesimales (14); así pues,

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} \bar{p}\, dV = \int_{V_f}^{V_i} \bar{p}\, dV \qquad (15)$$

El trabajo realizado *sobre* el fluido es positivo si $V_f < V_i$ y negativo si $V_f > V_i$. En virtud de (15), su valor es igual al área sombreada que está bajo la curva de la Fig. 5.10.

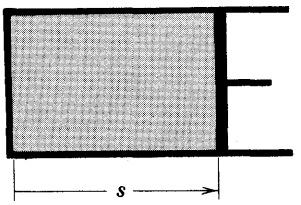



*Fig. 5.9* Fluido contenido en un cilindro cerrado por un pistón móvil de área $\mathcal{A}$. La distancia a que está el pistón de la pared de la izquierda se designa por $s$.

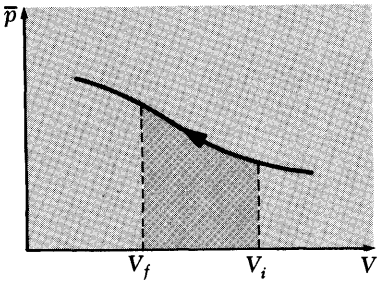



*Fig. 5.10* Variación de la presión media $\bar{p}$ con el volumen $V$ de un sistema particular. El área sombreada bajo la curva representa el trabajo realizado sobre el sistema cuando su volumen se cambia cuasiestáticamente de $V_i$ a $V_f$.

**Energía interna**

Volvamos ahora a la determinación de la *energía interna* $E$ de un sistema macroscópico (es decir, la energía total de todas sus partículas en un sistema de referencia en el que el centro de masas del sistema está en reposo)[13].

Recordemos que, según la mecánica, la energía de un sistema (en particular, su energía potencial) es siempre indefinida debido a una constante aditiva arbitraria. Lo mismo ocurre naturalmente con la energía interna media $\bar{E}$ de un sistema macroscó-

[12] Puede demostrarse fácilmente que la relación (14) es válida con toda generalidad para un fluido encerrado en un recipiente de volumen $V$ y de forma *arbitraria*. Véase, por ejemplo, F. Reif (*Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, p. 77 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965).

[13] La energía interna es, naturalmente, la energía total en el caso normal en que el sistema como un todo está en reposo en el laboratorio. Si el sistema completo se estuviese moviendo, su energía total diferiría de su energía interna simplemente en la energía cinética asociada con su centro de masas.

pico. El valor de $\bar{E}$ del sistema en un macroestado dado sólo tiene significado cuando se mide respecto a su valor en un macroestado standard del mismo. Por ello, sólo tienen interés físico las *diferencias* de la energía media, que pueden medirse siempre mediante la realización de trabajo si se mantiene adiabáticamente aislado dicho sistema. El ejemplo siguiente ilustrará este procedimiento.

**Ejemplo (iii) Medida eléctrica de la energía interna**

Consideremos el sistema $A$ de la Fig. 5.8. Puede especificarse su macroestado por medio de un solo parámetro macroscópico, su temperatura, puesto que todos los demás parámetros macroscópicos (como su presión) se mantienen constantes. Esta temperatura *no* necesita ser la temperatura absoluta del sistema; ciertamente, supondremos que es la longitud $L$ de la columna de líquido de un termómetro arbitrario en contacto térmico con el líquido. Llamaremos $\bar{E}$ a la energía interna media del sistema cuando está en equilibrio en un macroestado caracterizado por una lectura de temperatura $L$. Llamaremos $\bar{E}_a$ a la energía interna media del sistema cuando está en equilibrio en un macroestado standard $a$ caracterizado por la lectura particular de temperatura $L_a$. (El valor de $\bar{E}_a$ puede suponerse igual a cero, sin pérdida de generalidad.) La cuestión de interés es ahora la siguiente: ¿Cuál es el valor de la energía interna media $\bar{E} - \bar{E}_a$ del sistema, medida respecto a su macroestado standard $a$, cuando dicho sistema está en otro macroestado cualquiera caracterizado por una temperatura $L$?

Para responder a esta pregunta, mantengamos aislado térmicamente el sistema $A$, como en la Fig. 5.8. Partiendo del sistema en un macroestado $a$, realicemos sobre él cierta cantidad de trabajo $W = V\Delta q$ haciendo pasar una cantidad medida de carga total $\Delta q$ a través de la resistencia. Dejemos entonces que el sistema alcance el equilibrio y midamos su parámetro de temperatura $L$. En virtud de la relación (13) con $Q = 0$ la energía media $\bar{E}$ del sistema en su nuevo macroestado viene dada entonces por:

$$\bar{E} - \bar{E}_a = W = V\Delta q$$

Hemos encontrado así el valor de $\bar{E}$ correspondiente a la temperatura particular $L$.

Podemos proceder ahora a repetir este tipo de experimento muchas veces, realizando cada vez una cantidad diferente de trabajo sobre el sistema. Podemos análogamente obtener información sobre los macroestados que tengan una energía media $\bar{E}$ menor que $\bar{E}_a$; sólo se necesita partir de dicho macroestado caracterizado por una temperatura $L$ y medir la cantidad de trabajo necesario para llevar el sistema a su maçroestado standard de temperatura $L_a$. Como resultado de esta serie de experimentos, obtenemos un conjunto de valores de $\bar{E}$ correspondientes a diversos valores del parámetro de temperatura $L$. Esta información puede presentarse en forma de gráfico del tipo indicado en la Fig. 5.11. Nuestra misión se ha cumplido entonces. Verdaderamente, si el sistema está en equilibrio en un macroestado especificado por una temperatura $L$, su energía interna media (respecto al macroestado standard $a$) puede obtenerse ahora inmediatamente a partir del gráfico.

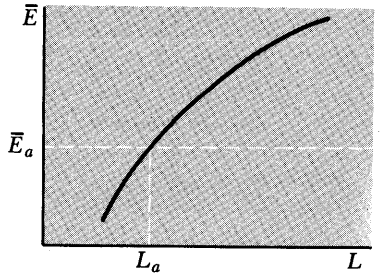



***Fig. 5.11*** Gráfico que muestra esquemáticamente cómo la energía media interna $\bar{E}$ del sistema $A$ de la Fig. 5.8 depende de la lectura $L$ del termómetro.

## Calor

La medición del calor (comúnmente llamado calorimetría) es, en virtud de (13) reducible en último término a la medición de un trabajo. El calor $Q$ absorbido por un sistema puede medirse así de dos maneras ligeramente diferentes: midiéndolo directamente en función del trabajo o comparándolo con la variación conocida de energía interna de algún otro sistema que cede el calor $Q$. Los dos métodos se ilustran con los siguientes ejemplos:

**Ejemplo (iv) Medida directa del calor en función del trabajo**

La Fig. 5.12 muestra un sistema $B$ en contacto térmico con el sistema $A$ de la Fig. 5.8. $B$ puede ser en este caso un sistema macroscópico cualquiera, como un bloque de cobre o un recipiente lleno de agua. Se supone que los parámetros externos de $B$ están fijos de modo que no pueden realizar trabajo. De aquí que sólo pueda interaccionar con $A$ absorbiendo de éste cierta cantidad de calor $Q_B$. Supóngase que partimos de cierto macroestado inicial $a$ en el que el sistema completo $A + B$ está en equilibrio y cuya lectura termométrica es $L_a$. Una vez la batería haya realizado cierta cantidad de trabajo $W$, el sistema total alcanza una situación final de equilibrio $b$, cuya lectura termométrica es $L_b$. ¿Cuál es la cantidad de calor $Q_B$ absorbido por $B$ en este proceso?

El sistema combinado $A + B$ está térmicamente aislado. Por tanto, como se deduce de (13) el trabajo $W$ realizado sobre el sistema sólo sirve para aumentar su energía interna, es decir,

$$W = \Delta\bar{E}_A + \Delta\bar{E}_B \qquad (16)$$

en donde $\Delta\bar{E}_A$ y $\Delta\bar{E}_B$ representan respectivamente los aumentos de energía media de $A$ y de $B$. Pero como no se ha realizado trabajo directamente sobre el propio sistema $B$, al aplicar (13) a $B$ se deduce que

$$\Delta\bar{E}_B = Q_B \qquad (17)$$

es decir, la energía media de $B$ aumenta simplemente en virtud del calor que absorbe de $A$. Por consiguiente, de (16) y (17) resulta

$$Q_B = W - \Delta\bar{E}_A \qquad (18)$$

El trabajo $W$ realizado por la batería puede medirse directamente. En la práctica, el sistema auxiliar $A$ que contiene la resistencia y el termómetro es pequeño normalmente comparado con el sistema $B$ de interés. En este caso la variación de energía de $A$ es despreciable (en el sentido de que $\Delta E_A \ll W$ o $\Delta\bar{E}_A \ll Q_B$) y (18) da sencillamente $Q_B = W$. En un caso más general, se puede hacer uso de medidas precisas realizadas sobre el sistema $A$ aislado para hallar a partir del gráfico de la Fig. 5.11 la variación de energía media $\Delta\bar{E}_A$ correspondiente al cambio de temperatura de $L_a$ a $L_b$. La relación (18) da entonces el calor absorbido por $B$.

Obsérvese que una serie de mediciones del tipo que acabamos de describir nos permite determinar la energía media $\bar{E}_B$ de $B$ en función de sus parámetros macroscópicos.

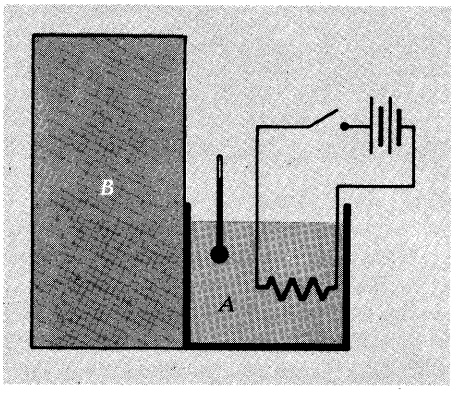



*Fig. 5.12* Medición directa del calor $Q_B$ absorbido por el sistema $B$, en función del trabajo. En la práctica, el sistema auxiliar $A$, que contiene la resistencia y el termómetro, es normalmente mucho menor que el sistema $B$ en el que se realizan las medidas.

**Ejemplo (v) Medidas del calor por comparación**

Es posible también medir el calor $Q_C$ absorbido por cualquier sistema $C$, comparando dicho calor $Q_C$ con el calor emitido por otro sistema, como el $B$, cuya energía interna es conocida ya en función de su temperatura. Por ejemplo, el sistema $C$ podría ser un bloque de cobre y el $B$ (estudiado en el ejemplo anterior) un recipiente lleno de agua con un termó-

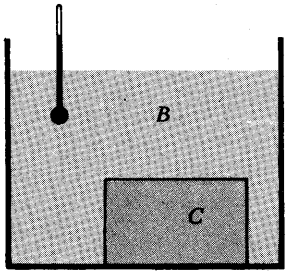



***Fig. 5.13*** El calor absorbido por un bloque de cobre $C$ se mide comparándolo con el calor cedido por un sistema conocido $B$ compuesto por un recipiente lleno de agua y un termómetro.

metro. Supongamos ahora que se ponen $B$ y $C$ en contacto simplemente, sumergiendo por ejemplo el bloque de cobre en el agua. El sistema completo $B + C$ se supone que está aislado térmicamente y que todos sus parámetros externos permanecen invariables. La conservación de la energía aplicada a la interacción térmica entre $B$ y $C$ exige entonces que

$$Q_C + Q_B = 0 \qquad (19)$$

en donde $Q_C$ es el calor absorbido por $C$, y $Q_B$ el absorbido por $B$. Sin embargo, se puede leer el termómetro en la situación inicial de equilibrio de $B$ (antes de poner en contacto $B$ con $C$) y también podemos leerlo en la situación final cuando $B$ y $C$ están en equilibrio entre sí. De aquí que conozcamos la variación de energía media $\Delta\bar{E}_B$ de $B$ en este proceso y, por ello, el calor $Q_B = \Delta\bar{E}_B$ que ha absorbido; (19) nos da inmediatamente el calor $Q_C$ absorbido por $C$.

Para terminar, es conveniente resaltar que el estudio completo de esta sección se basó meramente en la conservación de la energía y en la ecuación (13) que define el concepto de calor y trabajo. Los métodos experimentales específicos que hemos aclarado con diversos ejemplos podrían quizás resumirse mejor por la siguiente analogía debida a H. B. Callen [14]:

> Cierta persona posee un pequeño estanque alimentado por un canal con salida por otro. El estanque recibe agua de lluvia ocasionalmente y pierde agua por evaporación, que podemos considerar como "lluvia negativa". En la analogía queremos indicar que el estanque es nuestro sistema, el agua que contiene es la energía interna, el agua transferida por los canales es el trabajo y la debida a la lluvia es el calor.
>
> Obsérvese que no hay ningún procedimiento que nos permita mediante un examen del estanque indicar en un instante cualquiera qué cantidad de agua dentro de él procedía del canal y cuánta procedía de la lluvia. El término lluvia se refiere únicamente a un método para transferir el agua.
>
> Supongamos ahora que el propietario desea medir la cantidad de agua en el estanque. Puede comprar medidores de flujo para intercalarlos en los canales y con ellos puede medir la cantidad de agua que entra y sale del estanque. Pero no puede adquirir un medidor de lluvia. Sin embargo, se le ocurre cubrir el estanque con una lona encerada, lo que constituye una pared impermeable a la lluvia (*pared adiabática*). A continuación, introduce un palo vertical en el estanque, cubre éste con la lona y coloca los medidores de flujo en los canales. Interrumpiendo mediante una compuerta la circulación en un canal y luego en el otro, el propietario puede variar el nivel del estanque a voluntad y consultando los medidores de flujo puede calibrar el nivel con las lecturas del palo vertical, respecto al contenido de agua ($E$).

[14] H B. Callen. *Thermodynamics,* págs. 19-20 (John Wiley and Sons, Inc, New York, 1960). El texto se cita con permiso del editor.

Así pues, llevando a cabo procesos sobre el sistema encerrado en una pared adiabática, es capaz de medir el contenido total de agua en una situación cualquiera de su estanque.

Nuestro solícito propietario quita ahora la lona para permitir que entre y salga agua del estanque por los canales o mediante lluvia. Si se le pregunta entonces que determine la cantidad de agua de lluvia que ha caído en su estanque en un día determinado procederá de un modo muy simple: leerá la diferencia en el contenido de agua mediante el palo vertical y de este valor deducirá el flujo total de corriente de agua, registrado por los medidores de flujo. La diferencia es una medida cuantitativa de la lluvia.

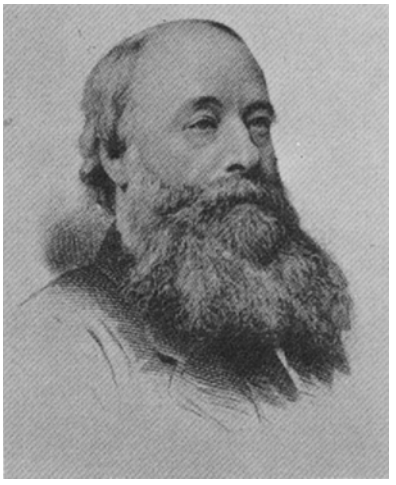


*Fig. 5.14* James Prescott Joule (1818-1889). Hijo de un cervecero inglés en cuyo negocio le sucedió, Joule emprendió una investigación sistemática para medir el calor directamente en función del trabajo. En sus experimentos empleó ruedas de paletas y resistencias eléctricas para realizar el trabajo de la manera explicada en los ejemplos (i) e (ii). Sus cuidadosas y precisas medidas, publicadas primeramente en 1843 y que se extendieron durante un período de 25 años, sirvieron para establecer concluyentemente que el calor es una forma de la energía y que el principio de la conservación de la energía es válido con toda generalidad. La unidad de energía, el *joule*, recibió este nombre en honor de Joule. (*Según G. Holton y D. Roller, "Foundations of Modern Physical Science," Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Cambridge, Mass.*, 1958. *Con permiso de los editores.*)

## 5.4 *Capacidad térmica*

Consideremos un sistema macroscópico cuyo macroestado pueda especificarse por su temperatura absoluta $T$ o por alguna otra serie de parámetros macroscópicos que designaremos colectivamente por $y$. Por ejemplo, $y$ puede ser el volumen o la presión media del sistema. Supóngase que, empezando con el sistema a temperatura $T$, se añade al sistema una cantidad infinitesimal $đQ$ de calor mientras que todos los demás parámetros $y$ permanecen fijos. Como resultado, la temperatura del sistema variará en una cantidad infinitesimal $dT$ que depende de la naturaleza del sistema en consideración y que normalmente depende también de los parámetros $T$ e $y$ que especifican el macroestado inicial del sistema. La razón

$$C_y \equiv \left(\frac{đQ}{dT}\right)_y \tag{20}$$

se denomina *capacidad térmica* del sistema[15]. Hemos utilizado el subíndice $y$ para designar los parámetros que se mantienen constantes durante el proceso de suministro de calor. La capacidad térmica $C_y$ es una propiedad del sistema que se mide fácilmente. Obsérvese que normalmente no sólo depende de la naturaleza del sistema, sino también de los parámetros $T$ e $y$ que especifican su macroestado; es decir, en general, $C_y = C_y(T, y)$.

La cantidad de calor $đQ$ que debe añadirse a un sistema homogéneo para producir una variación de temperatura dada $dT$, es lógico que sea proporcional al número total de partículas del sistema. De aquí la conveniencia de definir una magnitud rela-

[15] Obsérvese que el segundo miembro de (20) *no* es ordinariamente una derivada, pues el calor $đQ$ no representa, en general, una diferencia infinitesimal entre dos magnitudes.

cionada, el *calor específico,* que depende únicamente de la naturaleza de la sustancia considerada, pero no de la cantidad presente. Esto puede conseguirse dividiendo la capacidad térmica $C_y$ de $\nu$ moles (o $m$ gramos) de la sustancia por el número de moles correspondientes (o de gramos). La capacidad térmica por mol o el *calor específico molar* se define así

$$c_y \equiv \frac{1}{\nu} C_y = \frac{1}{\nu} \left( \frac{đQ}{dT} \right)_y \tag{21}$$

De modo equivalente, se define el *calor específico por gramo*

$$c_y' \equiv \frac{1}{m} C_y = \frac{1}{m} \left( \frac{đQ}{dT} \right)_y \tag{22}$$

La unidad cgs del calor específico molar es según (21), ergios grado$^{-1}$ mol$^{-1}$.

El caso más sencillo es el que mantiene constantes todos los parámetros *externos* del sistema (como el volumen $V$) durante el suministro de calor. En este caso no se realiza trabajo sobre el sistema, de modo que $đQ = d\bar{E}$; es decir, el calor absorbido sirve entonces simplemente para aumentar la energía interna del sistema. Designando los parámetros externos colectivamente mediante el símbolo $x$, se puede escribir

$$C_x \equiv \left( \frac{đQ}{dT} \right)_x = \left( \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_x \tag{23}$$

La última expresión es una derivada, ya que $d\bar{E}$ es una magnitud genuinamente diferencial. Se ha escrito como derivada *parcial,* para indicar que se suponen constantes todos los parámetros externos $x$. Obsérvese que la capacidad térmica debe ser siempre positiva en virtud de (4.35), es decir,

$$\boxed{C_x > 0} \tag{24}$$

Para indicar un orden de magnitud típica señalemos que el calor específico del agua[16] a la temperatura ambiente, deducido experimentalmente, es 4,18 joules grado$^{-1}$ gramo$^{-1}$.

En la Sección 4.7 se estudió el caso de un gas suficientemente diluido para ser ideal y no degenerado. Si el gas es *monoatómico,*

[16] Históricamente a este calor específico se le asignó, por definición, el valor de una caloría grado$^{-1}$ gramo$^{-1}$. Esta es la razón por la que modernamente se define la caloría como aquella unidad de calor tal que 1 caloría $\equiv$ 4,184 joules.

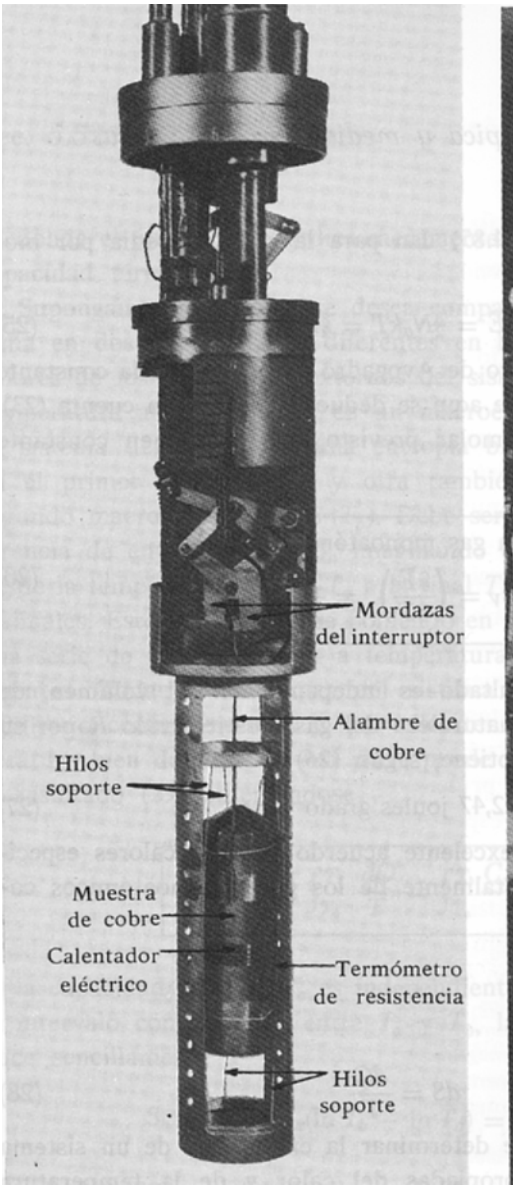



*Fig. 5.15* Parte interna esencial de un aparato empleado para medir calores específicos a temperaturas tan bajas como 0,1° K (En principio este aparato es semejante al dispositivo de la Fig. 5.12.) Aquí la muestra de cobre es el sistema *B* cuya capacidad térmica quiere medirse. Este sistema *B* está en contacto térmico con un sistema *A* que comprende un calentador eléctrico (constituido por unas vueltas de alambre de manganina) y un termómetro de resistencia eléctrica. El sistema combinado $A + B$ está térmicamente aislado suspendiéndose de varios hilos finos y encerrándose en una vasija cilíndrica (indicada en la Fig. 5.16) a la que se le hace el vacío. La muestra se enfría inicialmente a las temperaturas deseadas cerrando las mordazas del interruptor térmico sobre el alambre de cobre que sale fuera de la muestra; esto produce el contacto térmico necesario con el refrigerante que está en la parte superior del aparato. (*Fotografía por cortesía del Prof. Norman E. Phillips, University of California, Berkeley.*)

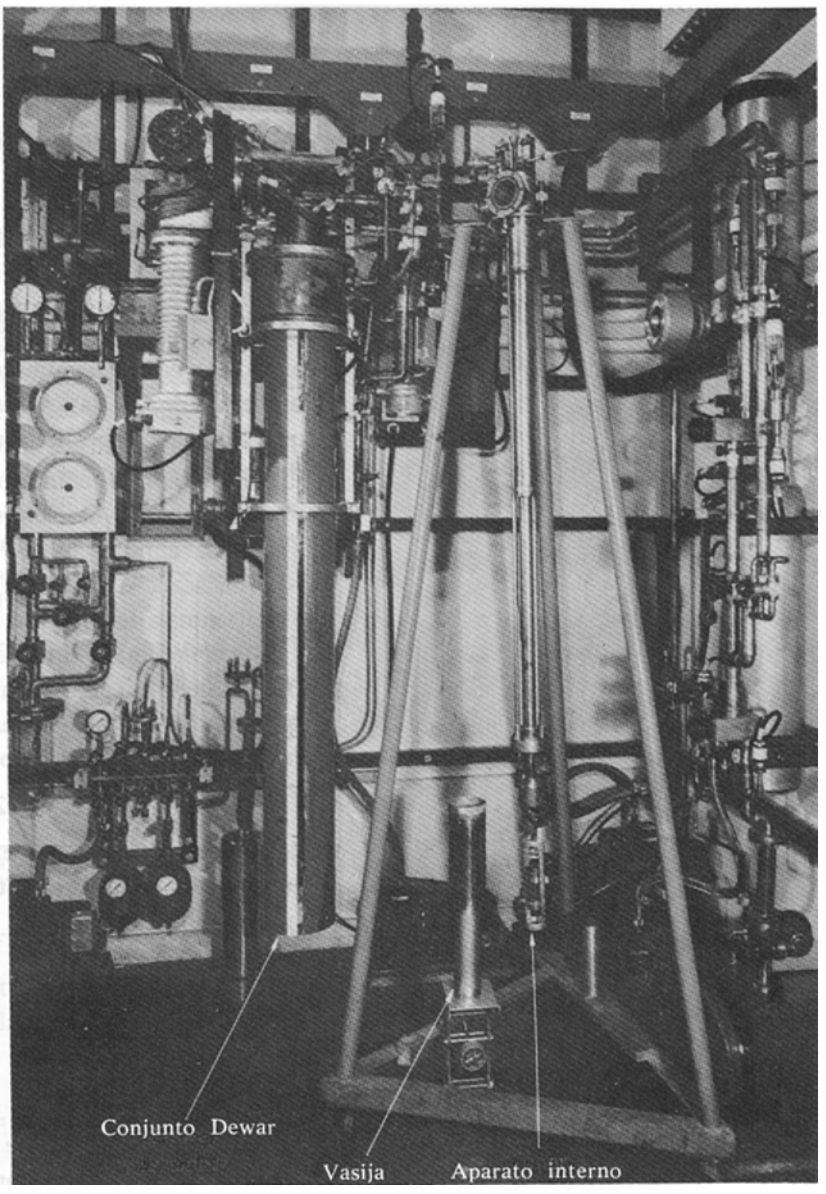



*Fig. 5.16* Aparato completo utilizado para medir calores específicos por debajo de 0,1° K. La parte interna del aparato (ampliada en la Fig. 5.15) se ve aquí colgando de la parte inferior de una serie de tubos de acero inoxidable a través de los cuales se puede hacer el vacío en el aparato y llevarle los conductores eléctricos necesarios. Aparte se muestra la vasija cilíndrica en la que se hace el vacío y que normalmente encierra la parte interna del aparato. Para llevar a cabo las mediciones se sumerge el aparato completo en el montaje de un vaso dewar que se ve a la izquierda. (*Fotografía por cortesía del Prof. Norman E. Phillips, University of California, Berkeley.*)

los resultados (4.83) y (4.85) dan para la energía media por mol de este gas

$$\bar{E} = \tfrac{3}{2}N_a kT = \tfrac{3}{2}RT \tag{25}$$

en donde $N_a$ es el número de Avogadro y $R \equiv N_a k$ es la constante universal de los gases. De aquí se deduce, teniendo en cuenta (23), que el calor específico molar previsto, $c_V$, a volumen constante debería ser

$$\boxed{\text{para un gas monoatómico ideal} \quad c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R} \tag{26}$$

Obsérvese que este resultado es independiente del volumen, de la temperatura y de la naturaleza del gas. Sustituyendo $R$ por su valor numérico (4) se obtiene, según (26)

$$c_V = 12{,}47 \text{ joules grado}^{-1} \text{ mol}^{-1} \tag{27}$$

Este resultado está en excelente acuerdo con los calores específicos medidos experimentalmente de los gases monoatómicos como el helio o el argón.

### 5.5 *Entropía*

La relación (4.42)

$$dS = \frac{đQ}{T} \tag{28}$$

sugiere la posibilidad de determinar la entropía $S$ de un sistema mediante mediciones apropiadas del calor y de la temperatura absoluta. Ciertamente, si se conoce la capacidad térmica del sistema en función de su temperatura, el cálculo de la entropía debe ser directo. Para comprobar esta conjetura admitamos que se mantienen fijos todos los parámetros externos $x$ del sistema. Supóngase que el sistema está entonces en equilibrio a la temperatura absoluta $T$ y que se le añade una cantidad infinitesimal $dQ$ de calor poniéndole en contacto con un foco térmico a una temperatura infinitesimalmente diferente de $T$ (de modo que el equilibrio se perturbe en una cantidad despreciable y que la temperatura $T$ del sistema permanezca bien definida). Entonces, el cambio resultante de entropía del sistema es, según (28), igual a

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{C_x(T)\,dT}{T} \tag{29}$$

en donde el último paso utiliza meramente la definición (23) de la capacidad térmica $C_x$.

Supongamos ahora que se desea comparar la entropía del sistema en dos macroestados diferentes en los que son iguales los valores de los parámetros externos del sistema. Supóngase que la temperatura absoluta es $T_a$ en un macroestado y $T_b$ en el otro. El sistema tiene entonces una entropía bien definida $S_a \equiv S(T_a)$ en el primer macroestado, y otra también bien definida en el segundo macroestado $S_b \equiv S(T_b)$. Debe ser posible calcular la diferencia de entropías $S_b - S_a$ imaginando que el sistema se lleva desde la temperatura inicial $T_a$ a la final $T_b$ mediante pasos infinitesimales. Esto puede hacerse poniendo en contacto el sistema con una serie de focos térmicos a temperatura infinitesimalmente diferentes. Todas estas etapas del sistema estarán tan cerca del equilibrio como deseemos y, por ello, tendrán siempre una temperatura bien definida $T$. Así pues, puede aplicarse sucesivamente el resultado (29) obteniéndose

$$\boxed{S_b - S_a = \int_{T_a}^{T_b} \frac{dQ}{T} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{C_x(T)}{T}\, dT} \tag{30}$$

Si la capacidad térmica $C_x$ es independiente de la temperatura en el intervalo comprendido entre $T_a$ y $T_b$, la expresión (30) se reduce sencillamente a

$$S_b - S_a = C_x(\ln T_b - \ln T_a) = C_x \ln \frac{T_b}{T_a} \tag{31}$$

La relación (30) permite el cálculo de *diferencias* de entropía. Para obtener el valor absoluto de la entropía se necesita considerar únicamente el caso límite en que $T_a \to 0$, puesto que se sabe entonces que la entropía $S_a$ tiende al valor $S_a = 0$ en virtud de (11) [o el valor $S_a = S_0$, debido a las orientaciones del spin nuclear según (12)].

La relación (30) nos permite deducir una propiedad límite interesante de la capacidad térmica. Obsérvese que la diferencia de entropías en el primer miembro de (30) debe ser siempre un número finito, puesto que el número de estados accesibles es siempre finito. La intégral del segundo miembro, por lo tanto, no puede ser infinita cuando $T_a = 0$. Por ello y para garantizar que la integral permanece siempre finita a pesar del factor $T$ en el

denominador, es necesario que la dependencia de la temperatura con la capacidad térmica sea tal que

$$\boxed{\text{cuando } T \to 0 \qquad C_x(T) \to 0} \tag{32}$$

Esta propiedad es general y debe satisfacerse por la capacidad térmica de cualquier sistema [17].

La relación (30) es muy interesante porque nos suministra una conexión explícita entre dos tipos diferentes de información sobre el sistema en consideración. Por una parte, (30) depende de la capacidad térmica $C_x(T)$ que puede obtenerse a partir de mediciones puramente *macro*scópicas del calor y de la temperatura. Además, en ella interviene la entropía $S = k \ln \Omega$, que es una cantidad que puede obtenerse mediante un conocimiento *micro*scópico de los estados cuánticos del sistema; es decir, puede calcularse a partir de los principios fundamentales o puede obtenerse empleando datos espectroscópicos para deducir los niveles energéticos del sistema.

**Ejemplo**

Como ilustración sencilla, consideremos un sistema de $N$ átomos magnéticos, cada uno de los cuales tiene un spin $\frac{1}{2}$. Supongamos que este sistema se hace *ferromagnético* a temperaturas suficientemente bajas. Esto significa que la interacción entre los spines es de un tipo tal que tiende a alinearlos paralelamente entre sí, de modo que todos señalen en el mismo sentido; la sustancia actúa entonces como un imán permanente. Cuando $T \to 0$, el sistema estará en un solo estado, aquel en que todos los spines señalan en una dirección determinada; así, pues, $\Omega \to 1$ o bien $\ln \Omega \to 0$. Sin embargo, a temperaturas suficientemente elevadas, todos los spines deben estar orientados completamente al azar. Existen entonces dos estados posibles por spin (hacia arriba o hacia abajo) y $\Omega = 2^N$ estados posibles para el sistema completo; así, pues, $S = kN \ln 2$. De aquí resulta que este sistema debe tener asociada con sus spines una capacidad térmica $C(T)$ que satisface, según (30), la ecuación

$$\int_0^\infty \frac{C(T)\,dT}{T} = kN \ln 2$$

Esta relación debe ser válida *siempre*, independientemente de los detalles de las interacciones que produce el comportamiento ferromagnético e independientemente de las dependencias detalladas de $C(T)$ con la temperatura.

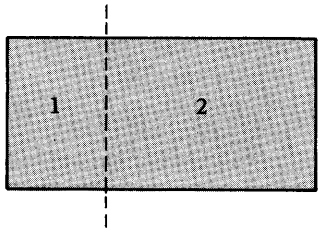



*Fig. 5.17* Subdivisión de un sistema macroscópico homogéneo en dos partes.

[17] La expresión (26) de la capacidad térmica de un gas ideal no contradice esta propiedad, puesto que se derivó en la hipótesis de que el gas no era degenerado. Esta suposición es falsa a una temperatura suficientemente baja, aunque deba ser extraordinariamente baja si el gas está diluido.

### 5.6. *Parámetros intensivos y extensivos*

Antes de terminar este capítulo, conviene señalar brevemente cómo dependen los diversos parámetros macroscópicos que hemos estudiado del tamaño del sistema en consideración. De un modo simple, estos parámetros son de dos tipos: (1) los que son independientes del tamaño del sistema (llamados *intensivos*), y (2) los que son proporcionales al tamaño del sistema (denominados *extensivos*). Con más precisión, estos dos tipos de parámetros pueden caracterizarse considerando un sistema macroscópico homogéneo en equilibrio e imaginando que el sistema está dividido en dos partes (introduciendo, por ejemplo, un tabique). Supóngase que el parámetro macroscópico $y$ que caracteriza el sistema completo adquiere los valores $y_1$ e $y_2$ en los dos subsistemas resultantes. Entonces:

(1) se dice que el parámetro $y$ es *intensivo* si

$$y = y_1 = y_2$$

(2) se dice que el parámetro $y$ es *extensivo* si

$$y = y_1 + y_2$$

Por ejemplo, la presión media de un sistema es un parámetro intensivo, puesto que ambas partes de un sistema, después de la subdivisión, tendrán la misma presión que antes. Análogamente, la temperatura de un sistema es un parámetro intensivo.

En cambio, el volumen $V$ de un sistema es un parámetro extensivo, como la masa total $M$ del sistema. La densidad $\rho$ de un sistema, $\rho = M/V$, es un parámetro intensivo. En realidad, resulta claro que la razón entre dos parámetros extensivos cualesquiera es un parámetro intensivo.

La energía interna $\overline{E}$ de un sistema es una magnitud extensiva. Realmente, no se necesita ningún trabajo para subdividir el sistema en dos partes *si* se desprecia el trabajo que interviene en la creación de las dos nuevas superficies. (Este trabajo es despreciable para sistemas grandes en los que la razón entre el número de moléculas cerca del límite de separación y el número de las moléculas que existen en el seno del sistema es muy pequeña.) Así pues, la energía total del sistema es la misma antes y después de la subdivisión, es decir, $\overline{E} = \overline{E}_1 + \overline{E}_2$.

La capacidad térmica, o cociente de un incremento de energía dividido por un pequeño incremento de temperatura fijo, es de modo análogo una magnitud extensiva. Por otra parte, el calor específico por mol, según su definición $C/\nu$ (siendo $\nu$ el número

de moles existentes en el sistema), es evidentemente una magnitud intensiva.

La entropía $S$ es también una magnitud extensiva. Esto se deduce de la relación $\Delta S = \int đQ/T$, puesto que el calor absorbido $đQ = C\,dT$ es una magnitud extensiva. También resulta de su definición estadística $S = k \ln \Omega$, puesto que el número $\Omega$ de estados accesibles al sistema completo es esencialmente igual al producto $\Omega_1 \Omega_2$ del número de estados accesibles a sus dos partes.

Cuando se trata de una magnitud extensiva, es con frecuencia conveniente introducir la magnitud por mol, que es un parámetro intensivo independiente del tamaño del sistema. Este fue, por ejemplo, el motivo de introducir el concepto del calor específico.

### *Resumen de definiciones*

**Punto triple** Aquel macroestado de una sustancia pura en la que pueden coexistir en equilibrio sus formas sólida, líquida y gaseosa.

**Temperatura Kelvin** La temperatura absoluta $T$ expresada en una escala a la que se asigna el valor de 273,16 grados a la temperatura absoluta del punto triple del agua.

**Cero absoluto** Temperatura del cero absoluto.

**Temperatura Celsius** La temperatura Celsius $\theta_C$ se define en función de la temperatura absoluta Kelvin $T$ por la relación

$$\theta_C \equiv T - 273{,}15$$

**Proceso cuasi-estático** Proceso llevado a cabo con suficiente lentitud para que el sistema en consideración permanezca en todo momento arbitrariamente cerca del equilibrio.

**Capacidad térmica** Si la adición de una cantidad infinitesimal de calor $đQ$ a un sistema da como resultado un aumento $dT$ de su temperatura, mientras que permanecen fijos los restantes parámetros macroscópicos $y$, la capacidad térmica $C_y$ del sistema (para valores fijos de $y$) se define por la relación

$$C_y \equiv \left(\frac{đQ}{dT}\right)_y$$

**Calor específico molar** Capacidad térmica por mol de sustancia considerada.

**Parámetro intensivo** Parámetro macroscópico que describe a un sistema en equilibrio, y que tiene el mismo valor en cualquier parte del sistema.

**Parámetro extensivo** Parámetro macroscópico que describe a un sistema en equilibrio y que tiene un valor igual a la suma de sus valores para cada parte del sistema.

### *Relaciones importantes*

Propiedad límite de la entropía:

$$\text{cuando } T \to 0_+ \qquad S \to S_0 \tag{i}$$

en donde $S_0$ es una constante independiente de la estructura del sistema.

Propiedad límite de la capacidad térmica:

$$\text{cuando } T \to 0 \qquad C \to 0 \tag{ii}$$

## *Sugerencias para lecturas suplementarias*

M. W. Zemansky, *Temperatures Very Low and Very High* (Momentum Books, D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N. J., 1964).

D. K. C. MacDonald, *Near Zero* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., New York, 1961). Una descripción elemental de los fenómenos a temperaturas bajas.

K. Mendelssohn, *The Quest for Absolute Zero* (World University Library, McGraw-Hill Book Company, New York, 1966). Una relación histórica y bien ilustrada de la física de bajas temperaturas[18].

N. Kurti, *Physics Today*. **13**, 26-29 (octubre 1960). Una sencilla descripción del modo de alcanzar temperaturas próximas a $10^{-6}$ °K.

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4.ª ed., caps. 3 y 4 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1957). Contiene una discusión macroscópica del trabajo, calor y energía interna.

M. W. Zemansky, *Calor y termodinámica*, caps. 3 y 4 (Editorial Aguilar, Madrid, 1961).

*Scientific American*, vol. 191 (septiembre 1954). Este ejemplar de la revista está dedicado enteramente al tema del calor y contiene diversos artículos sobre temperaturas elevadas.

*Libros históricos y biográficos:*

D. K. C. MacDonald, *Faraday, Maxwell, and Kelvin* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., New York, 1964). La última parte de este texto contiene una breve descripción de la vida y la obra de Lord Kelvin.

A. P. Young, *Lord Kelvin* (Longmans, Green & Co., Ltd., London, 1948).

M. H. Shamos, *Great Experiments in Physics*, cap. 12 (Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York, 1962). Una descripción del experimento de Joule con sus propias palabras.

## *Problemas*

**5.1 Temperaturas necesarias para producir la polarización de spines**

Consideremos las implicaciones numéricas del experimento de polarización previamente examinado en los problemas 4.4 y 4.5. Supóngase que se dispone en el laboratorio de un campo magnético tan elevado como 50 000 gauss. Se desea utilizarlo para polarizar una muestra que contiene partículas de spin $\frac{1}{2}$, de modo que el número de spines que señalen en un sentido sea al menos 3 veces mayor que el número que señale en sentido contrario.

*a*) ¿A qué temperatura absoluta debe enfriarse la muestra si los spines son electrónicos con un momento magnético $\mu \approx 10^{-20}$ erg/gauss?

*b*) ¿A qué temperatura absoluta debe enfriarse la muestra si las partículas son protones que tienen un momento magnético nuclear $\mu_0 \approx 1{,}4 \times 10^{-23}$ erg/gauss?

*c*) Comentar la facilidad y posibilidad de ambos experimentos.

**5.2 Temperatura necesaria para la supresión de la entropía del spin nuclear**

Consideremos cualquier sólido, como la plata, cuyos núcleos tengan spin. El momento magnético $\mu_0$ de cada núcleo es del orden de $5 \times 10^{-24}$ erg/gauss y la separación espacial $r$ entre núcleos adyacentes es del orden de $2 \times 10^{-8}$ cm. No está presente ningún campo magnético aplicado externamente. Los núcleos adyacentes pueden, sin embargo, interaccionar

[18] Traducido al español con el título *La búsqueda del cero absoluto*. Colección "Biblioteca para el hombre actual". Madrid. *N. del T.*

en virtud del campo magnético interno $B_i$ producido por el momento magnético de un núcleo en la posición de uno de sus vecinos.

*a*) Estimar el valor de $B_i$ empleando el conocimiento elemental del campo magnético producido por una barra imantada.

*b*) ¿A qué temperatura $T$ debe estar el sólido para que un núcleo sometido al campo magnético $B_i$ ejercido por sus vecinos, tenga una probabilidad apreciablemente diferente de señalar en sentidos opuestos?

*c*) Estimar numéricamente el valor de la temperatura absoluta por debajo de la cual puede esperarse una orientación apreciablemente no aleatoria de los spines nucleares.

**5.3 Trabajo realizado al comprimir un gas a temperatura constante**

Considérense $\nu$ moles de un gas ideal contenido en un cilindro cerrado por un pistón. Hallar el trabajo que debe realizarse sobre el gas para comprimirlo muy lentamente desde un volumen inicial $V_1$ a cierto volumen final $V_2$, mientras se mantiene a temperatura constante $T$ (en contacto con un foco térmico a esta temperatura).

**5.4 Trabajo realizado en un proceso adiabático**

Un gas tiene una energía media $\bar{E}$ bien definida cuando su volumen es $V$ y su presión media es $\bar{p}$. Si se varía cuasi-estáticamente el volumen del gas, la presión media $\bar{p}$ (y la energía $\bar{E}$) del gas cambiarán de acuerdo con ello. Supóngase que el gas evoluciona muy lentamente de $a$ a $b$ (véase Fig. 5.18), mientras se mantiene térmicamente aislado el gas. En este caso, $\bar{p}$ depende del volumen $V$ de acuerdo con la relación

$$\bar{p} \propto V^{-5/3}$$

¿Cuál es el trabajo realizado sobre el gas en este proceso?

**5.5 Trabajo realizado en diversos procesos que unen los mismos macroestados**

El gas del Prob. 5.4 puede llevarse cuasi-estáticamente desde $a$ a $b$ de maneras diversas. En particular consideremos los procesos siguientes y calcúlese en cada uno el trabajo total $W$ realizado sobre el sistema y el calor total $Q$ absorbido por el mismo cuando evoluciona cuasi-estáticamente de $a$ a $b$. (Véase Fig. 5.18.)

*Proceso* $a \to c \to b$. El sistema se comprime desde su volumen original hasta su volumen final, eliminándose calor para mantener la presión constante. Se mantiene entonces constante el volumen y se le adiciona calor hasta aumentar la presión media a $32 \times 10^6$ dinas cm$^{-2}$.

*Proceso* $a \to d \to b$. Se realizan en sentido inverso las dos etapas del proceso anterior.

*Proceso* $a \to b$. Se disminuye el volumen y se suministra calor, de modo que la presión media varía linealmente con el volumen.

**5.6 Trabajo realizado en un proceso cíclico**

Un sistema compuesto por un fluido se somete a un proceso cuasi-estático que pueda describirse mediante una curva que muestra los sucesivos valores del volumen $V$ y la correspondiente presión media $\bar{p}$ del fluido. El proceso es de tal forma que al final el sistema está en el mismo macroestado que al principio. (Un proceso de esta clase se deno-

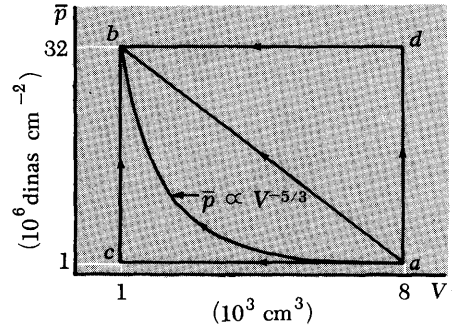



***Fig. 5.18*** Diversos procesos ilustrados sobre un diagrama de la presión media $\bar{p}$ en función de $V$.

mina *cíclico*.) La curva que describe este proceso es cerrada, como se ve en la Fig. 5.19. Demostrar que el trabajo realizado sobre el sistema en este proceso viene dado por el área encerrada dentro de la curva cerrada.

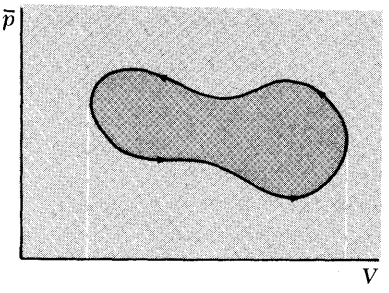



***Fig. 5.19*** Proceso cíclico.

**5.7 Calor absorbido por un sistema a presión constante**

Consideremos un sistema, como un gas o un líquido, cuyo único parámetro externo es su volumen $V$. Si se mantiene fijo dicho volumen y se añade al sistema una cantidad de calor $Q$, entonces no se ha realizado trabajo y

$$Q = \Delta\bar{E} \qquad \text{(i)}$$

en donde $\Delta\bar{E}$ designa el aumento de energía media del sistema. Supongamos, sin embargo, que el sistema se mantiene a presión constante $p_0$ encerrándolo en un cilindro del modo indicado en la Fig. 5.20. En este caso, la presión $p_0$ está siempre determinada por el peso del pistón, pero el volumen $V$ del gas está libre para ajustarse por sí mismo. Si se añade ahora una cantidad de calor $Q$ al sistema, la relación (i) no sigue siendo válida. Demostrar que debe reemplazarse por la relación

$$Q = \Delta H \qquad \text{(ii)}$$

en donde $\Delta H$ designa el cambio en la magnitud $H \equiv \bar{E} + p_0 V$ del sistema. (La magnitud $H$ se denomina *entalpía* del sistema.)

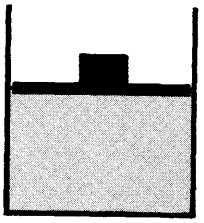


***Fig. 5.20*** Sistema encerrado dentro de un cilindro limitado por un pistón móvil.

**5.8 Proceso mecánico en el que interviene un gas ideal**

Un cilindro vertical contiene $\nu$ moles de un gas ideal monoatómico y está obturado mediante un pistón de masa $M$ y área $A$. El sistema completo está térmicamente aislado. La aceleración hacia abajo debida a la gravedad es $g$. Inicialmente el pistón está fijo de modo que el gas tiene un volumen $V_0$ y una temperatura absoluta $T_0$. A continuación se deja libre el pistón y, después de algunas oscilaciones, queda en reposo en una posición final de equilibrio correspondiente a cierto volumen menor $V$ del gas que entonces tiene una temperatura $T$. Despréciese cualquier fuerza de rozamiento que pueda impedir que el pistón deslice libremente dentro del cilindro y asimismo las capacidades térmicas del pistón y del cilindro.

*a*) ¿Cuál debe ser la presión media final del gas?

*b*) Considerando el trabajo realizado sobre el gas y haciendo uso de los conocimientos que se posean sobre las propiedades de un gas ideal monoatómico, calcular la temperatura $T$ y el volumen $V$ finales del gas en función de $T_0$, $V_0$, la constante de los gases $R$ y las magnitudes $\nu$, $M$, $A$ y $g$.

**5.9 Un experimento de calorimetría**

Un recipiente está parcialmente lleno de agua, en la que están sumergidos una resistencia eléctrica y un termómetro compuesto por mercurio, dentro de un tubo de vidrio. El sistema completo está térmicamente aislado. Cuando el sistema está inicialmente en equilibrio a la temperatura ambiente, la longitud $L$ de la columna de mercurio en el termómetro es 5,00 cm. Si se conecta un acumulador de 12 voltios a través de un interruptor a la resistencia, pasa a su través una corriente de 5 amperios.

En la primera serie de experiencias, se cerraba el interruptor durante 3 minutos y luego se abría de nuevo. Después de haberse alcanzado el equilibrio, la lectura del termómetro es $L = 9{,}00$ cm. El interruptor se cerraba de nuevo otros 3 minutos antes de volver a abrirse; la lectura del termómetro en el equilibrio final era entonces $L = 13{,}00$ cm.

En la segunda serie de experiencias se añadía una cantidad adicional de 100 g de agua al recipiente. La lectura inicial del termómetro era de nuevo 5,00 cm. Se cierra el interruptor durante 3 minutos, abriéndolo a continuación. Después de alcanzar el equilibrio, la lectura del termómetro es $L = 7{,}52$ cm. El interruptor se cierra entonces nuevamente durante 3 minutos antes de abrirlo. Después de alcanzarse el equilibrio, $L = 10{,}04$ cm.

*a*) Representar en un gráfico la energía interna de los 100 g de agua en función de la lectura del termómetro $L$.

*b*) En el intervalo de temperaturas investigado, ¿cuál es la variación de energía interna de 1 g de agua cuando la lectura del termómetro $L$ varía en 1 cm?

**5.10 Un experimento de calorimetría por comparación**

Una vasija contiene 150 g de agua y un termómetro del tipo descrito en el Prob. 5.9. El sistema completo está térmicamente aislado. Inicialmente la lectura del termómetro de este sistema en equilibrio corresponde a una longitud $L = 6{,}00$ cm de la columna de mercurio. Se añaden a este sistema 100 g de agua a una temperatura inicial correspondiente a una lectura del termómetro de 13,00 cm. Después de alcanzarse el equilibrio, la lectura del termómetro es $L = 9{,}66$ cm.

Después de esta experiencia preliminar, se realiza otra segunda. Se sumerge un bloque de cobre de 500 g en la vasija original que contenía 150 g de agua y el termómetro. La lectura inicial del termómetro es nuevamente $L = 6{,}00$ cm. Se añaden a este sistema 200 g de agua a una temperatura inicial que corresponde a una lectura del termómetro de $L = 13{,}00$ cm. Una vez alcanzado el equilibrio, la lectura final del termómetro es $L = 8{,}92$ cm.

Hacer uso de la información obtenida en el Prob. 5.9 para responder a las preguntas siguientes:

*a*) En la experiencia preliminar, calcular el calor absorbido por el sistema compuesto por la vasija, el agua y el termómetro.

*b*) En el intervalo de temperaturas de interés, ¿cuál es la variación de energía interna de 1 g de cobre si su temperatura varía en una cantidad correspondiente a la variación de 1 cm en la lectura del termómetro?

**5.11 Anomalía de Schottky del calor específico**

Consideremos un sistema que se compone de $N$ partículas débilmente interactivas y supóngase que cada una de ellas puede estar en uno cualquiera de dos estados de energías respectivas $\epsilon_1$ y $\epsilon_2$, siendo $\epsilon_1 < \epsilon_2$.

*a*) Sin cálculo explícito, dibujar un gráfico cualitativo de la energía media $\bar{E}$ del sistema en función de su temperatura absoluta $T$. Utilizar este gráfico (previamente construido en el Prob. 4.8) para dibujar otro gráfico cualitativo de la capacidad térmica de este sistema $C$ en función de $T$ (suponiendo que todos los parámetros externos permanecen

fijos). Demostrar que este gráfico presenta un máximo y estimar aproximadamente el valor de la temperatura a la que se presenta dicho máximo.

*b*) Calcular explícitamente la energía media $\bar{E}(T)$ y la capacidad térmica $C(T)$ de este sistema. Comprobar que estas expresiones presentan las características cualitativas estudiadas en la parte (*a*).

En la práctica se presentan casos en que dos niveles de energía discretos resultan de importancia en un intervalo dado de temperaturas; el comportamiento correspondiente de la capacidad térmica se denomina *anomalía de Schottky*.

**5.12 Capacidad térmica de un sistema de spines**

Un sistema de $N$ átomos cada uno de los cuales posee un spin $\frac{1}{2}$ y un momento magnético $\mu_0$ está situado en un campo magnético externo $\mathbf{B}$ y está en equilibrio a la temperatura absoluta $T$. Centrando la atención sobre los spines únicamente, contéstese a las siguientes preguntas:

*a*) Sin hacer ningún cálculo, hallar los valores límites de la energía media $\bar{E}(T)$ de este sistema cuando $T \to 0$ y cuando $T \to \infty$.

*b*) Sin hacer ningún cálculo, hallar los valores límites de la capacidad térmica $C(T)$ en el caso de que el campo magnético sea constante, cuando $T \to 0$ y cuando $T \to \infty$.

*c*) Calcular la energía media $\bar{E}(T)$ de este sistema en función de la temperatura $T$. Hacer un gráfico aproximado de $\bar{E}$ en función de $T$.

*d*) Calcular la capacidad térmica $C(T)$ de este sistema. Hacer un gráfico aproximado de $C$ en función de $T$.

**5.13 Efectos térmicos debidos a núcleos no esféricos**

Los núcleos de los átomos de cierto sólido cristalino tienen spin 1. De acuerdo con la teoría cuántica, cada núcleo puede estar, por tanto, en uno cualquiera de los tres estados cuánticos marcados con el número cuántico $m$, en donde $m = 1$, $0$ ó $-1$. Este número cuántico mide la proyección del spin nuclear a lo largo de un eje cristalino del sólido. Como la distribución de carga eléctrica en el núcleo no tiene simetría esférica, sino elipsoidal, la energía de un núcleo depende de la orientación de su spin respecto al campo eléctrico interno no uniforme que exista en su posición. Así pues, un núcleo tiene la misma energía $E = \epsilon$ en el estado $m = 1$ y en el $m = -1$, comparada con una energía $E = 0$ en el estado $m = 0$.

*a*) Hallar una expresión, en función de la temperatura absoluta $T$, de la contribución nuclear a la energía interna media por mol del sólido.

*b*) Dibujar un gráfico cualitativo que muestre la dependencia con la temperatura de la contribución nuclear al calor específico molar del sólido. Calcular explícitamente su dependencia con la temperatura. ¿Cuál es esta dependencia para valores grandes de $T$?

Aunque los efectos térmicos que acabamos de estudiar son pequeños, tienen importancia cuando se hacen medidas de temperaturas a temperaturas muy bajas en ciertas sustancias (p. ej., en el metal indio, puesto que el núcleo $^{115}$In se separa apreciablemente de la simetría esférica).

**5.14 Interacción térmica entre dos sistemas**

Consideremos un sistema $A$ (por ej., un bloque de cobre) y un sistema $B$ (por ej., un recipiente lleno de agua) inicialmente en equilibrio a tem-

peraturas $T_A$ y $T_B$, respectivamente. En el intervalo de temperaturas de interés, los volúmenes de los sistemas permanecen esencialmente sin variación y sus capacidades térmicas respectivas $C_A$ y $C_B$ son esencialmente independientes de la temperatura. Se colocan ahora los sistemas en contacto térmico entre sí y se espera hasta que se alcancen su situación final de equilibrio a cierta temperatura $T$.

*a*) Emplear la condición de conservación de la energía para hallar la temperatura final $T$. Expresar la respuesta en función de $T_A$, $T_B$, $C_A$ y $C_B$.

*b*) Hacer uso de la ecuación (31) para calcular la variación de entropía $\Delta S_A$ de $A$ y la variación de entropía $\Delta S_B$ de $B$. Utilizar estos resultados para calcular la variación total de entropía $\Delta S = \Delta S_A + \Delta S_B$ del sistema combinado al pasar de la situación inicial en la que los sistemas están separadamente en equilibrio a la situación final donde están en equilibrio térmico entre sí.

*c*) Demostrar explícitamente que $\Delta S$ no puede ser nunca negativo y que será cero únicamente si $T_A = T_B$ (Sugerencia: Puede ser interesante hacer uso de la desigualdad $\ln x \leq x - 1$ deducida en (**M.5**), o lo que es equivalente, la desigualdad $\ln (x^{-1}) \geq -x + 1$.)

**5.15 Variaciones de entropía para diversos métodos de añadir calor**

El calor específico del agua es 4,18 joules gramo$^{-1}$ grado$^{-1}$.

*a*) Un kilogramo de agua a 0 °C se pone en contacto con un foco térmico grande a 100 °C. Cuando el agua haya alcanzado los 100 °C, ¿cuál habrá sido el cambio de entropía del agua? ¿El del foco? ¿Y el del sistema completo compuesto por el agua y por el foco térmico?

*b*) Si el agua se ha calentado de 0 °C a 100 °C poniéndola primero en contacto térmico con un foco a 50 °C y luego con otro a 100 °C, ¿cuál habría sido la variación de entropía del sistema completo?

*c*) Demostrar cómo puede calentarse el agua desde 0 °C a 100 °C sin variación de la entropía del sistema completo.

**5.16 Entropía de la fusión**

El hielo y el agua coexisten en equilibrio a una temperatura de 0 °C (273 °K). Se necesitan 6 000 joules de calor para fundir 1 mol de hielo a esta temperatura.

*a*) Calcular la diferencia de entropía entre 1 mol de agua y 1 mol de hielo a esta temperatura.

*b*) Hallar la razón entre el número de estados accesibles al agua y el de estados accesibles al hielo a esta temperatura.

**5.17 Un problema práctico de calorimetría**

Considérese un *calorímetro* (aparato diseñado para medir el calor) compuesto esencialmente por un depósito cilíndrico de cobre de 750 g. Este recipiente contiene 200 g de agua y está en equilibrio a una temperatura de 20 °C. Un investigador coloca ahora 30 g de hielo a 0 °C en el calorímetro y encierra éste dentro de una protección aislante térmica. Se sabe que el calor específico del agua es 4,18 joules gramo$^{-1}$ grado$^{-1}$. Se sabe también que el calor de fusión del hielo (es decir, el calor necesario para convertir un gramo de hielo en agua a 0 °C) es 333 joules g$^{-1}$.

*a*) ¿Cuál será la temperatura del agua después de haberse fundido todo el hielo y de haberse alcanzado el equilibrio?

*b*) Calcular la variación total de entropía que se produce en el proceso indicado en la parte (*a*).

*c*) Después de haberse fundido el hielo y de alcanzarse el equilibrio, ¿cuántos joules de trabajo habrá que realizar sobre el sistema (por ejemplo, mediante una varilla agitadora) para volver a poner toda el agua a 20°C?

**5.18 Expansión libre de un gas**

La Fig. 5.21 muestra esquemáticamente un dispositivo experimental utilizado por Joule para estudiar la dependencia con el volumen de la energía interna de un gas. Consideremos el sistema $A$ compuesto de un recipiente cerrado dividido por un tabique y conteniendo gas en un lado sólo. El experimento consiste simplemente en abrir la válvula y permitir que el gas alcance el equilibrio en todo el recipiente. Suponer que el termómetro indica que la temperatura del agua permanece sin variación en este proceso.

*a*) ¿Cuál es el trabajo realizado sobre el sistema $A$ en este proceso? (Las paredes del recipiente son rígidas y no se mueven.)

*b*) ¿Cuál es el calor absorbido por $A$ en este proceso?

*c*) ¿Cuál es la variación de la energía interna de $A$ en este proceso?

*d*) Como la temperatura del gas no varía, ¿qué conclusión nos permite obtener el experimento sobre la dependencia de la energía interna del gas con su volumen a temperatura fija?

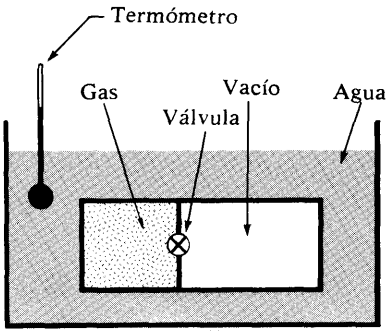



*Fig. 5.21* Aparato para estudiar la expansión libre de un gas.

**5.19 Razonamientos entrópicos aplicados a la capacidad térmica de un metal superconductor**

La capacidad térmica $C_n$ de un metal normal a una temperatura absoluta muy baja es de la forma $C_n = \gamma T$, en donde $\gamma$ es una constante característica del metal. Si dicho metal es superconductor por debajo de una temperatura crítica $T_c$, su capacidad térmica $C_s$ en el estado superconductor en el intervalo de temperaturas $0 \leq T \leq T_c$ viene dada aproximadamente por la relación $C_s = \alpha T^3$, en donde $\alpha$ es una constante. No se absorbe ni se emite calor cuando un metal se transforma de su estado normal a su estado superconductor a la temperatura crítica $T_c$. Por consiguiente, a esta temperatura crítica $S_n = S_s$, en donde $S_n$ y $S_s$ designan las entropías del metal en sus estados normal y superconductor, respectivamente.

*a*) ¿Qué afirmaciones pueden hacerse acerca de las entropías $S_n$ y $S_s$ en el límite cuando $T \to 0$?

*b*) Utilizar la respuesta de la parte (*a*) y la conexión entre la capacidad térmica y la entropía para hallar una relación entre $C_s$ y $C_n$ a la temperatura crítica $T_c$.

**5.20 Capacidad térmica de una agrupación de osciladores armónicos**

Consideremos una agrupación de $N$ osciladores armónicos simples que interaccionan débilmente a una temperatura absoluta $T$. (Dicha agrupación de osciladores proporciona un modelo aproximado para los átomos de un sólido.) Supóngase que la frecuencia angular clásica de cada oscilador es $\omega$.

*a*) Usar el resultado obtenido para la energía media en el Prob. 4.22 para hallar la capacidad térmica $C$ (con todos los parámetros externos fijos) de esta agrupación de osciladores.

*b*) Hacer un esquema mostrando cómo depende la capacidad térmica $C$ de la temperatura absoluta $T$.

*c*) ¿Cuál es la capacidad térmica a temperaturas suficientemente elevadas para que $kT \gg \hbar\omega$?

***5.21 Calor específico de un gas diatómico**

Considérese un gas diatómico ideal (como el $N_2$) a una temperatura absoluta $T$ próxima a la ambiente. Esta temperatura es suficientemente baja para que una molécula esté siempre en su estado inferior de vibración, pero lo suficientemente alta para que la molécula esté distribuida entre muchos de sus estados de rotación posibles.

*a*) Utilizar el resultado del Prob. 4.23 para obtener una expresión que indique la energía media de una molécula diatómica en el gas. Esta energía deberá incluir la energía cinética del movimiento de su centro de masas y la energía de rotación de la molécula alrededor de dicho centro de masas.

b) Utilizar la respuesta a la parte (*a*) para determinar el calor específico molar $c_v$ a volumen constante de un gas ideal diatómico. ¿Cuál es el valor numérico de $c_v$?

***5.22 Fluctuaciones de energía de un sistema en contacto con un foco calorífico**

Consideremos un sistema arbitrario en contacto con un foco calorífico a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$. Utilizando la distribución canónica, vimos en el Prob. 4.18 que $\bar{E} = -(\partial \ln Z/\partial\beta)$ donde

$$Z \equiv \sum_r e^{-\beta E_r} \tag{i}$$

es la suma extendida a todos los estados del sistema.

*a*) Deducir una expresión para $\overline{E^2}$ en función de $Z$, o mejor todavía, de $\ln Z$.

*b*) La dispersión de la energía $\overline{(\Delta E)^2} \equiv \overline{(E - \bar{E})^2}$ puede escribirse en la forma $\overline{E^2} - \bar{E}^2$. (Véase Prob. 2.8). Utilizar esta relación y la respuesta a la parte (*a*) para demostrar que

$$\overline{(\Delta E)^2} = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial\beta^2} = -\frac{\partial \bar{E}}{\partial\beta} \tag{ii}$$

*c*) Demostrar que la desviación standard $\underset{\sim}{\Delta}E$ de la energía puede expresarse de un modo muy general en función de la capacidad térmica $C$ del sistema (cuyos parámetros externos se mantienen fijos) por

$$\underset{\sim}{\Delta}E = T(kC)^{1/2} \tag{iii}$$

*d*) Supóngase que el sistema considerado es un gas ideal monoatómico compuesto por $N$ moléculas. Utilizar el resultado general (iii) para hallar una expresión explícita para $(\underset{\sim}{\Delta}E/\bar{E})$ en función de $N$.

# Cap. 6

# La distribución canónica según la aproximación clásica


*6.1 La aproximación clásica 236*

*6.2 Distribución de velocidades de Maxwell 244*

*6.3 Discusión sobre la distribución de Maxwell 248*

*6.4 Efusión y haces moleculares 254*

*6.5 El teorema de la equipartición 260*

*6.6 Aplicaciones del teorema de la equipartición 262*

*6.7 Calor específico de sólidos 265*

*Resumen de definiciones 270*

*Relaciones importantes 271*

*Sugerencias para lecturas suplementarias 271*

*Problemas 271*

## *Capítulo 6 La distribución canónica según la aproximación clásica*

La distribución canónica (4.49) representa un resultado sencillo de importancia fundamental y de una utilidad práctica extraordinariamente grande. Como demostramos en el Capítulo 4, puede aplicarse directamente para calcular las propiedades de equilibrio de los más diversos sistemas. Así vimos específicamente cómo puede utilizarse para deducir las propiedades magnéticas de un sistema de spines o para calcular la presión y el calor específico de un gas ideal. Examinamos también varias aplicaciones interesantes en los problemas al final del Capítulo 4. Nos llevaría demasiado lejos discutir el amplio campo de otras aplicaciones importantes, tarea que podría llenar fácilmente algunos libros. Sin embargo en el presente capítulo deseamos mostrar algunos resultados útiles y particularmente sencillos que se deducen inmediatamente de la distribución canónica cuando son aplicables las aproximaciones de la mecánica clásica.

### *6.1 La aproximación clásica*

Sabemos que la descripción cuántica de un sistema de partículas, en circunstancias apropiadas, puede aproximarse por una descripción en términos de la mecánica clásica. En esta sección deseamos examinar las dos cuestiones siguientes: 1) ¿Bajo qué condiciones puede esperarse que sea una aproximación válida una teoría estadística expresada en función de conceptos clásicos? 2) Si la aproximación es permisible, ¿cómo puede formularse la teoría estadística en términos clásicos?

#### Validez de la aproximación clásica

La aproximación clásica *no* puede ciertamente ser válida si la temperatura absoluta es suficientemente baja. En efecto, supongamos que la energía térmica típica $kT$ es menor que (o comparable a) el espaciado medio $\Delta E$ entre los niveles energéticos del sistema. Resulta entonces de gran importancia que las energías posibles del sistema estén cuantizadas de modo que resulten separadas en cantidades discretas. Por ejemplo, la distribución canónica (4.49) implica que las probabilidades de hallar el sistema en su estado de energía $E$ o en un estado con la energía inmediata más elevada $E + \Delta E$ sean muy diferentes. Por otra parte, si $kT \gg \Delta E$, las probabilidades varían muy poco de un estado a otro. El hecho de que las energías posibles son discretas en lugar de continuas resulta ser entonces de poca importancia relativamente y puede ser posible

una descripción clásica. La conclusión definida que surge a partir de estos comentarios es que

| una descripción clásica no puede ser válida si |
|---|
| $kT \lesssim \Delta E$ |

(1)

La aproximación clásica deberá ser ciertamente válida si puede demostrar que los efectos cuánticos son de importancia despreciable. La limitación cuántica fundamental al empleo lógico de los conceptos clásicos está expresada por el principio de incertidumbre de Heisenberg. Este afirma que no puede realizarse con precisión infinita una determinación simultánea de una coordenada de posición $q$ y de su correspondiente cantidad de movimiento $p$, sino que estas magnitudes están sometidas a incertidumbres mínimas de magnitudes respectivas $\Delta q$ y $\Delta p$, de modo que

$$\Delta q \, \Delta p \gtrsim \hbar \tag{2}$$

en donde $\hbar \equiv h/2\pi$ es la constante de Planck dividida por $2\pi$. Examinemos entonces la descripción clásica de un sistema a una temperatura particular. Para que tenga significado, esta descripción clásica debe ser capaz de considerar una partícula del sistema localizada dentro de cierta distancia mínima típica que designaremos por $s_0$. Además, designaremos por $p_0$ la cantidad de movimiento típico de la partícula. Si $s_0$ y $p_0$ son lo suficientemente grandes como para que

$$s_0 p_0 \gg \hbar$$

las limitaciones impuestas por el principio de incertidumbre de Heisenberg deberían resultar de importancia despreciable y la descripción clásica sería, de acuerdo con esto, válida. Así llegamos a la conclusión de que

| una descripción clásica será válida | | |
|---|---|---|
| si | $s_0 p_0 \gg \hbar$ | (3*a*) |
| es decir, si | $s_0 \gg \lambda\!\!\!^{-}_0$ | (3*b*) |

en donde hemos introducido la longitud característica, $\lambda\!\!\!^{-}_0$ definida por

$$\lambda\!\!\!^{-}_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} = \frac{1}{2\pi}\frac{h}{p_0} \tag{4}$$

que es precisamente la longitud de onda de De Broglie $h/p_0$ dividida por $2\pi$. Lo estipulado en (3 *b*) afirma sencillamente que los efectos cuánticos pueden ser despreciables si la mínima dimensión clásica significativa $s_0$ es grande comparada con la longitud de onda de De Broglie de la partícula. Las propiedades ondulatorias de la partícula resultan carecer entonces de importancia.

**Descripción clásica**

Supóngase que se justifica un estudio clásico de un sistema de partículas. Entonces, las cuestiones básicas que deben examinarse son precisamente las mismas que las que constituyeron el punto de partida de nuestras consideraciones cuánticas al comienzo del Capítulo 3. En particular, la primera cuestión que se presenta es la siguiente: ¿cómo se especifica el estado microscópico de un sistema descrito en términos de la mecánica clásica?

Empecemos considerando el caso muy sencillo de un sistema compuesto por una partícula sola moviéndose en una dimensión. La posición de esta partícula puede describirse mediante una sola coordenada a la que llamaremos $q$. La especificación completa del sistema en mecánica clásica requiere entonces un conocimiento de la coordenada $q$ y de sus correspondientes cantidades de movimiento $p$.[1] (Es siempre posible clásicamente el conocimiento simultáneo de $q$ y $p$ en cualquier instante. Se necesitan también para una descripción completa, de modo que puedan predecirse unívocamente los valores de $p$ y $q$ en cualquier otro instante de acuerdo con las leyes de la mecánica.) Es posible representar la situación geométricamente dibujando unos ejes cartesianos señalados con $q$ y $p$ como se ven en la Fig. 6.1. La especificación de $q$ y $p$ es equivalente entonces a especificar un punto en este espacio bidimensional (normalmente llamada *espacio de fase*).

Con objeto de describir la situación en que intervienen las variables continuas $q$ y $p$, de modo que se puedan contar los posibles estados de la partícula, es conveniente seguir el procedimiento de la Sección 2.6, subdividiendo las variables $q$ y $p$ en intervalos discretos pequeños arbitrarios. Por ejemplo, se pueden escoger intervalos fijos de tamaño $\delta q$ para la subdivisión de $q$

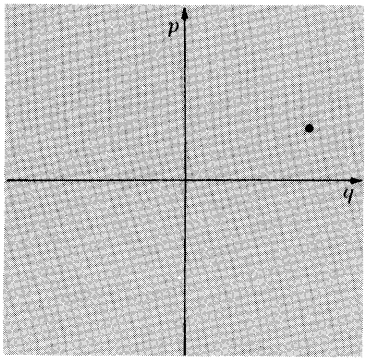



***Fig. 6.1*** Espacio de fases clásico para una sola partícula en una dimensión.

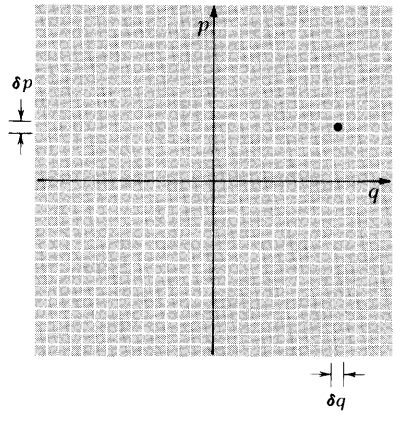



***Fig. 6.2*** El espacio bidimensional de la figura anterior se indica ahora subdividido en celdas iguales de "volumen" $\delta q\, \delta p = h_0$.

[1] Si $q$ designa una coordenada cartesiana ordinaria y si no existe ningún campo magnético, la cantidad de movimiento $p$ está relacionada simplemente con la velocidad $v$ de la partícula de masa $m$ por la relación de proporcionalidad $p = mv$. La descripción en función de la cantidad de movimiento $p$ en lugar de la velocidad $v$ es, sin embargo, válida en casos más generales y, por ello, es la única que se usa comúnmente.

e intervalos pequeños fijos de tamaño $\delta p$ para la subdivisión de $p$. El espacio de fase está, pues, subdividido en pequeñas celdas de igual tamaño y de un "volumen" bidimensional (es decir, área)

$$\delta q\, \delta p = h_0$$

en donde $h_0$ es cierta constante pequeña (que tiene las dimensiones de un momento cinético). Una descripción completa del estado de la partícula puede darse entonces si se especifica que su coordenada está dentro de un determinado intervalo entre $q$ y $q + \delta q$ y que su momento está dentro de un intervalo particular entre $p$ y $p + \delta p$, es decir, especificando que el par de números $\{q, p\}$ está comprendido en un intervalo particular. Geométricamente esto equivale a especificar que el punto representado por $\{q\ ,\ p\}$ está dentro de una celdilla concreta del espacio de fases.

**Nota relativa al tamaño de $h_0$**

La especificación del estado de un sistema es claramente tanto más precisa cuanto menor se escoge el tamaño de las celdillas en las que se ha dividido el espacio de fases, es decir, cuanto menor se escoja $h_0$. Esta constante $h_0$ puede escogerse arbitrariamente pequeña en una descripción clásica. La descripción cuántica correcta impone, sin embargo, una limitación a la exactitud máxima que puede obtenerse en una especificación simultánea de una coordenada $q$ y de su cantidad de movimiento correspondiente $p$. Ciertamente, $p$ y $q$ pueden determinarse únicamente dentro de las incertidumbres $\Delta q$ y $\Delta p$ cuyo orden de magnitud debe satisfacer el principio de incertidumbre de Heisenberg $\Delta q\, \Delta p > h$. Una subdivisión del espacio de fases en celdillas de volumen menor que $h$ carece físicamente de sentido; es decir, si se escoge $h_0 < h$ se tendrá una especificación del sistema más precisa de lo que permite la teoría cuántica.

La generalización de la discusión anterior o un sistema arbitrariamente complejo es inmediata. Dicho sistema puede describirse por una serie de $f$ coordenadas $q_1, \ldots, q_f$ y de $f$ cantidades de movimiento correspondientes $p_1 \ldots p_f$, es decir, por un total de $2f$ números. (Como es normal, el número $f$ de coordenadas independientes necesarias para la descripción del sistema recibe el nombre de *número de grados de libertad* del sistema.) Con objeto de tratar con estas variables continuas de manera que se puedan contar los estados posibles del sistema, es nuevamente conveniente subdividir los valores posibles de la coordenada $i$, $q_i$ en intervalos fijos pequeños de valor $\delta q_i$, y los valores posibles del momento $i$, $p_i$ en intervalos fijos pequeños de valor $\delta p_i$. Para cada valor de $i$ puede escogerse el tamaño del intervalo de subdivisión de modo que el producto

$$\delta q_i \, \delta p_i = h_0 \tag{5}$$

en donde $h_0$ es cierta constante pequeña y arbitraria, de magnitud fija independiente de $i$. El estado del sistema puede especificarse entonces estableciendo que sus coordenadas y sus cantidades de movimiento son tales que la serie de valores

$$\{q_1, q_2, \ldots, q_f; p_1, p_2, \ldots, p_f\}$$

están comprendidos dentro de unos intervalos concretos. Resulta una conveniente interpretación geométrica si se considera que esta serie de valores constituyen de nuevo un "punto" en un *espacio de fases* de $2f$ dimensiones en donde cada eje cartesiano está marcado por una de las coordenadas o cantidad de movimiento [2]. La subdivisión en intervalos divide así este espacio en celdas pequeñas iguales de volumen $(\delta q_1 \, \delta q_2 \ldots \delta q_f \, \delta p_1 \, \delta p_2 \ldots \delta p_f) = h_0{}^f$. El estado del sistema puede describirse entonces especificando en qué serie particular de intervalos (es decir, en qué celdilla del espacio de fase) están comprendidas realmente las coordenadas $q_1$, $q_2$, ... ..., $q_f$ y las cantidades de movimiento $p_1$, $p_2$, ... $p_f$ del sistema. Para una mayor sencillez puede marcarse cada serie de intervalos (o celdillas del espacio de fase) con un cierto índice $r$, de modo que todas estas celdillas pueden relacionarse y numerarse en un orden conveniente $r = 1, 2, 3, \ldots$ Nuestro estudio puede resumirse completamente por observación de que

> el estado de un sistema en mecánica clásica puede describirse especificando la celdilla particular $r$ del espacio de fases en el que se encuentran las coordenadas y cantidades de movimiento del sistema. (6)

La especificación del estado de un sistema en mecánica clásica es, pues, muy semejante al de la mecánica cuántica, de modo que una celdilla en el espacio de fases en la descripción clásica es análoga a un estado cuántico en la descripción de la mecánica cuántica. Es conveniente señalar, sin embargo, una diferencia. En el caso clásico existe un elemento de arbitrariedad, puesto que el tamaño de una celdilla del espacio de fases (es decir, el valor de la constante $h_0$) puede escogerse caprichosamente. Por otra parte, en la descripción cuántica un estado cuántico es una cantidad definida sin am-

[2] A excepción del hecho de la imposibilidad de imaginarle fácilmente con nuestras mentes tridimensionales, este espacio de fase es completamente análogo al espacio de fase bidimensional de la Fig. 6.2.

bigüedad (debido esencialmente a que la teoría cuántica implica la constante de Planck que tiene un valor único).

**Mecánica estadística clásica**

La descripción estadística de un sistema en función de la mecánica clásica resulta ser ahora completamente análoga al de la mecánica cuántica. La diferencia está en la interpretación: mientras que en la teoría cuántica el microestado de un sistema se refiere a un estado cuántico particular de un sistema en la teoría clásica se refiere a una celdilla particular del espacio de fases. Cuando se considera un conjunto estadístico de sistemas, los postulados básicos introducidos en la teoría clásica son los mismos que los postulados correspondientes (3.17) y (3.18) de la teoría cuántica. En particular, la afirmación (3.19) de estos postulados se traduce en términos clásicos del modo siguiente: *si un sistema aislado está en equilibrio, se halla con igual probabilidad en cada uno de sus estados accesibles, es decir, en cada una de sus celdillas accesibles en el espacio de fases*[3].

**Ejemplo**

Con objeto de ilustrar las nociones clásicas en un caso simple, consideremos una sola partícula moviéndose en una dimensión sin ser influida por ninguna fuerza, pero confinada dentro de una caja de longitud $L$. Si designamos la coordenada de posición de esta partícula por $x$, las posiciones posibles de la partícula se ven entonces restringidas por una condición de la forma $0 < x < L$. La energía $E$ de la partícula de masa $m$ es simplemente su energía cinética, de modo que

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\frac{p^2}{m}$$

siendo $v$ la velocidad y $p = mv$ la cantidad de movimiento de la partícula. Supongamos que la partícula está aislada y se conoce, pues, que tiene una energía constante dentro de un cierto intervalo pequeño comprendido entre $E$ y $E + dE$. Entonces, su cantidad de movimiento debe estar comprendida dentro de un pequeño intervalo $dp$ alrededor de los valores posibles $dp = \pm\sqrt{2mE}$. La región del espacio de las fases accesibles a esta partícula es entonces la indicada por las áreas más oscuras indicadas en la Fig. 6.3. Si se ha subdividido el espacio de fases en celdillas de igual tamaño $\delta x\,\delta p = h_0$, esta región contiene un gran número de dichas celdillas. Éstas representan los estados accesibles en los que puede hallarse el sistema.

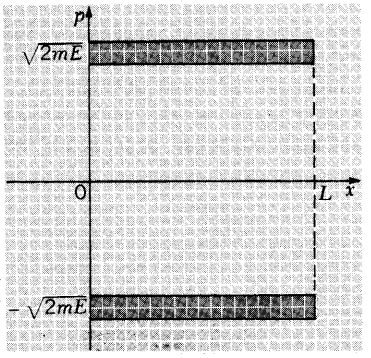



*Fig. 6.3* Espacio de fases clásico para una sola partícula que puede moverse libremente en una dimensión y está confinada dentro de una caja de longitud $L$. La partícula, especificada por su coordenada $x$ y su cantidad de movimiento $p$, tiene una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$. Los estados accesibles a la partícula están indicados por celdas contenidas dentro de las áreas sombreadas.

[3] Los postulados estadísticos pueden deducirse, mediante ciertas hipótesis, a partir de las leyes de la mecánica clásica, del mismo modo que (3.17) y (3.18) podían fundamentarse en las leyes de la mecánica cuántica. Dicha deducción clásica muestra, incidentalmente, que la descripción más apropiada en el caso general es la realizada en función de las coordenadas y las cantidades de movimiento (en lugar de coordenadas y velocidades). En todos los casos sencillos estudiados en este libro la diferencia, sin embargo, es trivial, puesto que la cantidad de movimiento $\mathbf{p}$ y la velocidad $\mathbf{v}$ de una partícula de masa $m$ en estos casos están siempre relacionadas por la proporcionalidad simple $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$.

Supongamos que la partícula está en equilibrio. El postulado estadístico afirma que la partícula tiene la misma probabilidad de hallarse con su coordenada $x$ y su cantidad de movimiento $p$ en una cualquiera de las celdillas iguales contenidas dentro de las áreas oscuras. Esto implica que la partícula tiene la misma probabilidad de tener una cantidad de movimiento en el intervalo $dp$ cerca de $+\sqrt{2mE}$ como en el intervalo $dp$ cerca de $-\sqrt{2mE}$. Implica también que la coordenada $x$ de la partícula tiene la misma probabilidad de tener cualquier valor comprendido en la longitud $L$ de la caja. Por ejemplo, la probabilidad de que la partícula esté situada en el tercio izquierdo de la caja es 1/3, puesto que el número de celdillas accesibles para las que $x$ está comprendido en el intervalo $0 < x < 1/3\ L$ es la tercera parte del número total de celdillas accesibles.

Los comentarios precedentes muestran que cualquier razonamiento general basado en postulados estadísticos y en el recuento de estados deberá ser igualmente válido en la descripción clásica. En particular, resulta que la deducción de la distribución canónica en la Sección 4.5 sigue siendo aplicable. Si un sistema $A$, descrito clásicamente, está en equilibrio térmico con un foco térmico a la temperatura absoluta $T = (k\beta)^{-1}$, la probabilidad $P_r$ de hallar este sistema en un estado particular $r$ de energía $E_r$ viene dado así por (4.49), de modo que

$$P_r \propto e^{-\beta E_r} \tag{7}$$

Aquí el estado $r$ se refiere a una celdilla particular del espacio de fases, en donde las coordenadas y cantidades de movimiento de $A$ tienen los valores particulares $\{q_1, \ldots, q_f;\ p_1, \ldots, p_f\}$. En correspondencia, la energía $E_r$ de $A$ designa la energía $E$ de este sistema cuando sus coordenadas y sus cantidades de movimiento tienen estos valores particulares, es decir,

$$E_r = E(q_1, \ldots, q_f; p_1, \ldots, p_f) \tag{8}$$

puesto que la energía de $A$ es función de sus coordenadas y cantidades de movimiento.

Es conveniente expresar la distribución canónica (7) en función de una *densidad* de probabilidad procediendo de la forma general que nos es familiar desde la Sección 2.6. Intentemos, pues, hallar la probabilidad siguiente

$$\mathcal{P}(q_1, \ldots, q_f; p_1, \ldots, p_f)\, dq_1 \cdots dq_f\, dp_1 \cdots dp_f$$
$$\equiv \text{la probabilidad de que el sistema } A \text{ en contacto con el foco térmico tenga su primera coordenada en el} \tag{9}$$

intervalo comprendido entre $q_1$ y $q_1 + dq_1 \ldots$, su coordenada $f$ en el intervalo entre $q_f$ y $q_f + dq_f$, su primera cantidad de movimiento en el intervalo $p_1$ y $p_1 + dp_1 \ldots$, y su cantidad de movimiento $f$ en el intervalo entre $p_f$ y $p_f + dp_f$.

Se supone aquí que los intervalos $dq_i$ y $dp_i$ son pequeños en el sentido de que la energía $E$ de $A$ no varía apreciablemente cuando $q_i$ cambia en una cantidad $dq_i$ o $p_i$ cambia en una cantidad $dp_i$. Se supone, sin embargo, que son grandes comparados con los intervalos utilizados en la subdivisión del espacio de fases, es decir, $dq_i \gg \delta q_i$ y $dp_i \gg \delta p_i$. El elemento de volumen $(dq_1 \ldots dq_f\ dp_1 \ldots \ldots dp_f)$ del espacio de fases contiene así muchas celdillas, cada una de ellas de volumen $(\delta q_1 \ldots \delta q_f\, \delta p_1 \ldots \delta p_f) = {h_0}^f$. (Véase Fig. 6.4.) En cada una de estas celdillas la energía del sistema $A$, y, por ello, también su probabilidad (7) son casi iguales. De aquí que la probabilidad deseada (9) se halle simplemente multiplicando la probabilidad (7) de hallar $A$ en una celdilla determinada del espacio de fases por el número total $(dq_1 \ldots dp_f)/{h_0}^f$ de dichas celdillas, es decir,

$$\mathcal{P}(q_1, \ldots, p_f)\, dq_1 \cdots dp_f \propto e^{-\beta E_r} \frac{dq_1 \cdots dp_f}{{h_0}^f}$$

o bien,

$$\boxed{\mathcal{P}(q_1, \ldots, p_f)\, dq_1 \cdots dp_f = C\, e^{-\beta E(q_1, \ldots, p_f)}\, dq_1 \cdots dp_f} \qquad (10)$$

en donde $C$ es simplemente cierta constante de probabilidad (que incluye a la constante ${h_0}^f$). El valor de esta constante está, naturalmente, determinado por el requisito de normalización de que la suma de la probabilidad (10) extendida a todas las coordenadas y cantidades de movimiento accesibles del sistema $A$ debe ser la unidad, es decir que

$$\int \mathcal{P}(q_1 \cdots p_f)\, dq_1 \cdots dp_f = 1$$

en donde la integral se extiende a toda la región del espacio de fase accesible al sistema $A$. Así pues, resulta inmediatamente que

$$C^{-1} = \int e^{-\beta E(q_1, \ldots, p_f)}\, dq_1 \cdots dp_f. \qquad (11)$$

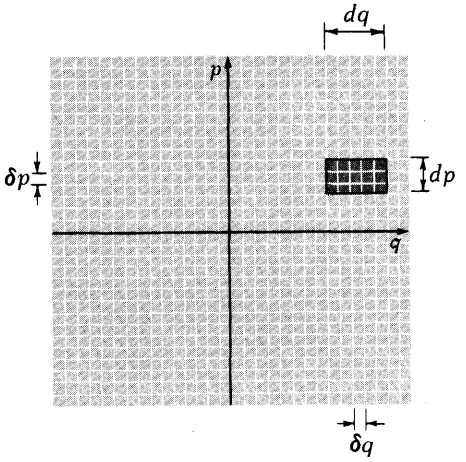



*Fig. 6.4* Ejemplo bidimensional de espacio de fases subdivididas en celdillas de igual volumen $\delta q\, \delta p = h_0$. La zona sombreada indica un elemento de volumen de tamaño $dq\, dp$ que contiene muchas celdillas.

Estas consideraciones generales se ilustrarán en la sección siguiente aplicándolas a un caso sencillo de gran importancia, el de de una sola molécula moviéndose en tres dimensiones.

### *6.2 Distribución de velocidades de Maxwell*

Consideremos un gas ideal confinado dentro de un recipiente de volumen $V$ y en equilibrio a la temperatura absoluta $T$. Este gas puede estar compuesto por varios tipos diferentes de moléculas. Supondremos que las condiciones son adecuadas para que sea permisible un estudio clásico de las moléculas del gas. Al final de nuestra discusión examinaremos en qué intervalo de condiciones puede esperarse que sean válidas dichas consideraciones clásicas. Razonemos, pues, en términos clásicos y enfoquemos nuestra atención sobre una molécula cualquiera del gas. Esta molécula constituye entonces un pequeño sistema diferenciado en contacto térmico con un foco térmico constituido por todas las demás moléculas y tiene una temperatura $T$. La distribución canónica resulta así directamente aplicable. Supongamos, por el momento, que la molécula es monoatómica. Si se desprecia cualquier campo de fuerzas externas (como el de la gravedad), la energía $\epsilon$ de esta molécula es entonces simplemente su energía cinética.

$$\epsilon = \frac{1}{2}m\mathbf{v}^2 = \frac{1}{2}\frac{\mathbf{p}^2}{m} \tag{12}$$

en donde $\mathbf{v}$ es la velocidad y $\mathbf{p} = m\,\mathbf{v}$, la cantidad de movimiento de la molécula de masa $m$. Hemos supuesto aquí que el gas está suficientemente diluido para considerarlo ideal; por ello, cualquier energía potencial de interacción con otras moléculas se supone que es despreciable. La energía de la molécula en cualquier punto dentro del recipiente, es, pues, independiente del vector de posición $\mathbf{r}$ de la molécula.

El estado de la molécula se describe clásicamente en función de sus tres coordenadas de posición $x, y, z$ y de las tres componentes correspondientes de la cantidad de movimiento $p_x, p_y, p_z$. Podemos entonces inquirir la probabilidad de que la posición de la molécula esté comprendida en el intervalo entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ (es decir, que su coordenada $x$ esté comprendida entre $x$ y $x + dx$, que su coordenada $y$ esté comprendida entre $y$ e $y + dy$ y que su coordenada $z$ esté comprendida entre $z$ y $z + dz$) y que simultáneamente su cantidad de movimiento esté comprendida entre $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ (es decir, que la componente $x$ de la cantidad de movimiento esté

comprendida entre $p_x$ y $p_x + dp_x$, que su componente $y$ esté comprendida entre $p_y$ y $p_y + dp_y$ y que su componente $z$ esté comprendida entre $p_z$ y $p_z + dp_z$). Este intervalo de las variables de posición y de cantidad de movimiento corresponden a un "volumen" del espacio de fase de tamaño $(dx\,dy\,dz\,dp_x\,dp_y\,dp_z) \equiv d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{p}$. Hemos introducido aquí las abreviaturas

$$d^3\mathbf{r} \equiv dx\,dy\,dz$$

y

$$d^3\mathbf{p} \equiv dp_x\,dp_y\,dp_z \tag{13}$$

para un elemento de volumen del espacio real y para un elemento de volumen del espacio de cantidades de movimiento, respectivamente. Aplicando la distribución canónica (10) obtenemos inmediatamente para la probabilidad deseada $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{p}$ de que la molécula tenga una posición entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y una cantidad de movimiento entre $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$ el resultado

$$\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta(p^2/2m)}\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{p} \tag{14}$$

en donde $\beta = (kT)^{-1}$. Hemos utilizado ahora la expresión (12) para la energía de una molécula y hemos escrito $p^2 = \mathbf{p}^2$. De modo equivalente podemos expresar este resultado en función de la velocidad $\mathbf{v} = \mathbf{p}/m$ de la molécula para hallar la probabilidad $\mathcal{P}'(\mathbf{r}, \mathbf{v})\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v}$ de que la molécula tenga una posición comprendida entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y una velocidad entre $\mathbf{v}$ y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. Así pues,
en donde $d^3\mathbf{v} \equiv dv_x\,dv_y\,dv_z$ y $v^2 = \mathbf{v}^2$.

$$\boxed{\mathcal{P}'(\mathbf{r},\mathbf{v})\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v} \propto e^{-(1/2)\beta m v^2}\,d^3\mathbf{r}\,d^3\mathbf{v}} \tag{15}$$

La probabilidad (15) es un resultado muy general que nos proporciona una información detallada sobre la posición y velocidad de cualquier molécula del gas. Nos permite deducir fácilmente una diversidad de resultados más especiales. Por ejemplo, se puede preguntar cuántas moléculas tienen una velocidad comprendida en un intervalo definido. O con mayor generalidad, si el gas se compone de una mezcla de diferentes tipos de moléculas con distintas masas (por ej., moléculas de helio y de argón), podemos preguntar cuántas moléculas de una clase determinada tienen velocidad comprendida dentro de un intervalo especificado. Centrando nuestra atención sobre las moléculas de una clase particular, podemos intentar el cálculo de

$$f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} \equiv \text{número medio de moléculas (de la clase especificada) } \textit{por unidad de volumen,} \text{ que tienen una velocidad entre } \mathbf{v} \text{ y } \mathbf{v} + d\mathbf{v}. \tag{16}$$

Como las $N$ moléculas del gas ideal se mueven independientemente sin interacción mutua apreciable, el gas constituye un conjunto estadístico de moléculas de las cuales una fracción dada por la probabilidad (15) tiene una posición comprendida entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y una velocidad entre $\mathbf{v}$ y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$. El número medio $f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}$ de (16) se obtiene, pues, simplemente multiplicando la probabilidad (15) por $N$, número total de moléculas de esta clase, y dividiendo por el elemento de volumen $d^3\mathbf{r}$. Así pues,

$$f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = \frac{N\mathcal{P}'(\mathbf{r},\mathbf{v})\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{v}}{d^3\mathbf{r}}$$

o bien

$$\boxed{f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = C\, e^{-(1/2)\beta m v^2}\, d^3\mathbf{v}} \tag{17}$$

en donde $C$ es una constante de proporcionalidad y $\beta \equiv (kT)^{-1}$. El resultado (17) se denomina *distribución de velocidades de Maxwell,* puesto que fue deducido por primera vez por Maxwell en 1859 (haciendo uso de razonamientos menos generales).

Obsérvese que la probabilidad $\mathcal{P}'$ de (15) [o el número medio $f$ de (17)] no depende de la posición $\mathbf{r}$ de la molécula. Este resultado, naturalmente, debe ser cierto por simetría, puesto que una molécula no tiene ninguna posición preferida en el espacio en ausencia de campos de fuerza externos. Obsérvese también que $\mathcal{P}'$ (o $f$) depende únicamente del módulo de $\mathbf{v}$ y no de su dirección, es decir,

$$f(\mathbf{v}) = f(v) \tag{18}$$

en donde $v = |\mathbf{v}|$. De nuevo esto es evidente por simetría, puesto que no existe ninguna dirección preferida en una situación en que el recipiente (y, por tanto, el centro de masas del gas completo) se considera que está en reposo.

**Determinación de la constante C**

La constante $C$ puede determinarse por el requisito de que la suma de (17) extendida a todas las velocidades posibles debe ser igual al nú-

mero total $n$ de moléculas (de la clase considerada) por unidad de volumen. Así, pues,

$$C\int e^{-(1/2)\beta m v^2}\, d^3\mathbf{v} = n \qquad (19)$$

o bien $C\iiint e^{-(1/2)\beta m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}\, dv_x\, dv_y\, dv_z = n.$

Por ello $C\iiint e^{-(1/2)\beta m v_x{}^2} e^{-(1/2)\beta m v_y{}^2} e^{-(1/2)\beta m v_z{}^2}\, dv_x\, dv_y\, dv_z = n,$

o bien $C\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x{}^2}\, dv_x \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_y{}^2}\, dv_y \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_z{}^2}\, dv_z = n$

Cada una de estas integrales tiene según (M.23), el mismo valor

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x{}^2}\, dv_x = \left(\frac{\pi}{\frac{1}{2}\beta m}\right)^{1/2} = \left(\frac{2\pi}{\beta m}\right)^{1/2}.$$

De aquí que $$C = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} \qquad (20)$$

y $$\boxed{f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{3/2} e^{-(1/2)\beta m v^2}\, d^3\mathbf{v}.} \qquad (21)$$

**Validez de los resultados para moléculas poliatómicas**

Supóngase que el gas considerado contiene moléculas que *no* son monoatómicas. Bajo las condiciones consideradas en los párrafos precedentes, el movimiento del centro de masas de una molécula de éstas puede tratarse aún por la aproximación clásica, aunque el movimiento intermolecular de rotación y vibración alrededor de su centro de masas deberá estudiarse normalmente en términos cuánticos. El estado de la molécula puede describirse entonces por la posición $\mathbf{r}$ y la cantidad de movimiento $\mathbf{p}$ de su centro de masas y especificando el estado cuántico particular $s$ que describe su movimiento intramolecular. La energía de la molécula es entonces

$$\epsilon = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \epsilon_s{}^{(i)} \qquad (22)$$

en donde el primer término de la derecha es la energía cinética del movimiento de su centro de masas y el segundo término es su energía intramolecular de rotación y vibración en el estado $s$. La distribución canónica nos permite escribir inmediatamente una expresión para la probabilidad $\mathcal{P}_s(\mathbf{r},\mathbf{p})\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}$ de que la molécula se halle en el estado en que la posición de su centro de masas esté comprendida entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$, que la cantidad de movimiento de su centro de masas esté entre $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$ y que su movimiento intramolecular venga especificado por $s$. Así, pues,

$$\mathcal{P}_s(\mathbf{r},\mathbf{p})\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta[p^2/2m+\epsilon_s{}^{(i)}]}\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p} \propto e^{-\beta p^2/2m}\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}\, e^{-\beta\epsilon_s{}^{(i)}}. \qquad (23)$$

Para hallar la probabilidad $\mathcal{P}(\mathbf{r},\mathbf{p})\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}$ de que el centro de masas tenga una posición comprendida entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r}+d\mathbf{r}$ y una cantidad de movimiento entre $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p}+d\mathbf{p}$, *independientemente* del estado del movimiento intramolecular de la molécula, es necesario únicamente sumar (23) respecto a todos los posibles estados intramoleculares $s$. Pero como la expresión (23) es simplemente un producto de dos factores, la suma extendida a todos los valores posibles del segundo factor da simplemente una cierta constante que multiplica al primer factor. El resultado (23) se reduce, pues,

a una expresión de la forma (14) que describe el centro de masas de la molécula. Por ello, tanto (15) como la distribución de velocidades (17), son resultados muy generales que permanecen válidos también al describir el movimiento del centro de masas de una molécula poliatómica en un gas.

### 6.3 *Discusión sobre la distribución de Maxwell*

La distribución de velocidades de Maxwell (17) nos permite deducir inmediatamente algunas otras distribuciones de velocidad que están relacionadas con ella, en particular la distribución de los módulos de las velocidades moleculares en un gas. Como veremos más adelante, algunos de estos resultados pueden comprobarse directamente mediante la experimentación directa. Exploremos algunas de estas consecuencias de la distribución de Maxwell y examinemos las condiciones bajo las cuales es de esperar que sea válida la distribución de Maxwell.

**Distribución de una componente de la velocidad**

Supóngase que enfocamos nuestra atención sobre la componente de la velocidad de una molécula a lo largo de una dirección particular, como por ejemplo, la dirección $x$. Examinemos la magnitud siguiente que describe a un tipo dado de moléculas.

$g(v_x)\,dv_x \equiv$ número de moléculas, por unidad de volumen, que tienen una componente $x$ de la velocidad en el intervalo comprendido entre $v_x$ y $v_x + dv_x$ (independientemente de los valores de las demás componentes de la velocidad).

Obtenemos este número sumando simplemente todas las moléculas que tienen una componente $x$ de la velocidad en este intervalo. Así pues,

$$g(v_x)\,dv_x = \int_{(v_y)}\int_{(v_z)} f(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v}$$

en donde las sumas (es decir, las integraciones) se extienden a todos los valores posibles de las componentes $y$ y $z$ de la velocidad de las moléculas. Por ello (17) nos da

$$g(v_x)\,dv_x = C\int_{(v_y)}\int_{(v_z)} e^{-(1/2)\beta m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}\,dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$= C\, e^{-(1/2)\beta m v_x^2}\, dv_x \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m(v_y^2+v_z^2)}\, dv_y\, dv_z$$

o bien

$$\boxed{g(v_x)\, dv_x = C'\, e^{-(1/2)\beta m v_x^2}\, dv_x} \tag{24}$$

puesto que la integración extendida a todos los valores de $v_y$ y $v_z$ da simplemente cierta constante que puede incluirse en $C'$, una constante nueva de proporcionalidad [4]. La constante $C'$ puede determinarse de nuevo por el requisito de que el número medio total de moléculas por unidad de volumen es igual a $n$, es decir, por la condición

$$\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)\, dv_x = C' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(1/2)\beta m v_x^2}\, dv_x = n$$

que da

$$C' = n\left(\frac{\beta m}{2\pi}\right)^{1/2} \tag{25}$$

El resultado (24) muestra que la componente $v_x$ de la velocidad se distribuye simétricamente alrededor del valor $v_x = 0$. El valor *medio* de cualquier componente de la velocidad de una molécula debe, por tanto, anularse siempre, es decir,

$$\overline{v_x} = 0 \tag{26}$$

Esto resulta evidente físicamente por simetría ya que la componente de $x$ de la velocidad de una molécula tiene la misma probabilidad de ser positiva que negativa. Matemáticamente, este resultado es una consecuencia de la definición de valor medio [5]

$$\bar{v}_x \equiv \frac{1}{n}\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)\, v_x\, dv_x$$

El integrando es, en este caso, una función impar de $v_x$ (es decir, invierte su signo cuando cambia de signo $v_x$) puesto que $g(v_x)$ es una función par de $v_x$ (es decir, permanece invariable al someterle a la misma operación, puesto que depende únicamente de $v_x^2$). Así pues, las contribuciones al integrando procedentes de $+v_x$ y $-v_x$ se anulan entre sí.

Obsérvese que $g(v_x)$ tiene su valor máximo cuando $v_x = 0$ y disminuye rápidamente cuando $|v_x|$ aumenta. Resulta ser despreciablemente pequeño cuando $|\beta m v_x^2| \gg 1$; esto es,

$$\text{si } |v_x| \gg (kT/m)^{1/2} \qquad g(v_x) \to 0 \tag{27}$$

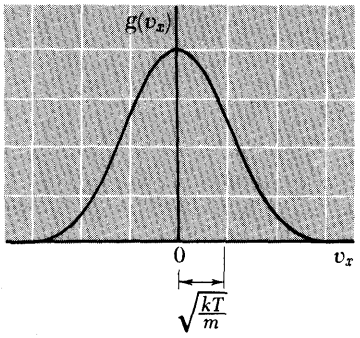



***Fig. 6.5*** Distribución de Maxwell mostrando el número medio $g(v_x)\, dv_x$ de moléculas, por unidad de volumen, que tienen su componente $x$ de la velocidad comprendido entre $v_x$ y $v_x + dv_x$.

[4] Obsérvese que (24) es una simple distribución de Gauss del tipo estudiado en el Apéndice A.1.

[5] El valor medio puede escribirse aquí en forma de integral de la misma manera que la ecuación (2.78).

La distribución $g(v_x)$ resulta cada vez más aguda alrededor de $v_x = 0$ si se reduce la temperatura absoluta $T$. Esto refleja simplemente el hecho de que la energía cinética media de una molécula se hace cada vez más pequeña cuando $T \to 0$.

Innecesario es decir que se obtiene un resultado análogo para las componente $v_y$ y $v_z$ puesto que todas las componentes de la velocidad son, debido a la simetría del fenómeno, completamente equivalentes.

**Distribución de los módulos de las velocidades moleculares**

Considerando una clase determinada de moléculas, examinemos ahora la magnitud

$F(v)\,dv \equiv$ número medio de moléculas, por unidad de volumen, que tienen un módulo de la velocidad $v \equiv |\mathbf{v}|$ en el intervalo comprendido entre $v$ y $v + dv$.

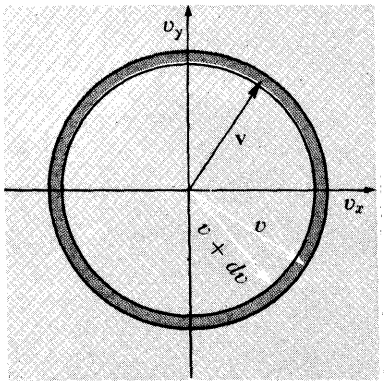



*Fig. 6.6* Espacio de velocidades indicado en dos dimensiones, de modo que el eje $v_z$ señala hacia el lector. La corteza esférica contiene todas las moléculas que tienen una velocidad $\mathbf{v}$ tal que $v < |\mathbf{v}| < v + dv$.

Podemos obtener este número sumando todas las moléculas que tienen velocidades cuyos módulos están en este intervalo, independientemente de su velocidad. Así pues,

$$F(v)\,dv = \int' f(\mathbf{v})\,d^3\mathbf{v} \tag{28}$$

en donde la prima en la integral indica que la integración se extiende a todas las velocidades que satisfacen la condición

$$v < |\mathbf{v}| < v + dv$$

es decir, a todos aquellos vectores velocidad que terminan en el espacio de velocidades dentro de una corteza esférica de radio interior $v$ y radio exterior $v + dv$. Como $dv$ es infinitesimal y $f(\mathbf{v})$ depende únicamente del módulo de $\mathbf{v}$, la función $f(\mathbf{v})$ tiene esencialmente el valor constante $f(v)$ en el dominio completo de la integración de (28) y puede, por tanto, salir fuera de la integral. La integral resultante representa simplemente el volumen en el espacio de velocidades de una corteza esférica de radio $v$ y espesor $dv$; este volumen es igual al área $4\pi v^2$ de esta corteza multiplicada por su espesor $dv$. De aquí que (28) se reduce sencillamente a

$$\boxed{F(v)\,dv = 4\pi f(v)\,v^2\,dv} \tag{29}$$

Haciendo uso de (17) queda de modo explícito,

$$\boxed{F(v)\,dv = 4\pi C\,e^{-(1/2)\beta m v^2} v^2\,dv} \tag{30}$$

en donde $C$ viene dado por (20). La relación (30) es la distribución de Maxwell de los módulos de las velocidades. Obsérvese que tiene un máximo por la misma razón responsable de los máximos que aparecían en nuestro estudio general de mecánica estadística. Cuando $v$ aumenta, el factor exponencial *disminuye,* pero el volumen del espacio de fase accesible a la molécula es proporcional a $v^2$ y *aumenta*; el resultado neto es un máximo suave.

Naturalmente, si $F(v)\,dv$ se suma para todos los valores posibles de $v = |\mathbf{v}|$ el resultado debe ser de nuevo el número total medio $n$ de moléculas por unidad de volumen, es decir,

$$\int_0^\infty F(v)\,dv = n. \tag{31}$$

El límite inferior de la integral refleja el hecho de que, en virtud de su definición, el módulo de la velocidad $v \equiv |v|$ de una molécula no puede ser negativo.

Una representación de $F(v)$ en función del módulo de la velocidad $v$ puede verse en la Fig. 6.7. La velocidad particular $v = \tilde{v}$ en la que $F(v)$ tiene su valor máximo se denomina *velocidad más probable.* Puede obtenerse imponiendo la condición $dF/dv = 0$. Haciendo uso de (30), esta condición se reduce a

$$(-\beta m v\, e^{-(1/2)\beta m v^2})v^2 + e^{-(1/2)\beta m v^2}(2v) = 0$$

de modo que

$$\tilde{v} = \sqrt{\frac{2}{\beta m}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}. \tag{32}$$

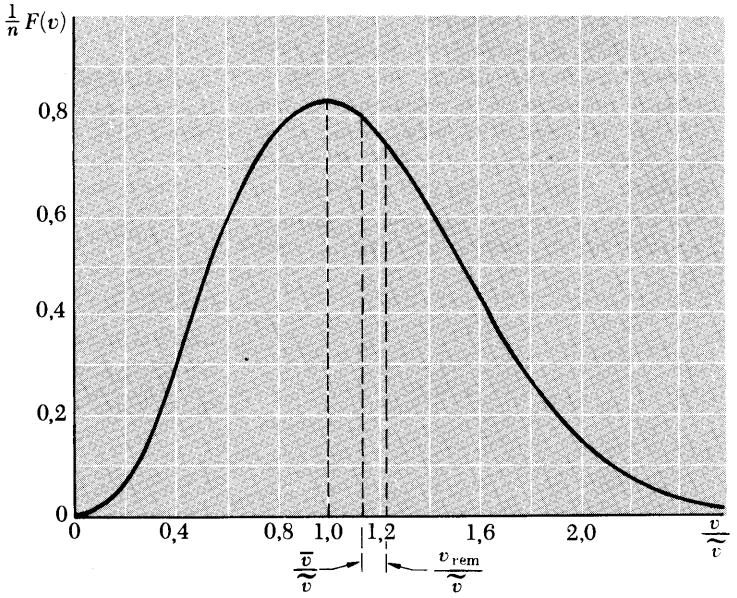



***Fig. 6.7*** Distribución de Maxwell en la que se indica el número medio $F(v)\,dv$ de moléculas, por unidad de volumen, que tienen velocidades cuyo módulo está comprendido entre $v$ y $v + dv$. Dicho módulo se expresa en función de la velocidad más probable $\tilde{v} = (2\,kT/m)^{1/2}$. También están indicadas la velocidad media $\bar{v}$ y la raíz cuadrática media de la velocidad $v_{\text{rem}} \equiv (\overline{v^2})^{1/2}$.

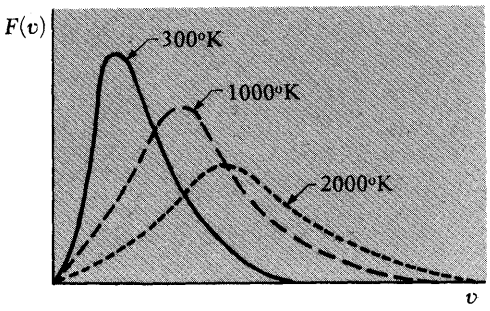



***Fig. 6.8*** Comportamiento de la distribución de Maxwell de velocidades moleculares de la temperatura.

Consideremos, por ejemplo, gas nitrógeno ($N_2$) a la temperatura ambiente, de modo que $T \approx 300°$ K. Como el peso molecular del $N_2$ es 28 y el número de Avogadro es $6 \times 10^{23}$ moléculas/mol, la masa de una molécula de nitrógeno $N_2$ es $m \approx 28/(6 \times 10^{23}) \approx 4{,}6 \times 10^{-23}$ g. Por tanto, (32) nos da para la velocidad más probable de dicha molécula de $N_2$ el valor

$$\tilde{v} \approx 4{,}2 \times 10^4 \text{ cm/seg} = 420 \text{ m/seg} \tag{33}$$

que es del orden de la velocidad del sonido en el gas.

**Validez del estudio clásico de un gas**

Examinemos ahora las condiciones que deben existir para que sea válido nuestro estudio clásico del gas ideal, y, por ello, también la distribución de velocidades de Maxwell. Nuestro criterio de validez es la condición (3) que resulta del principio de incertidumbre de Heisenberg. Si se satisface la condición (3), la descripción clásica puede ser adecuada ya que no afirma nada que pueda violar las limitaciones impuestas por las ideas cuánticas.

Como estamos simplemente interesados en órdenes típicos de magnitud, nos bastarán estimaciones aproximadas de las magnitudes que intervienen en (3). El valor típico $p_0$ de la cantidad de movimiento de una molécula de masa $m$ en un gas a temperatura $T$ puede encontrarse a partir de la velocidad más probable $v$ de dicha molécula. Así pues, según (32)

$$p_0 \approx m\tilde{v} = \sqrt{2mkT}$$

La correspondiente longitud de onda de De Broglie típica $\lambda\!\!\!^{-}_0$ de la molécula es entonces

$$\lambda\!\!\!^{-}_0 \equiv \frac{\hbar}{p_0} \approx \frac{\hbar}{\sqrt{2mkT}} \tag{34}$$

La descripción clásica considera que las moléculas son partículas discernibles que viajan a lo largo de trayectorias bien definidas. Este punto de vista sería válido ciertamente si no existiesen limitaciones cuánticas que prohiben que una molécula se localice dentro de una distancia no mayor que la separación típica $s_0$ entre moléculas próximas. Esto exige, de acuerdo con (3), que

$$\boxed{s_0 \gg \lambda\!\!\!^{-}_0} \tag{35}$$

(El estudio cuántico muestra que la influencia cuántica resulta ciertamente significativa cuando se viola la condición (35), pre-

cisamente debido a que la indiscernibilidad esencial de las moléculas adquiere entonces importancia fundamental). Para estimar la separación típica $s_0$ entre moléculas próximas, imaginemos que cada molécula está en el centro de un cubo pequeño de arista $s_0$. Estos cubos llenan el volumen $V$ disponible del gas compuesto por $N$ moléculas. Entonces,

$$s_0{}^3 N = V$$

o bien

$$s_0 = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} = n^{-1/3} \tag{36}$$

en donde $n \equiv N/V$ es el número de moléculas por unidad de volumen. La condición (35) para la validez de la aproximación clásica resulta, pues,

$$\frac{\lambda\!\!\!^{-}_0}{s_0} \approx \hbar \frac{n^{1/3}}{\sqrt{2mkT}} \ll 1. \tag{37}$$

Esto muestra que la aproximación clásica puede ser aplicable si el gas está suficientemente diluido, de modo que $n$ es pequeño, si la temperatura $T$ es suficientemente elevada y si la masa $m$ de una molécula no es demasiado pequeña.

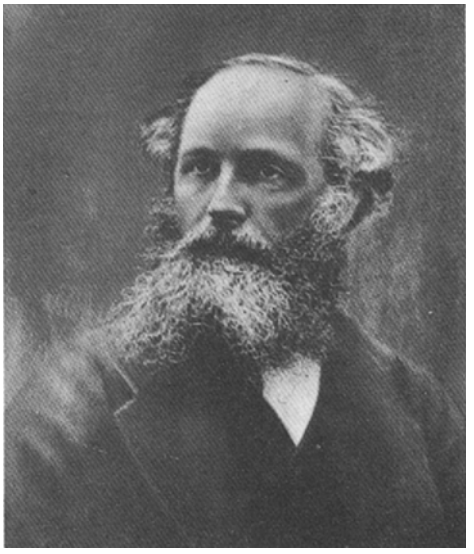


*Fig. 6.9* James Clerk Maxwell (1831-1897). Aunque mejor conocido por su trabajo fundamental sobre la teoría electromagnética, Maxwell contribuyó también notablemente a la termodinámica macroscópica y a la teoría atómica de los gases. Dedujo la distribución de velocidades moleculares en 1859. Después de emplear la primera parte de su vida profesional en la Universidad de Aberdeen en Escocia, fue profesor de la Universidad de Cambridge en 1871. (*Según G. Holton y D. Roller, "Foundations of Modern Physical Science", Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Cambridge, Mass.*, 1958. *Con permiso de los editores.*)

**Estimaciones numéricas**

Para estimar los valores típicos numéricamente, consideremos el gas helio (He) a la temperatura ambiente y a la presión atmosférica (760 mm Hg). Los parámetros de importancia son, entonces,
presión media $\bar{p}$
$= 760$ mm Hg $\approx 10^6$ dinas/cm$^2$;
temperatura $T$
$\approx 300\ ^\circ$K; por tanto
$kT \approx 4{,}1 \times 10^{-14}$ erg;
masa molecular $m$

$$= \frac{4}{6 \times 10^{23}} \approx 6{,}6 \times 10^{-24}\ \text{g}$$

De la ecuación de estado del gas ideal resulta

$$n = \frac{\bar{p}}{kT} = 2{,}5 \times 10^{19}\ \text{moleculas/cm}^3$$

(34) y (36) dan entonces las estimaciones

$$\lambda\!\!\!^{-}_0 \approx 0\,14\ \text{Å}$$

y

$$s_0 \approx 33\ \text{Å}$$

en donde 1 Å $= 10^{-8}$ cm. Aquí se satisface bien la condición (35) y la aproximación clásica debe ser muy buena. La mayoría de los gases tienen mayores pesos moleculares y, por tanto, longitudes de onda de De Broglie menores; la condición (35) se satisface entonces aún mejor.

Por otra parte, consideremos los electrones de conducción en un metal típico como el cobre. En primera aproximación pueden despreciarse las interacciones entre estos electrones, de modo que pueden considerarse como un gas ideal. Pero los valores numéricos de los parámetros significativos son entonces muy diferentes. La masa de un electrón es muy pequeña, alrededor de $10^{-27}$ g, o sea, 7300 veces menor que la de un átomo de He. Esto hace que la longitud de onda de De Broglie del electrón sea mucho mayor,

$$\lambda\!\!\!^{-}_0 \approx (0{,}14) \times \sqrt{7300} \approx 12\ \text{Å}$$

Además, como existe aproximadamente un electrón de conducción por átomo en el metal y como el

espaciado interatómico es 2 Å,

$$s_0 \approx 2\,\text{Å}$$

La distancia entre partículas es así mucho menor que en el caso del gas helio, es decir, los electrones en un metal forman un gas muy denso. Estas estimaciones muestran que la condición (35) no se satisface por los electrones de un metal. De aquí que no exista justificación para estudiar dichos electrones por la mecánica estadística clásica. De hecho resulta entonces esencial considerar un estudio completamente cuántico que tenga en cuenta el principio de exclusión de Pauli al que obedecen los electrones.

### 6.4 *Efusión y haces moleculares*

Consideremos un gas en equilibrio dentro de un recipiente. Supóngase que se hace ahora un pequeño orificio de diámetro $D$ (o una rendija estrecha de anchura $D$) en una de las paredes de este recipiente. Si el orificio es suficientemente pequeño, la perturbación que sufrirá el equilibrio del gas dentro del recipiente será despreciable. Las moléculas que escapan en pequeña cantidad a través del orificio hacia un espacio vacío que rodea el recipiente deberán constituir, por tanto, una muestra de las moléculas del gas en su estado de equilibrio. Además, las moléculas que han escapado así pueden ser colimadas por rendijas para formar un haz bien definido y, puesto que son pocas en número, su interacción mutua en este haz es insignificante. Las moléculas de dicho haz pueden estudiarse con dos objetivos posibles: 1) Puede ser interesante estudiar las propiedades de las moléculas del gas en equilibrio dentro del recipiente. Por ejemplo, se puede tener el deseo de comprobar si las moléculas en el recipiente tienen distribuidas sus velocidades de acuerdo con las predicciones de Maxwell. 2) Puede tener interés estudiar propiedades atómicas o nucleares fundamentales. Varios premios Nobel atestiguan lo fructífero de esta técnica. Basta mencionar los experimentos fundamentales de Stern y Gerlach que condujeron al descubrimiento del spin y del momento magnético asociado del electrón; los de Rabi y colaboradores que permitieron medir con precisión momentos magnéticos y los de Kush y Lamb que fueron útiles para orientarnos hacia nuestro moderno conocimiento de la teoría cuántica de las interacciones electromagnéticas [6].

¿Cuál debe ser el tamaño $D$ del orificio para que el equilibrio del gas del interior del recipiente se vea perturbado en una cuantía despreciable? El orificio debe ser suficientemente pequeño para

[6] Puede encontrarse un resumen acertado y de fácil lectura sobre los experimentos con haces moleculares en el artículo de O. R. Frisch en *Sci. American*, vol. 212, pág. 58 (mayo de 1965).

que las pocas moléculas que están en sus proximidades (y así consiguen escapar a su través) no influyan apreciablemente sobre el elevado número de moléculas del resto del gas. Esta condición se ve satisfecha si, durante el tiempo que una molécula permanece en la vecindad del orificio, no sufre prácticamente ninguna colisión con otras moléculas. Pero si la velocidad media de la molécula es $\bar{v}$, el tiempo que una molécula permanece cerca del orificio es del orden de $D/\bar{v}$. Por otra parte, el tiempo transcurrido entre dos choques sucesivos de una molécula con otra es del orden de $l/\bar{v}$, en donde $l$ es el recorrido libre medio de una molécula en el gas [7]. La condición precedente es, pues, equivalente a afirmar que,

$$\frac{D}{\bar{v}} \ll \frac{l}{\bar{v}}$$

o bien

$$D \ll l \tag{38}$$

Si se satisface esta condición, las moléculas dentro del recipiente permanecen esencialmente en equilibrio (aunque su número total disminuye lentamente) y el escape de las moléculas a través del orificio se denomina *efusión.*

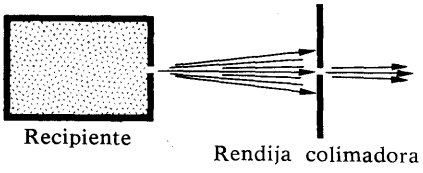



***Fig. 6.10*** Formación de un haz molecular mediante moléculas que escapan a través de un pequeño orificio en la pared de un recipiente.

**Nota**

El caso es apreciablemente diferente si $D \gg l$, de modo que las moléculas sufren choques frecuentes entre sí cerca del orificio. Cuando alguna molécula emerge a través del orificio (como en la Fig. 6.10) las moléculas que están detrás de ella se ven apreciablemente afectadas. Ya no pueden seguir chocando con las moléculas de su derecha que acaban de escapar a través del orificio, pero todavía sufren colisiones frecuentes con las moléculas de la izquierda. Estos choques hacen que las moléculas cerca del orificio experimenten una fuerza no equilibrada hacia la derecha y adquieren, por ello, una velocidad neta en la dirección del orificio. El movimiento resultante de todas estas moléculas que se mueven juntas como un grupo es entonces análogo al flujo del agua a través del orificio de un depósito. En este caso no se tiene efusión, sino *flujo hidrodinámico.*

Si el orificio es bastante pequeño para que se cumpla la condición (38), el equilibrio del gas no se ve influido apreciablemente por la presencia del orificio. De acuerdo con ello, el número medio $\mathcal{F}_0$ de moléculas que escaparían por unidad de tiempo a través del orificio es igual al número total medio de las que chocarían por unidad de tiempo sobre el área ocupada por el orificio si éste no

[7] Como se vio en la Sección 1.6, se define el recorrido libre medio como la distancia media recorrida por una molécula en el gas antes de que choque con otra molécula.

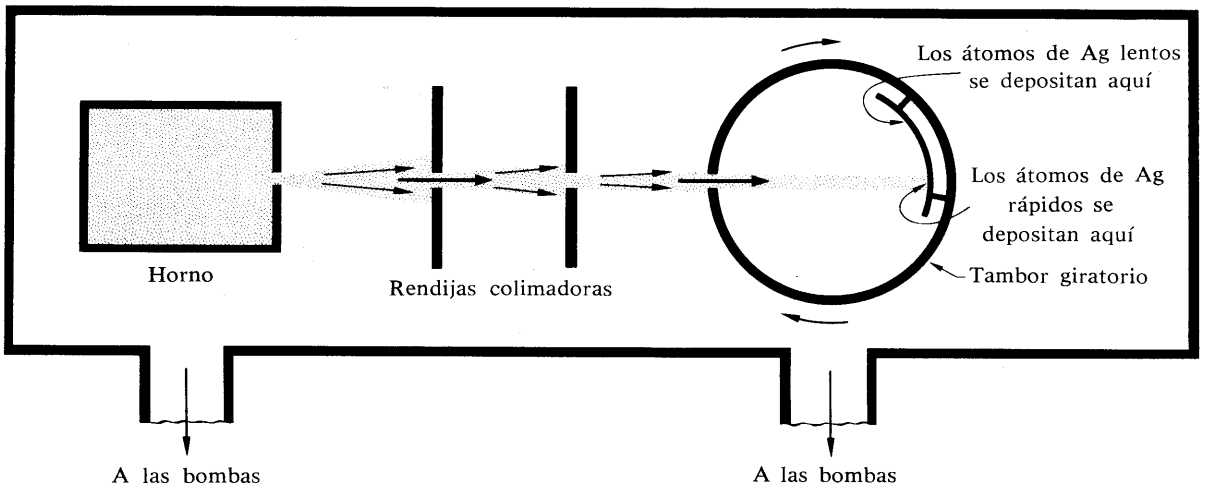



***Fig. 6.11*** Aparato de haz molecular para estudiar la distribución de velocidades de los átomos de plata. Los átomos de Ag se adhieren a la superficie interna del tambor después del impacto.

existiera. De aquí que $\mathcal{J}_0$ venga dado simplemente por la expresión aproximada (1.18) obtenida en la Sección 1.6, es decir,

$$\mathcal{J}_0 \approx \tfrac{1}{6} n\bar{v} \tag{39}$$

en donde $n$ es el número medio de moléculas por unidad de volumen y $\bar{v}$ su velocidad media [8]. Si se desea enfocar la atención únicamente sobre aquellas moléculas que tienen una velocidad entre $v$ y $v + dv$, el número medio $\mathcal{J}(v)\,dv$ de estas moléculas que escapan a través del orificio por unidad de tiempo viene dado aproximadamente, de un modo análogo a (39), por

$$\mathcal{J}(v)\,dv \approx \tfrac{1}{6}[F(v)\,dv]v \tag{40}$$

en donde $F(v)\,dv$ designa el número medio de moléculas que tienen una velocidad comprendida entre $v$ y $v + dv$. Usando la distribución de velocidades de Maxwell (30) se obtiene entonces la proporcionalidad

$$\mathcal{J}(v)\,dv \propto v^3 e^{-(1/2)\beta m v^2} \tag{41}$$

El último factor $v$ en (40) expresa meramente el hecho de que una molécula rápida tiene mayor probabilidad de escapar a través del orificio que una lenta.

Midiendo el número relativo de moléculas que tienen diversas velocidades en el haz molecular que emerge del orificio del recipiente se puede comprobar el resultado predicho (41) y, en consecuencia, la distribución de Maxwell en la que está basado. En

[8] Un cálculo exacto da, en lugar de (39), el resultado $\mathcal{J}_0 = \frac{1}{4} n\bar{v}$. Véase el Apéndice A.4 donde se discute dicho cálculo.

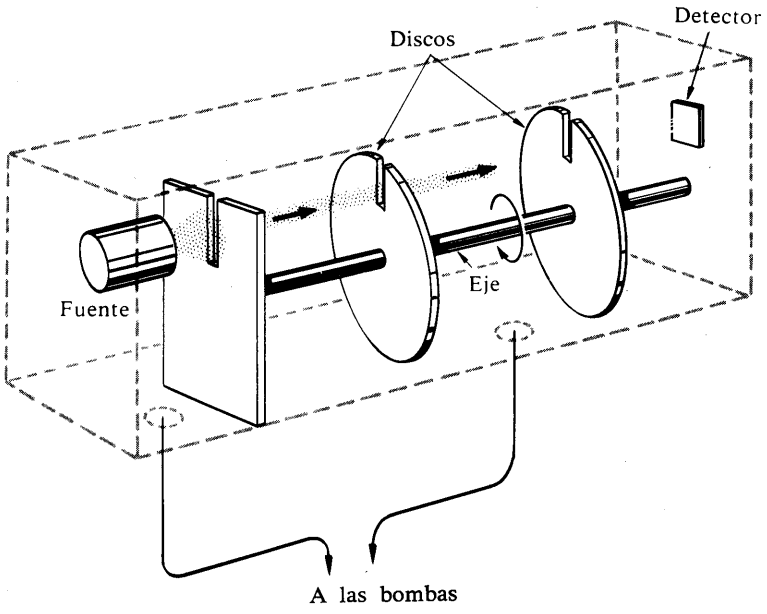



*Fig. 6.12* Aparato de haz molecular para estudiar la distribución de velocidades moleculares mediante un selector de velocidades. En el instante en que el haz de moléculas alcanza el segundo disco, la rendija del mismo se ha movido normalmente hasta una posición en la que el haz no puede pasar a su través. Unicamente se presenta una excepción si el disco ha girado una vuelta (o un número completo de vueltas) en el tiempo que necesitan las moléculas para recorrer la distancia entre los dos discos. (Se obtiene un selector de velocidades más eficaz si se montan en el mismo eje más de dos discos iguales.)

la Fig. 6.11 se muestra un dispositivo experimental para conseguir dicho objeto. En él se calienta plata en un horno para producir un gas de átomos de plata (Ag), algunos de los cuales emergen a través de una rendija estrecha constituyendo un haz atómico. Un tambor cilíndrico hueco con una rendija que gira sobre su eje con gran rapidez, está situado delante del haz. Cuando los átomos de Ag entran por la rendija del tambor necesitan tiempos diferentes para alcanzar la parte posterior del mismo, de modo que un átomo rápido necesita menos tiempo que otro lento. Así pues, como el tambor está girando, los átomos de Ag con diferente velocidad inciden en la superficie interior del tambor en sitios distintos en donde quedan adheridos. Un análisis del espesor de la capa de plata depositada en función de la distancia a lo largo de la superficie interior del tambor nos proporcionará, pues, una medida de la distribución de velocidades atómicas.

Un método más exacto para determinar la distribución de velocidades utiliza un dispositivo que selecciona las moléculas que tienen una velocidad determinada. (Véase la Fig. 6.12. El método es análogo al de la rueda dentada que empleó Fizeau para medir la velocidad de la luz.) En este método el haz molecular emerge por un orificio y se detecta en el otro extremo del aparato. El selector de velocidades que se coloca entre la fuente y el detector,

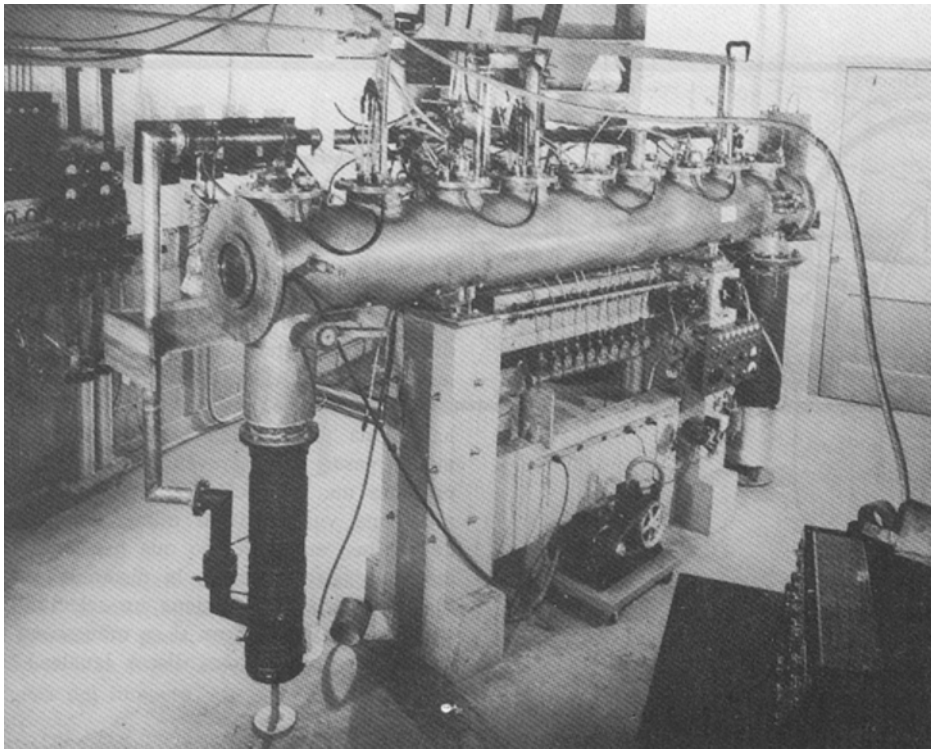


***Fig. 6.13*** Fotografía de un aparato de haz molecular moderno utilizado para estudiar las propiedades de las moléculas y átomos de hidrógeno. (*Fotografía por cortesía del profesor Norman F. Ramsey. Universidad de Harvard.*)

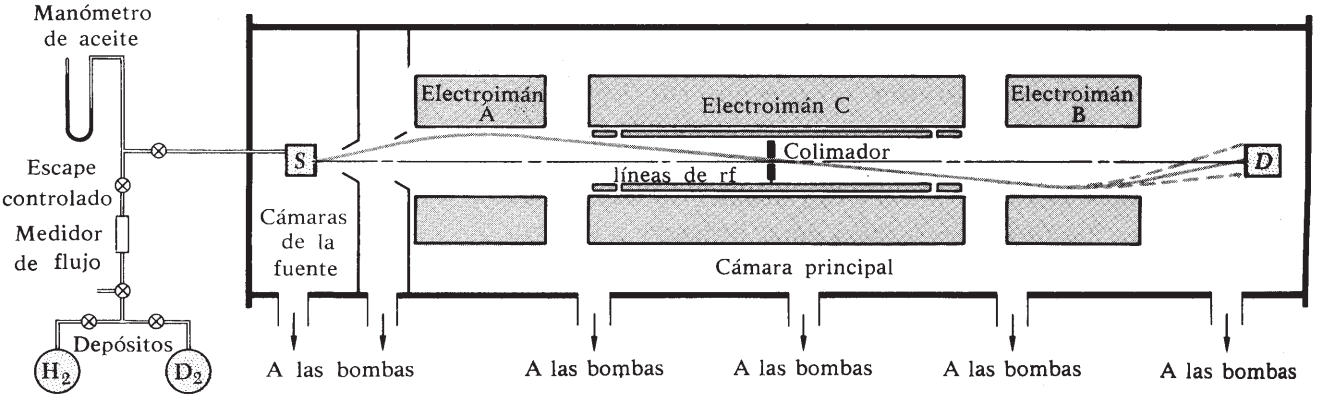



***Fig. 6.14*** Diagrama esquemático que muestra los componentes esenciales del aparato de haz molecular de la fotografía anterior. La fuente de moléculas es el recipiente *S*, mientras que *D* sirve para designar cierta clase de instrumento detector de las moléculas que llegan al otro extremo del aparato. Los campos magnéticos no homogéneos producidos por los electroimanes A y B ejercen fuerzas sobre los momentos magnéticos muy pequeños de las moléculas y así las desvía a lo largo de las trayectorias indicadas. Los experimentos sirven para detectar el efecto de la radiación de radiofrecuencia que actúa sobre las moléculas en la región experimental del electroimán *C*.

consiste en el caso más sencillo en un par de discos montados sobre un mismo eje que puede girar con una velocidad angular conocida. Los dos discos son iguales y tienen ambos una ranura en su periferia. Los discos giratorios actúan, pues, como dos obturadores que se abren y cierran alternativamente. Cuando los discos están alineados adecuadamente y sin girar, todas las moléculas pueden alcanzar el detector pasando a través de las ranuras de ambos discos. Pero cuando están girando, las moléculas que pasan a través de la ranura del primer disco sólo pueden alcanzar el detector si su velocidad es tal que el tiempo de vuelo necesario para alcanzar el segundo disco es igual al tiempo que emplea este último en dar una revolución (o un número entero de revoluciones [9]). En otro caso, chocarán contra la parte maciza del segundo disco y serán detenidas. Por consiguiente, diferentes velocidades angulares de rotación del disco permiten que moléculas de diferentes velocidades alcancen el detector. Las medidas del número relativo de moléculas que llegan al detector por segundo permiten así una comprobación directa de la distribución de velocidades moleculares. La validez de la distribución de Maxwell ha sido muy bien confirmada por dichos experimentos.

El fenómeno de efusión tiene también varias aplicaciones prácticas fuera del campo de los haces moleculares. Volviendo a la relación (39), obsérvese que el conocimiento de la temperatura absoluta $T$ y de la presión media $\bar{p}$ del gas nos permite calcular $n$ y $\bar{v}$. Así pues, la ecuación de estado de un gas ideal da $n = \bar{p}/kT$. Además, la velocidad media $\bar{v}$ de una molécula es aproximadamente igual a su velocidad más probable (32); de modo que $\bar{v} \propto (kT/m)^{1/2}$. De aquí que (39) resulte

$$\mathcal{F}_0 \propto \frac{\bar{p}}{\sqrt{mT}} \tag{42}$$

La velocidad de efusión $\mathcal{F}_0$ depende, por tanto, de la masa de la molécula ya que una molécula más ligera tiene una velocidad media mayor que otra más pesada y, por tanto, su efusión es más rápida. Esta propiedad puede explotarse para obtener un método práctico para la separación de isótopos. Supóngase que un recipiente está cerrado por una membrana que tiene orificios muy pequeños a través de los cuales puede producirse la efusión de las moléculas. Si se hace el vacío en el exterior de este recipiente

[9] Se pueden distinguir experimentalmente con facilidad las observaciones correspondientes a los diferentes números enteros.

y se llena con una mezcla gaseosa de dos isótopos en un cierto instante inicial, la concentración relativa del isótopo de mayor peso molecular aumentará en el recipiente al transcurrir el tiempo. Análogamente el gas extraído para mantener el vacío exterior estará más concentrado en el isótopo ligero. Este método de separación de isótopos ha tenido importancia práctica para obtener uranio rico en $^{235}U$, isótopo que sufre fácilmente fisión nuclear y es, pues, de gran importancia para el funcionamiento de reactores nucleares de potencia (o en la fabricación de armas nucleares). El uranio natural se compone en su mayor parte del isótopo $^{238}U$, pero mediante el empleo del compuesto químico hexafluoruro de uranio ($UF_6$), que es gaseoso a la temperatura ambiente, pueden separarse por efusión las moléculas ligeramente menos pesadas de $^{235}UF_6$ de las mucho más abundantes y ligeramente más pesadas moléculas de $^{238}UF_6$. Como la diferencia de masas entre estas moléculas es tan pequeña, el proceso de efusión debe repetirse muchas veces sucesivamente para obtener una concentración apreciablemente mayor del isótopo $^{235}U$.

### 6.5 *El teorema de la equipartición*

La distribución canónica en su forma clásica (10) es una función de las coordenadas y cantidades de movimiento que son variables continuas. Cualquier cálculo de valores medios puede reducirse, pues, al cálculo de integrales y no al cálculo de sumas discontinuas. Bajo ciertas condiciones la energía media de un sistema puede calcularse de un modo particularmente sencillo.

Para concretar, consideremos cualquier sistema descrito clásicamente en función de $f$ coordenadas $q_1, \ldots, q_f$ y $f$ cantidades de movimiento correspondientes $p_1, \ldots, p_f$. Su energía $E$ es entonces una función de estas variables, es decir, $E = \overline{E}(q_1, \ldots, q_f)$. Frecuentemente se da el caso de que esta energía tiene la forma

$$E = \epsilon_i(p_i) + E'(q_1, \ldots, p_f) \tag{43}$$

en donde $\epsilon_i$ es una función de la cantidad de movimiento particular $p_i$ sólo y en donde $E'$ depende de todas las coordenadas y cantidades de movimiento *excepto de* $p_i$. (Por ejemplo, la forma funcional (43) puede ser debida a que la energía cinética de una partícula dependa únicamente de sus componentes de la cantidad de movimiento, mientras que su energía potencial dependa sólo de su posición.) Supóngase que el sistema considerado está en

equilibrio térmico con un foco térmico a temperatura absoluta $T$. ¿Cuál es entonces el valor medio de la contribución $\epsilon_i$ de la energía en (43)?

La probabilidad de hallar el sistema con sus coordenadas y cantidades de movimiento en un intervalo próximo a $\{q_1, \ldots, q_f, p_1, \ldots, p_f\}$ viene dada por la distribución canónica (10) con la constante $C$ determinada por (11). Por definición, el valor medio de $\epsilon_i$ se halla realizando la suma (o integral) apropiada extendida a todos los estados posibles del sistema, es decir,

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta E(q_1,\ldots,p_f)}\,\epsilon_i\,dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta E(q_1,\ldots,p_f)}\,dq_1 \cdots dp_f} \tag{44}$$

en donde las integrales se extienden a todos los valores posibles de todas las coordenadas $q_1, \ldots, q_f$ y de todas las cantidades de movimiento $p_1, \ldots, p_f$. En virtud de (43), la expresión (44) se reduce a

$$\begin{aligned}\bar{\epsilon}_i &= \frac{\int e^{-\beta(\epsilon_i+E')}\,\epsilon_i\,dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta(\epsilon_i+E')}\,dq_1 \cdots dp_f} \\ &= \frac{\int e^{-\beta\epsilon_i}\epsilon_i\,dp_i \int' e^{-\beta E'}\,dq_1 \cdots dp_f}{\int e^{-\beta\epsilon_i}\,dp_i \int' e^{-\beta E'}\,dq_1 \cdots dp_f}\end{aligned}$$

en donde hemos hecho uso de la propiedad multiplicativa de la función exponencial. Las primas en los últimos signos integrales indican que se extienden a todas las coordenadas $q$ y cantidades de movimiento $p$ *excepto* a $p_i$. Pero como las integrales con primas son iguales en el numerador y denominador, pueden suprimirse obteniéndose inmediatamente el resultado simple

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{\int e^{-\beta\epsilon_i}\epsilon_i\,dp_i}{\int e^{-\beta\epsilon_i}\,dp_i} \tag{45}$$

En resumen, como $\epsilon_i$ depende sólo de la variable $p_i$, todas las demás variables carecen de importancia para calcular el valor medio de $\epsilon_i$.

La expresión (45) puede simplificarse aún más relacionando la derivada del numerador con la del denominador. Así pues,

$$\bar{\epsilon}_i = \frac{-\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\int e^{-\beta\epsilon_i}\,dp_i\right)}{\int e^{-\beta\epsilon_i}\,dp_i}$$

o bien

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i}\,dp_i\right) \tag{46}$$

en donde los límites explícitos de la integral reflejan el hecho de que la cantidad de movimiento $p_i$ puede adquirir todos los valores posibles entre $-\infty$ y $+\infty$.

Consideremos ahora el caso específico en que $\epsilon_i$ es una función cuadrática de $p_i$, como sería el caso si representa una energía cinética. En resumen, supóngase que $\epsilon_i$ tiene la forma

$$\epsilon_i = bp_i^2 \tag{47}$$

donde $b$ es una constante. Entonces, la integral en (46) se reduce

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i}\, dp_i = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta b p_i^2}\, dp_i = \beta^{-(1/2)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2}\, dy$$

en donde hemos introducido la variable $y \equiv \beta^{1/2} p_i$. De aquí que

$$\ln\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\beta\epsilon_i}\, dp_i\right) = -\tfrac{1}{2}\ln\beta + \ln\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-by^2}\, dy\right)$$

Pero la integral de la derecha *no* depende de $\beta$ en absoluto. La derivación de (46) nos da, pues, simplemente

$$\bar{\epsilon}_i = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{1}{2}\ln\beta\right) = \frac{1}{2\beta} \quad \text{o bien} \quad \boxed{\bar{\epsilon}_i = \tfrac{1}{2}kT} \tag{48}$$

Obsérvese que, aunque en el punto de partida (44) de nuestro cálculo aparecía un despliegue formidable de integrales, hemos podido deducir el resultado final (48) sin calcular ni una sola.

Si las formas funcionales (43) y (47) hubiesen sido iguales excepto en la intervención de una coordenada $q_i$, en lugar de una cantidad de movimiento $p_i$ todos nuestros razonamientos previos serían idénticos y nos hubiesen conducido, pues, de nuevo a (48). De aquí que establezcamos la siguiente proposición general, conocida con el nombre de *teorema de la equipartición*:

> Si un sistema descrito por la mecánica estadística clásica está en equilibrio a la temperatura absoluta $T$, cada término cuadrático independiente en su energía tiene un valor medio a igual a $\frac{1}{2}\ kT$. (48*a*)

## 6.6 *Aplicaciones del teorema de la equipartición*

### Calores específicos de un gas ideal monoatómico

La energía de una molécula en dicho gas es simplemente su energía cinética (12), es decir,

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \tag{49}$$

En virtud del teorema de equipartición, el valor medio de cada uno de los tres términos de esta expresión es igual a $\frac{1}{2}kT$. Por ello, resulta inmediatamente que

$$\bar{\epsilon} = \tfrac{3}{2}kT \tag{50}$$

Como un mol de gas se compone del número de Avogadro $N_a$ de moléculas, la energía media del gas es, pues,

por mol $$\bar{E} = N_a(\tfrac{3}{2}kT) = \tfrac{3}{2}RT \tag{51}$$

en donde $R \equiv N_a k$ es la constante universal de los gases. Según (5.23), el calor específico molar $c_V$ a volumen constante es entonces igual a

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}R \tag{52}$$

Este resultado está de acuerdo con el obtenido previamente en (5.26) sobre la base de un razonamiento cuántico aplicado a un gas suficientemente diluido para ser ideal y no degenerado [10]

**Energía cinética de una molécula en un gas**

Consideremos un gas cualquiera, no necesariamente ideal. La energía de una molécula de masa $m$ puede escribirse en la forma

$$\epsilon = \epsilon^{(k)} + \epsilon' \quad \text{en donde } \epsilon^{(k)} = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

El primer término $\epsilon^{(k)}$ es la energía cinética de la molécula y depende de los componentes de la cantidad de movimiento $p_x$, $p_y$, $p_z$, de su centro de masas. El término $\epsilon'$ puede depender de la posición del centro de masas de la molécula (si la molécula está situada en un campo externo de fuerzas o si interacciona apreciablemente con otras moléculas); puede depender de las coordenadas y cantidades de movimiento que describen la rotación o vibración de los átomos de la molécula respecto a su centro de masas (si la molécula no es monoatómica); pero no depende de la cantidad de movimiento de su centro de masas **p**. De aquí que el teorema de la equipartición nos permite nuevamente llegar a la conclusión de que

[10] De acuerdo con (37), los efectos cuánticos deben ser ciertamente poco importantes para un gas suficientemente diluido. El acuerdo entre los resultados cuánticos y clásicos era, pues, de esperar.

$$\overline{\frac{1}{2m}p_x^2} = \overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \frac{1}{2}kT \tag{53}$$

o bien

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \tag{54}$$

Como $\bar{v}_x = 0$ por simetría, como ya mencionamos en (26), el resultado (54) representa también la dispersión $\overline{(\Delta v_x)^2}$ de la componente $v_x$ de la velocidad. Los tres términos cuadráticos de la energía cinética $\epsilon^{(k)}$ dan, para su valor medio, como en (50) el resultado

$$\overline{\epsilon^{(k)}} = \tfrac{3}{2}kT \tag{55}$$

**Movimiento browniano**

Consideremos una partícula macroscópica de masa $m$ (aproximadamente de una micra de tamaño) suspendida en un fluido a una temperatura absoluta $T$. La energía de esta partícula puede escribirse de nuevo en la forma

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \epsilon'$$

Aquí el primer término es la energía cinética que depende de la velocidad $\mathbf{v}$ o de la cantidad de movimiento $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ del centro de masas de la partícula, mientras que $\epsilon'$ es la energía asociada con el movimiento de todos los átomos de la partícula respecto a su centro de masas. El teorema de la equipartición conduce nuevamente a los resultados (53) y (54) de modo que

$$\overline{v_x^2} = \frac{kT}{m} \tag{56}$$

Como el valor medio $\bar{v}_x = 0$ se anula por simetría, (56) nos da directamente la dispersión de la componente $v_x$ de la velocidad. El resultado (56) nos muestra así inmediatamente que la partícula no permanece en reposo, sino que siempre presenta una velocidad fluctuante. La existencia del fenómeno del movimiento browniano, estudiado en la Sección 1.4, es, pues, una consecuencia inmediata de nuestra teoría. El valor cuantitativo (56) nos indica también explícitamente que, si la masa $m$ de la partícula es suficientemente grande, las fluctuaciones se hacen tan pequeñas que llegan a ser inobservables.

**Oscilador armónico**

Consideremos una partícula de masa $m$ realizando oscilaciones armónicas simples en una dimensión. Su energía viene dada

entonces por $$\epsilon = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2 \tag{57}$$

El primer término es la energía cinética de la partícula cuya cantidad de movimiento se designa por $p_x$. El segundo término es su energía potencial si un desplazamiento $x$ de la partícula produce una fuerza restauradora $-\alpha x$, en donde $\alpha$ es una constante (llamada *constante del muelle*). Supongamos que el oscilador está en equilibrio con un foco térmico a temperatura $T$ lo suficientemente elevada para que el oscilador pueda describirse en función de la mecánica clásica. Entonces el teorema de la equipartición (48) puede aplicarse inmediatamente a cada uno de los términos cuadráticos de (57) para dar la energía media del oscilador

$$\bar{\epsilon} = \tfrac{1}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT = kT \tag{58}$$

### 6.7 *Calor específico de sólidos*

Como última aplicación del teorema de la equipartición estudiaremos el calor específico de sólidos a temperaturas suficientemente altas para que sea válida una descripción clásica. Consideremos, pues, un sólido simple cualquiera compuesto por $N$ átomos; por ejemplo, el sólido puede ser cobre, oro, aluminio o diamante. En virtud de las fuerzas mutuas existentes entre los átomos vecinos, la situación de equilibrio mecánico estable del sólido es aquella en que sus átomos están situados en posiciones regulares en la red cristalina. Sin embargo, todos los átomos son libres de moverse ligeramente alrededor de su posición de equilibrio. La fuerza (debida a los átomos vecinos) que tiende a restaurar el átomo en su posición de equilibrio se anula, naturalmente, cuando el átomo está realmente situado en su posición de equilibrio. Como el desplazamiento del átomo a partir de su posición de equilibrio es siempre muy pequeña, la fuerza restauradora debe en primera aproximación ser simplemente proporcional al desplazamiento atómico. Esta aproximación que es normalmente excelente, implica así que el átomo realiza alrededor de su posición de equilibrio un movimiento armónico simple en tres dimensiones.

Escogiendo adecuadamente la orientación de los ejes coordenados $x$, $y$, $z$, el movimiento de un átomo a lo largo de cualquiera de estos ejes, como el $x$, es entonces un movimiento armónico simple con una energía asociada $\epsilon_x$ de la forma (57), es decir,

$$\epsilon_x = \frac{1}{2m} p_x^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2 \tag{59}$$

Aquí $p_x$ designa la componente $x$ de la cantidad de movimiento del átomo, mientras que $x$ designa la componente $x$ del desplazamiento del átomo a partir de su posición de equilibrio. Al escribir (59) hemos supuesto que el átomo tiene una masa $m$ y está sometido a una fuerza restauradora de constante de muelle $\alpha$. En correspondencia, la frecuencia (angular) de oscilación del átomo a lo largo de la dirección $x$ vendrá dada entonces por

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \tag{60}$$

Para las energías $\epsilon_y$ y $\epsilon_z$ asociadas con el movimiento del átomo en las direcciones $y$ y $z$ se obtienen expresiones análogas. La energía total del átomo es, pues, de la forma

$$\epsilon = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \tag{61}$$

Si el sólido está en equilibrio a una temperatura absoluta $T$, que es bastante grande para que sea válida la aproximación de la mecánica estadística clásica, el teorema de la equipartición es aplicable inmediatamente a cada uno de los términos cuadráticos de (59). El valor medio de $\epsilon_x$ es, pues, simplemente

$$\bar{\epsilon}_x = \tfrac{1}{2}kT + \tfrac{1}{2}kT = kT \tag{62}$$

Análogamente, $\bar{\epsilon}_y = \bar{\epsilon}_z = kT$. Según (61), la energía media de un átomo es entonces

$$\bar{\epsilon} = 3kT$$

La energía media de un mol del sólido, que contiene el número de Avogadro, $N_a$ de átomos es, pues, simplemente

$$\bar{E} = 3N_a kT = 3RT \tag{63}$$

en donde $R = N_a k$ es la constante universal de los gases. De acuerdo con (5.23), el calor específico molar $c_V$ a volumen constante del sólido viene dado entonces por

$$c_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V$$

o bien

$$\boxed{c_V = 3R} \tag{64}$$

Haciendo uso del valor numérico (5.4) de $R$, la expresión anterior se transforma en[11]

$$c_V = 25 \text{ joules mol}^{-1} \text{ grado}^{-1} \tag{65}$$

[11] En calorías, $c_V \approx 6$ cal mol$^{-1}$ grado$^{-1}$.

Obsérvese la extraordinaria generalidad del resultado (64). Es completamente independiente de la masa atómica o del valor de la constante del muelle $\alpha$. Si el sólido contiene átomos de masas diferentes y con constantes de muelle distintas, el resultado (64) seguirá siendo válido. Si el sólido no es isótropo, la fuerza restauradora sobre un átomo tendrá un valor diferente a lo largo de direcciones diversas y las constantes de muelle en las direcciones $x$, $y$ y $z$ diferirían en correspondencia; pero el valor de la energía media por átomo sería $3\,kT$ y (64) seguiría siendo válida. Ciertamente, el análisis riguroso de la vibración simultánea de todos los átomos en el sólido demuestra que una descripción en función de los movimientos individuales de los átomos aislados es inadecuada y que el movimiento armónico simple está siendo realizado realmente por átomos que se mueven en grupos de diferentes tamaños [12]. Pero como (64) es independiente de las masas y constantes de muelle, su expresión sigue siendo válida. La única limitación (64) estriba en que la temperatura sea suficientemente elevada para que la aproximación clásica sea válida. Luego (64) afirma que

> A temperaturas suficientemente elevadas, todos los sólidos tienen el mismo calor específico molar $c_V$, independiente de la temperatura e igual a $3R$. (66)

Veremos inmediatamente que para la mayoría de los sólidos (el diamante es una notable excepción) la temperatura ambiente es suficientemente elevada para la validez de la aproximación clásica.

Históricamente, la validez de la proposición (66) fue descubierta primeramente de un modo empírico y se conoce con el nombre de *ley de Dulong y Petit*. La Tabla 6.1 relaciona los valores medidos directamente del calor específico molar $c_p$ (a *presión* constante) para algunos sólidos a la temperatura ambiente. Los valores del calor específico molar $c_V$ (a *volumen* constante) pueden obtenerse a partir de los valores correspondientes de $c_p$ después de aplicar algunas pequeñas correcciones [13]. Puede verse que los valores de

| *Sólido* | $c_p$ | $c_V$ |
|---|---|---|
| Aluminio | 24,4 | 23,4 |
| Bismuto | 25,6 | 25,3 |
| Cadmio | 26,0 | 24,6 |
| Carbono (diamante) | 6,1 | 6,1 |
| Cobre | 24,5 | 23,8 |
| Estaño (metálico) | 26,4 | 25,4 |
| Germanio | 23,4 | 23,3 |
| Oro | 25,4 | 24,5 |
| Plata | 25,5 | 24,4 |
| Plomo | 26,8 | 24,8 |
| Platino | 25,9 | 25,4 |
| Silicio | 19,8 | 19,8 |
| Sodio | 28,2 | 25,6 |
| Tungsteno | 24,4 | 24,4 |

***Tabla 6.1*** Valores de los calores específicos molares a presión constante $c_p$ y a volumen constante $c_V$ para algunos sólidos simples a una temperatura $T = 298\,°\text{K}$. Los valores de $c_V$ se dedujeron a partir de los valores de $c_p$ medidos directamente aplicándoles algunas pequeñas correcciones. Todos los valores se expresan en joules grado$^{-1}$ mol$^{-1}$. [Datos tomados de Dwight E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 2ª ed., p. 4-48 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963).]

[12] Es decir, según los *modos normales* del sólido.

[13] Es muy fácil hacer medidas de calores específicos de sólidos a presión atmosférica constante, permitiendo que el volumen del sólido varíe ligeramente, pero es muy difícil idear un dispositivo experimental garantizado que evite la dilatación del sólido cuando se eleva su temperatura. Como el volumen del sólido cambia sólo ligeramente como resultado de una variación de temperatura, la diferencia entre $c_p$ y $c_V$ es, sin embargo, muy pequeña. Puede calcularse fácilmente a partir del conocimiento de las propiedades macroscópicas medidas del sólido considerado.

$c_V$ relacionados en la Tabla anterior están, en conjunto, de acuerdo con el valor (65) predicho por la teoría. Se presentan discrepancias acusadas, sin embargo, en los casos del silicio y especialmente del diamante. La razón es que los efectos cuánticos son todavía importantes para esos sólidos incluso a temperaturas tan elevadas como 300° K.

**Validez de la aproximación clásica**

Veamos bajo qué circunstancia es de esperar que sea válido el estudio clásico anterior. El criterio lo proporciona nuevamente la condición (3). Consideremos, pues, un átomo vibrando que tiene una energía asociada con su movimiento en la dirección $x$. En virtud del teorema de equipartición aplicado a (59), la cantidad de movimiento $p_x$ del átomo es tal que

$$\frac{1}{2m}\overline{p_x^2} = \frac{1}{2}kT$$

La cantidad de movimiento de un átomo tiene, pues, un valor típico $p_0$ del orden de

$$p_0 \approx \sqrt{\overline{p_x^2}} \approx \sqrt{mkT} \tag{67}$$

Para asegurar la validez de la descripción clásica, los efectos cuánticos no nos deben impedir localizar un átomo dentro de una distancia típica $s_0$ del orden de la amplitud de vibración media de este átomo. Pero el teorema de la equipartición aplicado a (59) da

$$\tfrac{1}{2}\alpha\overline{x^2} = \tfrac{1}{2}kT$$

El valor típico $s_0$ del desplazamiento atómico es, pues, del orden de

$$s_0 \approx \sqrt{\overline{x^2}} \approx \sqrt{\frac{kT}{\alpha}} \tag{68}$$

De aquí que la condición (3) de que el principio de Heisenberg sea de importancia despreciable resulta ser simplemente

$$s_0 p_0 \approx kT\sqrt{\frac{m}{\alpha}} \gg \hbar$$

o bien

$$\boxed{kT \gg \hbar\omega} \tag{69}$$

en donde $\omega$ es, según (60), la frecuencia típica (angular) de oscilación de un átomo en el sólido. De modo equivalente, el criterio

(69) para la validez de la aproximación clásica puede escribirse en la forma

$$T \gg \Theta \quad \text{en donde} \quad \Theta \equiv \frac{\hbar\omega}{k} \tag{70}$$

es un parámetro de temperatura característico del sólido considerado.

**Estimaciones numéricas**

El valor de la frecuencia atómica de oscilación $\omega$ puede estimarse a partir de las propiedades elásticas del sólido considerado. Supóngase, por ejemplo, que se aplica una pequeña presión $\Delta p$ a un sólido[14]; en consecuencia, el volumen $V$ del sólido *disminuirá* en una cierta pequeña cantidad $\Delta V$. La magnitud $\kappa$ definida por

$$\kappa \equiv -\frac{1}{V}\frac{\Delta V}{\Delta p} \tag{71}$$

se denomina *compresibilidad* del sólido (el signo menos se introduce para que $\kappa$ resulte positivo). Se mide con facilidad y proporciona cierta información sobre las fuerzas que actúan entre los átomos del sólido

Intentemos deducir a partir de la compresibilidad $\kappa$ una estimación aproximada de la fuerza neta $F$ que actúa sobre un átomo cuando se desplaza de su posición de equilibrio en el sólido. Imaginemos, para mayor sencillez, que los átomos del sólido están situados en los centros de cubos de aristas $a$, de modo que el espaciado interatómico es también igual a $a$. Una presión en exceso $\Delta p$ aplicada a una superficie del sólido corresponde entonces a una fuerza $F = a^2\,\Delta p$ aplicada al área $a^2$ ocupada por un átomo solo (véase Fig. 6.15). Además, el cambio relativo de volumen del sólido bajo la influencia del incremento de presión $\Delta p$ es igual al cambio del volumen relativo ocupado por el átomo, de modo que

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{\Delta(a^3)}{a^3} = \frac{3a^2\,\Delta a}{a^3} = \frac{3\Delta a}{a}$$

Utilizando la definición (71) de la compresibilidad, la fuerza $F$ que actúa sobre un átomo está relacionada entonces con $\Delta a$ por

$$F = a^2\,\Delta p = a^2\left(-\frac{1}{\kappa}\frac{\Delta V}{V}\right) = -\frac{a^2}{\kappa}\frac{3\Delta a}{a}$$

o bien $$F = -\alpha\,\Delta a$$

en donde la constante $\alpha$, que relaciona la fuerza $F$ con el desplazamiento $\Delta a$ del átomo a partir de su posición de equilibrio viene dada por

$$\alpha = \frac{3a}{\kappa} \tag{72}$$

Con esta aproximación simple de una red supuesta cúbica de los átomos en el sólido, la frecuencia estimada de vibración (60) de un átomo en el sólido resulta ser, aproximadamente

$$\omega = \sqrt{\frac{\alpha}{m}} \approx \sqrt{\frac{3a}{\kappa m}} \tag{73}$$

Para obtener una apreciación de las magnitudes relevantes, calculemos el valor de $\omega$ para el cobre. Los parámetros medidos de este metal son[15]:

peso atómico

$$\mu = 63{,}5$$

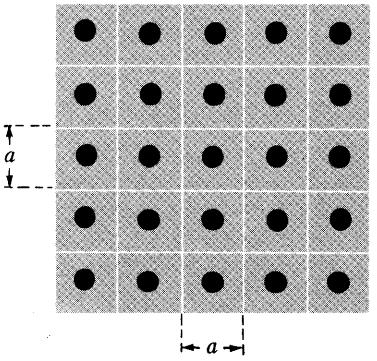



*Fig. 6.15* Vista superficial de un sólido cuyos átomos están ordenados en una red cúbica simple.

[14] No debe surgir ninguna confusión entre el símbolo $p$ utilizado para la presión y el mismo símbolo utilizado para designar la cantidad de movimiento.

[15] Los datos están tomados de Dwight E. Gray (ed.), *American Institute of Physics Handbook*, 2ª ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1963).

densidad

$$\rho = 8{,}95 \text{ g cm}^{-3}$$

compresibilidad

$$\kappa = 7{,}3 \times 10^{-13} \text{ dinas}^{-1} \text{ cm}^2$$

A partir de estos números hallamos para la masa atómica el valor

$$m = \frac{\mu}{N_a} = \frac{63{,}5}{6{,}02 \times 10^{23}} = 1{,}05 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Como $\rho = m/a^3$, la distancia interatómica es igual a

$$a = \left(\frac{m}{\rho}\right)^{1/3} = \left(\frac{1{,}05 \times 10^{-22}}{8{,}95}\right)^{1/3} = 2{,}34 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

De aquí que (73) dé para la frecuencia angular de vibración

$$\omega \approx \left[\frac{3\,(2{,}34 \times 10^{-8})}{(7{,}3 \times 10^{-13})(1{,}05 \times 10^{-22})}\right]^{1/2} = 3{,}02 \times 10^{13} \text{ radianes/s}$$

o para la frecuencia correspondiente

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} \approx 4{,}8 \times 10^{12} \text{ ciclos/s} \qquad (74)$$

Esta frecuencia cae en la zona infrarroja del espectro electromagnético.

La temperatura característica $\Theta$ definida en (70) es igual entonces a

$$\Theta \equiv \frac{\hbar\omega}{k} = \frac{(1{,}054 \times 10^{-27})(3{,}02 \times 10^{13})}{(1{,}38 \times 10^{-16})} \approx 230^\circ\text{K}. \qquad (75)$$

Por tanto, el resultado clásico $c_V = 3R$ sería válido para el cobre si $T \gg 230$ °K, es decir, empezará a ser razonablemente exacto a temperaturas del orden de la ambiente o mayores.

Por otra parte, consideremos un sólido como el diamante. La masa atómica de uno de sus átomos de carbono es 12, es decir, 5 veces menor que la de un átomo de cobre. Además, el diamante es un sólido muy duro, de modo que su compresibilidad es muy baja, cerca de 3 veces menor que la del cobre ($\kappa = 2{,}26 \times 10^{-13}$ dina$^{-1}$ cm$^2$). Así, pues, la frecuencia de vibración $\omega$ de un átomo de carbono en el diamante es, según (73), mucho mayor que la de un átomo de cobre en este metal. Más exactamente, para el diamante (densidad $\rho = 3{,}52$ g cm$^{-3}$) el parámetro de temperatura estimado $\Theta \approx 830$ °K. No es de esperar, pues, que sea aplicable la aproximación clásica al diamante a la temperatura ambiente y no debe sorprender el bajo valor de $c_V$ del diamante indicado en la Tabla 6.1.

Es evidente que el resultado clásico $c_V = 3\,R$ debe fallar a bajas temperaturas, en donde no se satisface la condición (69). En efecto, el resultado muy general (5.32) implica que, cuando se reduce la temperatura por debajo del intervalo de validez de (69), el calor específico $c_V$ debe disminuir de modo que finalmente tienda a cero, cuando $T \to 0$. Cualquier cálculo cuántico correcto debe dar este resultado límite. Si se admite que cada átomo del sólido vibra con la misma frecuencia $\omega$, el cálculo cuántico del calor específico $c_V$ puede llevarse a cabo muy fácilmente para dar una expresión aproximada de $c_V$ válida para *todas* las temperaturas. Los detalles se dejan como ejercicio en el Prob. 6.21.

### *Resumen de definiciones*

**Espacio de fases** Espacio cartesiano multidimensional cuyos ejes se señalan con todas las coordenadas y cantidades de movimiento que describen un sistema en mecánica clásica. Un punto de este espacio especifica todas las coordenadas y cantidades de movimiento del sistema.

**Distribución de velocidades de Maxwell** La expresión

$$f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} \propto e^{-(1/2)\beta m v^2}\, d^3\mathbf{v}$$

da el número medio de moléculas que tienen una velocidad comprendida entre $\mathbf{v}$ y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$ en un gas a la temperatura absoluta $T$. Es simplemente un caso especial de la distribución canónica.

**Efusión** Flujo de moléculas que salen de un recipiente a través de un pequeño orificio cuyo tamaño es mucho menor que el recorrido libre medio molecular.

## *Relaciones importantes*

Si un sistema descrito clásicamente está en equilibrio a la temperatura absoluta $T$, cada término cuadrático independiente $\epsilon_i$ de su energía tiene un valor medio

$$\bar{\epsilon}_i = \tfrac{1}{2}kT \qquad \text{(i)}$$

## *Sugerencias para lecturas complementarias*

O. R. Frisch, "Molecular Beams", *Sci. American* **212,** 58 (mayo 1965). Un buen estudio del amplio campo de experimentos de física fundamental, hechos posibles por las investigaciones de haces moleculares.

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*, cap. 7 (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965). Un estudio algo más detallado de la materia de este capítulo. (Ed. en español: Editorial del Castillo, Madrid.)

F. W. Sears, *Introducción a la Termodinámica. Teoría cinética de gases y Mecánica estadística*, 2.ª ed., caps. 11 y 12 (Ed. Reverté, Barcelona, 1958).

D. K. C. MacDonald, *Faraday, Maxwell, and Kelvin* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1964). Este libro contiene una breve descripción de la vida y trabajos científicos de Maxwell.

## *Problemas*

### 6.1 Espacio de fases de un oscilador armónico clásico

La energía de un oscilador armónico monodimensional, cuya coordenada de posición es $x$ y cuya cantidad de movimiento es $p$, viene dada por

$$E = \frac{1}{2m}p^2 + \frac{1}{2}\alpha x^2$$

en donde el primer término del segundo miembro representa su energía cinética y el segundo término su energía potencial. La masa de la partícula oscilante se designa por $m$ y la constante de muelle de la fuerza restauradora que actúa sobre la partícula por $\alpha$.

Considérese un conjunto de dichos osciladores; sabemos que la energía de cada oscilador está comprendida entre $E$ y $E + \delta E$. Considerando el problema clásicamente, indicar en un espacio de fases bidimensional $xp$ la región de estados accesibles al oscilador.

### 6.2 Gas ideal en un campo gravitatorio

Un gas ideal a la temperatura absoluta $T$ está en equilibrio en presencia de un campo gravitatorio descrito por una aceleración $g$ en sentido hacia abajo $(-z)$. La masa de cada molécula es $m$.

*a*) Utilizar la distribución canónica en su forma clásica para hallar

la probabilidad $\mathcal{P}(\mathbf{r}, \mathbf{p})\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}$ de que una molécula tenga una posición comprendida entre $\mathbf{r}$ y $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ y una cantidad de movimiento comprendida entre $\mathbf{p}$ y $\mathbf{p} + d\mathbf{p}$.

*b*) Hallar (con excepción de la constante de proporcionalidad) la probabilidad $\mathcal{P}'(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}$ de que una molécula tenga una velocidad entre $\mathbf{v}$ y $\mathbf{v} + d\mathbf{v}$, independientemente de su posición en el espacio. Comparar este resultado con la probabilidad correspondiente en ausencia de campo gravitatorio.

*c*) Hallar (con excepción de la constante de proporcionalidad) la probabilidad $\mathcal{P}''(z)\, dz$ de que una molécula esté situada a una altura comprendida entre $z$ y $z + dz$ independientemente de su velocidad o de su situación en un plano horizontal cualquiera.

**6.3 Estudio macroscópico de un gas ideal en un campo gravitatorio**

Considérese el gas ideal del último problema desde un punto de vista completamente macroscópico. Escribiendo las condiciones de equilibrio mecánico para una capa de gas situada entre las alturas $z$ y $z + dz$ y utilizando la ecuación de estado (4.92), deducir una expresión para $n(z)$, número de moléculas por unidad de volumen a la altura $z$. Comparar este resultado con la $\mathcal{P}''(z)\, dz$ deducida en el último problema sobre la base de la mecánica estadística.

**6.4 Distribución espacial de electrones en un campo eléctrico cilíndrico**

Un alambre de radio $r_0$ coincide con el eje de un cilindro metálico de radio $R$ y longitud $L$. El alambre se mantiene a un potencial positivo de $V$ statvolts respecto al cilindro. El sistema completo está a una cierta temperatura absoluta elevada $T$. Como resultado, los electrones emitidos por los metales calientes forman un gas diluido que llena el espacio cilíndrico y está en equilibrio con él. La densidad de estos electrones es tan baja que puede despreciarse su interacción electrostática mutua.

*a*) Utilizar el teorema de Gauss para obtener una expresión del campo electrostático que existe en los puntos situados a distancia radial $r$ del alambre ($r_0 < r < R$). El cilindro de longitud $L$ puede considerarse que es muy largo, de modo que puede despreciarse la influencia de sus extremos.

*b*) En el equilibrio térmico, los electrones forman un gas de densidad variable que llena el espacio completo entre el alambre y el cilindro. Haciendo uso del resultado de la parte (*a*), hallar la dependencia entre el número $n$ de electrones por unidad de volumen y la distancia radial $r$.

*c*) Dar un criterio aproximado que determine cuál debe ser el límite inferior de la temperatura $T$ para que la densidad de los electrones sea lo suficientemente pequeña para justificar la aproximación de despreciar la interacción electrostática mutua entre electrones.

**6.5 Determinación de pesos moleculares grandes mediante la ultracentrifugadora**

Considérese una macromolécula (es decir, una molécula muy grande con un peso molecular de varios millones), inmersa en un fluido incompresible de densidad $\rho$ y a la temperatura $T$. El volumen $v$ ocupado por una de estas moléculas puede considerarse conocido, puesto que se puede determinar el volumen ocupado por un mol de macromoléculas a partir

de medidas de volumen en una disolución de macromoléculas. Una disolución diluida de este tipo se coloca ahora en una ultracentrífuga que gira con una velocidad angular elevada $\omega$. En el sistema de referencia que gira con la centrífuga, cualquier partícula de masa $m$ en reposo respecto a dicho sistema está sometida a la fuerza centrífuga $m\omega^2 r$, siendo $r$ la distancia a que está la partícula del eje de rotación.

*a*) ¿Cuál es la fuerza que actúa en este sistema de referencia sobre una macromolécula de masa $m$, si se tiene en cuenta el empuje de Arquímedes que origina el líquido que la rodea?

*b*) Supóngase que se ha alcanzado el equilibrio en este sistema de referencia, de modo que el número medio $n(r)\,dr$ (por unidad de volumen) de macromoléculas situadas a una distancia del eje de rotación comprendida entre $r$ y $r + dr$ es independiente del tiempo. Aplicar la distribución canónica para hallar (excepto en una constante de proporcionalidad) el número $n(r)\,dr$ en función de $r$.

*c*) Pueden obtenerse medidas del número relativo $n(r)$ de moléculas en función de $r$ midiendo la absorción de luz por la disolución. Indicar cómo pueden utilizarse dichas medidas para deducir la masa $m$ de una macromolécula.

***6.6 Separación espacial de átomos magnéticos en un campo magnético no homogéneo**

Una disolución acuosa a la temperatura ambiente $T$ contiene una pequeña concentración de átomos magnéticos, cada uno de los cuales tiene un spin $\frac{1}{2}$ y un momento magnético $\mu_0$. La disolución se coloca en un campo magnético externo. El valor de este campo no es uniforme en todo el volumen de la disolución. Para concretar, la componente $z$ de este campo magnético $B$ es una función uniformemente creciente con $z$, tomando el valor $B_1$ en la parte inferior de la disolución donde $z = z_1$ y un valor mayor $B_2$ en la parte superior de la disolución donde $z = z_2$.

*a*) Llamemos $n_+(z)\,dz$ el número medio de átomos magnéticos cuyo momento magnético señala en el sentido positivo de las $z$, y que están situados entre $z$ y $z + dz$. ¿Cuál es el cociente $n_+(z_2)/n_+(z_1)$?

*b*) Llamemos $n(z)\,dz$ al número medio *total* de átomos magnéticos (con ambas orientaciones de la dirección del spin) situados entre $z$ y $z + dz$. ¿Cuál es la razón $n(z_2)/n(z_1)$? ¿Es menor, mayor o igual que la unidad?

*c*) Hacer uso de la desigualdad $\mu_0 B \ll kT$ para simplificar las respuestas a las dos preguntas anteriores.

*d*) Estimar numéricamente el valor de la razón $n(z_2)/n(z_1)$ a la temperatura ambiente si $\mu_0 \approx 10^{-20}$ erg/gauss es del orden de un magnetón de Bohr, $B_1 = 0$ y $B_2 = 5 \times 10^4$ gauss.

**6.7 Energía más probable de una molécula en un gas**

¿Cuál es la energía cinética más probable $\tilde{\epsilon}$ de una molécula que obedece a una distribución de velocidad de Maxwell ¿Es igual a $\frac{1}{2}\,m\,\tilde{v}^2$, siendo $\tilde{v}$ la velocidad más probable de la molécula?

**6.8 Dependencia de la efusión con la temperatura**

Las moléculas de un gas encerrado dentro de un recipiente salen por efusión a través de un pequeño orificio hacia un espacio exterior

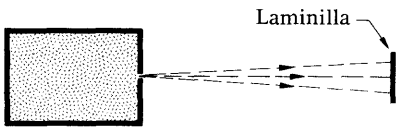



***Fig. 6.16*** Haz que sufre efusión chocando sobre una laminilla.

en el que se ha hecho el vacío. Supóngase que se duplica la temperatura absoluta del gas dentro del recipiente mientras que se mantiene constante su presión.

*a*) ¿En qué factor cambia el número de moléculas que escapan por segundo a través del orificio?

*b*) ¿En qué factor cambia la fuerza que se ejerce sobre una pantalla suspendida a cierta distancia delante del orificio?

**6.9 Energía cinética media de una molécula que sale por efusión**

Las moléculas de un gas ideal monoatómico escapan por efusión a través de un orificio pequeño en una pared de un recinto mantenido a una temperatura absoluta $T$. Mediante razonamientos físicos (sin ningún cálculo) explicar si la energía cinética media $\epsilon_0$ de una molécula en el haz que sale es igual, mayor o menor que la energía cinética media $\epsilon_i$ de una molécula que está dentro del recinto.

**6.10 Caída de presión en un recipiente de gas que tiene una pequeña fuga**

Un depósito de paredes delgadas y volumen $V$ mantenido a temperatura constante $T$, contiene un gas que escapa lentamente a través de un pequeño orificio de área $A$. La presión exterior es tan baja que puede despreciarse el gas que vuelve a entrar en el recinto. Estimar el tiempo que se necesita para que la presión del depósito disminuya a la mitad de su valor original. Expresar la respuesta en función de $A$, $V$ y la velocidad molecular media $v$.

**6.11 Bombeo criogénico (es decir, a bajas temperaturas)**

Pueden extraerse gases de un recipiente descendiendo la temperatura de alguna de sus paredes. Este método se emplea comúnmente para obtener los buenos vacíos que se necesitan en muchas experiencias físicas. Para ilustrar el principio del método, considérese un bulbo esférico de 10 cm de radio que se mantiene a la temperatura ambiente (300° K) excepto en un punto de 1 $cm^2$ que se mantiene a la temperatura del nitrógeno líquido (77° K). El bulbo contiene originalmente vapor de agua a una presión de 0,1 mm de mercurio. Suponiendo que cada molécula de agua que choca contra el área fría, condensa y se adhiere a la superficie, estimar el tiempo que se necesita para que la presión descienda a $10^{-6}$ milímetros de mercurio.

**6.12 Separación de isótopos por efusión**

Un recipiente tiene paredes porosas que contienen orificios muy pequeños. Las moléculas de gas pueden pasar a través de estos orificios y luego extraerse hacia una cámara colectora. El recipiente se llena con gas diluido compuesto por dos clases de moléculas que tienen masas diferentes $m_1$ y $m_2$ por tratarse de dos isótopos diferentes del mismo átomo. Llamemos $c_1$ a la concentración del primer tipo de moléculas en el recipiente y $c_2$ a la concentración del segundo tipo. (La concentración $c_i$ es el cociente entre el número de moléculas del tipo $i$ y el número total de moléculas.) Estas concentraciones pueden mantenerse constantes en el recipiente teniendo previsto un flujo permanente de gas fresco, de modo que se reponga el gas que ha salido por efusión.

*a*) Llamemos $c'_1$ y $c'_2$ la concentración de los dos tipos de moléculas en la cámara colectora. ¿Qué representa el cociente $c'_2/c'_1$?

*b*) Utilizando el gas $UF_6$ se puede intentar separar el $^{235}U$ del $^{238}U$, siendo el primero de esos isótopos el único útil en la iniciación de las reacciones de fisión nuclear. Las moléculas en el recipiente son, pues, $^{238}U\,^{19}F_6$ y $^{352}U\,^{19}F_6$. (La concentración de estas moléculas, correspondientes a la abundancia natural de los dos isótopos de uranio, son $c_{238} = 99{,}3$ por ciento y $c_{235} = 0{,}7$ por ciento.) Calcular el cociente $c'_{235}/c'_{238}$ de moléculas recogidas después de la efusión. Expresar el resultado en función del cociente de concentraciones originales $c_{235}/c_{238}$.

**6.13 Cambio de concentración como resultado de la efusión**

Un recipiente tiene una de sus paredes constituida por una membrana que contiene muchos orificios pequeños. Si el recipiente se llena con gas a una presión moderada $\bar{p}$, dicho gas escapará por efusión hacia el espacio vacío que le rodea. Si el recipiente se llena de gas helio a la temperatura ambiente y a una presión $\bar{p}$, la presión desciende a $\frac{1}{2}\,\bar{p}$ en una hora.

Supóngase que se llena el recipiente a la temperatura ambiente y a una presión total $\bar{p}$ con una mezcla de helio (He) y neón (Ne) con una concentración atómica de ambos gases del 50 por ciento (es decir, el 50 por ciento de los átomos son He y el 50 por ciento son Ne). ¿Cuál será la razón $n_{Ne}/n_{He}$ de las concentraciones atómicas del Ne y del He después de una hora? Expresar la contestación en función de los pesos atómicos del neón, $\mu_{Ne}$ y del helio, $\mu_{He}$.

**6.14 Cálculo de valores medios para una molécula de un gas**

Un gas cuyas moléculas tienen una masa $m$ está en reposo en equilibrio térmico a la temperatura absoluta $T$. Llamar **v** al vector velocidad de una molécula, $v_x$, $v_y$ y $v_z$ a sus tres componentes cartesianas y $v$ al módulo de su velocidad. Hallar los siguientes valores medios:

(*a*) $\overline{v_x}$
(*b*) $\overline{v_x^2}$
(*c*) $\overline{v^2 v_x}$
(*d*) $\overline{v_x^2 v_y}$
(*e*) $\overline{(v_x + bv_y)^2}$ siendo $b$ una constante.

(*Sugerencia*: El teorema de la equipartición y ciertos razonamientos de simetría bastarán para responder a todas las preguntas sin ningún cálculo notable.)

**6.15 Ensanchamiento de las líneas espectrales por efecto Doppler**

Un gas de átomos de masa $m$ se mantiene a la temperatura absoluta $T$ dentro de un recipiente. Los átomos emiten luz que pasa (en dirección $x$) a través de una ventana del recipiente y puede observarse, por tanto, una línea espectral en un espectroscopio. Un átomo estacionario emitiría luz a la frecuencia bien definida $\nu_0$. Sin embargo, debido al efecto Doppler, la frecuencia observada de la luz emitida por un átomo que tiene una componente $x$ de la velocidad $v_x$ no es igual simplemente a la frecuencia $\nu_0$, sino que viene dada aproximadamente por

$$\nu = \nu_0\left(1 + \frac{v_x}{c}\right)$$

siendo $c$ la velocidad de la luz. Como resultado, no toda la luz que llega al espectroscopio tiene la frecuencia $\nu_0$; en lugar de ello, está caracterizada por cierta distribución de intensidad $I(\nu)\,d\nu$ que da la fracción de la intensidad luminosa comprendida en el intervalo entre $\nu$ y $\nu + d\nu$.

*a*) Calcular la frecuencia media $\bar{\nu}$ de la luz observada en el espectroscopio.

*b*) Calcular la dispersión $\overline{(\Delta\nu)^2} = \overline{(\nu - \bar{\nu})^2}$ de la frecuencia de la luz observada en el espectroscopio.

*c*) Demostrar cómo puede determinarse la temperatura de una estrella a partir de las medidas de la anchura $\Delta\nu \equiv [\overline{(\Delta\nu)^2}]^{1/2}$ de una línea espectral observada en la luz que viene de dicha estrella.

**6.16 Calor específico de una monocapa móvil adsorbida**

Si se mantiene la superficie de un sólido sometida a un vacío razonablemente bueno, puede formarse sobre ella una sola capa de moléculas, de espesor igual a un diámetro molecular. (Se dice entonces que las moléculas están adsorbidas en la superficie). Las moléculas se mantienen en esta superficie debido a las fuerzas ejercidas sobre ellas por los átomos del sólido, pero están completamente libres .para moverse sobre ella en dos dimensiones.

Forman entonces, con buena aproximación, un gas clásico bidimensional. Si las moléculas son monoatómicas y la temperatura absoluta es $T$, ¿cuál es el calor específico por mol de moléculas adsorbidas de este modo sobre una superficie de tamaño fijo?

**6.17 Variación de la resistividad eléctrica de un metal con la temperatura**

La resistividad eléctrica de un metal, $\rho$, es proporcional a la probabilidad de que un electrón sea difundido por los átomos que vibran en la red cristalina y esta probabilidad es, a su vez, proporcional a la amplitud cuadrática media de vibración de estos átomos. ¿Cómo depende la resistividad eléctrica $\rho$ del metal de su temperatura absoluta en el intervalo próximo o superior a la temperatura ambiente, en donde pueda aplicarse con validez la mecánica estadística clásica para estudiar las vibraciones de los átomos en el metal?

**6.18 Límite de exactitud teórica de una determinación del peso**

Una balanza de muelle muy sensible se compone de un muelle de cuarzo suspendido de un soporte fijo. La constante de muelle es $\alpha$, es decir, la fuerza restauradora del muelle es $-\alpha x$ cuando el muelle se alarga una cantidad $x$. La balanza está a una temperatura absoluta $T$ en un sitio en el que la aceleración debida a la gravedad es $g$.

*a*) Si se suspende del muelle un objeto pequeño de masa $M$, ¿cuál es la elongación media resultante $\bar{x}$ del muelle?

*b*) ¿Cuál es el valor $\overline{(\Delta x)^2} \equiv \overline{(x - \bar{x})^2}$ de las fluctuaciones térmicas del objeto alrededor de su posición de equilibrio?

*c*) Resulta impracticable medir la masa de un objeto cuando las fluctuaciones son tan grandes que $[\overline{(\Delta_x)^2}]^{1/2} \gtrsim \bar{x}$. ¿Cuál es la masa mínima $M$ que puede medirse con esta balanza?

**6.19 Calor específico de osciladores anarmónicos**

Considérese un oscilador monodimensional (*no* armónico simple) que se describe por una coordenada de posición $x$ y por una cantidad de movimiento $p$ y cuya energía viene dada por

$$\epsilon = \frac{p^2}{2m} + bx^4 \qquad \text{(i)}$$

en donde el primer término del segundo miembro es su energía cinética y el segundo término su energía potencial. La masa del oscilador se designa por $m$, y $b$ es una constante. Supóngase que este oscilador está en equilibrio térmico con un foco térmico a una temperatura $T$, lo suficientemente elevada para que sea adecuada la aproximación de la mecánica clásica.

*a*) ¿Cuál es la energía cinética media del oscilador?

*b*) ¿Cuál es su energía potencial media?

*c*) ¿Cuál es su energía total media?

*d*) Considerar un conjunto de partículas débilmente interaccionantes, vibrando cada una de ellas en una sola dirección de modo que su energía viene dada por (1). ¿Cuál es el calor específico por mol a volumen constante de estas partículas?

(*Sugerencia*: No se necesita calcular explícitamente ninguna integral para responder a estas cuestiones).

**6.20 Calor específico de un sólido muy anisótropo**

Considérese un sólido que tiene una estructura en capas cristalinas muy anisótropa. En dicha estructura puede considerarse que cada átomo realiza oscilaciones armónicas simples en tres direcciones Las fuerzas restauradoras en direcciones paralelas a las capas son muy grandes; por ello, las frecuencias naturales de oscilación en las direcciones $x$ e $y$ que están comprendidas dentro del plano de las capas son del mismo valor $\omega_\parallel$, el cual es tan grande que $\hbar\omega_\parallel \gg 300\ k$ (energía térmica $kT$ a la temperatura ambiente). Por otra parte, la fuerza restauradora perpendicular a una capa es muy pequeña; por ello, la frecuencia de oscilación $\omega_\perp$ de un átomo en la dirección $z$ perpendicular a las capas es tan pequeña que $\hbar\omega_\perp \ll 300\ k$. Sobre la base de este modelo, ¿cuál es el calor específico molar (a volumen constante) de este sólido a 300° K?

**6.21 Teoría cuántica del calor específico de los sólidos**

Para estudiar las vibraciones atómicas de un sólido mediante la mecánica cuántica se puede utilizar como simplificación un modelo que admite que cada átomo del sólido vibra independientemente de los demás con la misma frecuencia angular $\omega$ en las tres direcciones. El sólido compuesto de $N$ átomos es, pues, equivalente a un conjunto de $3N$ osciladores monodimensionales independientes que vibran con la frecuencia $\omega$. Los estados cuánticos posibles de cada uno de estos osciladores tienen energías discretas dadas por

$$\epsilon_n = (n + \tfrac{1}{2})\hbar\omega \qquad \text{(i)}$$

en donde el número cuántico $n$ puede adquirir los valores posibles $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$

*a*) Suponer que el sólido está en equilibrio a la temperatura abso-

luta $T$. Utilizando los niveles energéticos (i) y la distribución canónica, sígase el método del Prob. 4.22 para calcular la energía media $\bar{\epsilon}$ de un oscilador y también la energía media total $\bar{E} = N\bar{\epsilon}$ de los átomos en vibración del sólido.

*b*) Haciendo uso del resultado de la parte (*a*), seguir el método del Prob. 5.20 para calcular el calor específico molar $c_V$ del sólido.

*c*) Demostrar que el resultado de la parte (*b*) puede expresarse en la forma

$$c_V = 3R\frac{w^2e^w}{(e^w - 1)^2} \tag{ii}$$

en donde

$$w \equiv \frac{\hbar\omega}{kT} = \frac{\Theta}{T} \tag{iii}$$

y siendo $\Theta \equiv \hbar\omega/k$ el parámetro de temperatura definido anteriormente en (70).

*d*) Demostrar que, cuando $T \gg \Theta$, el resultado (ii) tiende al valor clásico $c_V = 3\,R$.

*e*) Demostrar que la expresión (ii) para $c_V$ tiende a cero cuando $T \to 0$.

*f*) Hallar una expresión aproximada para el resultado (ii) en el límite cuando $T \ll \Theta$.

*g*) Hacer un diagrama esquemático de $c_V$ en función de la temperatura absoluta $T$.

*h*) Aplicar el criterio (1) para hallar el límite inferior de temperatura por debajo del cual *no* es lógico que sea aplicable la aproximación clásica. Comparar este resultado con la condición (69) que nos daba la posibilidad de aplicar la teoría clásica a los calores específicos.

[Mediante las aproximaciones indicadas en este problema, dedujo Einstein por primera vez la expresión (ii) en 1907. Utilizando las entonces recientes ideas cuánticas, pudo explicar el comportamiento de los calores específicos observados experimentalmente que eran inexplicables sobre la base de la teoría clásica.]

# Cap. 7

# Interacción termodinámica general


*7.1 Dependencia del número de estados con los parámetros externos 280*

*7.2 Relaciones generales válidas en el equilibrio 286*

*7.3 Aplicaciones a un gas ideal 291*

*7.4 Postulados básicos de la termodinámica estadística 296*

*7.5 Condiciones de equilibrio 300*

*7.6 Equilibrio entre fases 307*

*7.7 Transformación de desorden en orden 314*

*Resumen de definiciones 322*

*Relaciones importantes 323*

*Sugerencias para lecturas suplementarias 323*

*Problemas 323*

Nuestro estudio se ha ocupado hasta ahora principalmente de la interacción térmica. Con objeto de conseguir una mayor generalidad, debemos ampliar nuestras consideraciones ligeramente para abordar el caso de interacciones arbitrarias entre sistemas macroscópicos. Para ello, en las dos secciones siguientes intentaremos generalizar la discusión del Capítulo 4 considerando lo que sucede cuando se permite que varíen los parámetros externos de sistemas interactivos. La interacción puede comprender tanto la realización de trabajo como el intercambio de calor. Asimilando este caso general, completaremos el último eslabón omitido en el desarrollo de nuestras ideas y habremos obtenido así todos los resultados básicos de la teoría de la *termodinámica estadística.* La fuerza de esta teoría se ve atestiguada por sus muchas aplicaciones en física, química, biología e ingeniería. Nos limitaremos a mencionar sólo algunos ejemplos importantes.

## 7.1 Dependencia del número de estados con los parámetros externos

Consideremos cualquier sistema macroscópico que está caracterizado por uno o más parámetros externos como su volumen $V$ o el campo magnético aplicado $B$ en que está situado. Para mayor sencillez, consideraremos el caso en que uno solo de estos parámetros externos, al que llamaremos $x$ posea libertad de variación; la generalización al caso en que existen varios de estos parámetros será entonces inmediata. El número $\Omega$ de estados cuánticos de este sistema en el intervalo fijo de energía comprendido entre $E$ y $E + \delta E$ dependerá no sólo de la energía $E$, sino también del valor particular que adquiera el parámetro externo $x$. Así pues, podemos escribir la relación funcional $\Omega = \Omega(E, x)$. Estamos específicamente interesados en examinar cómo depende $\Omega$ de $x$.

La energía $E_r$ de cada estado cuántico $r$ depende del valor adquirido por el parámetro externo $x$; esto es, $E_r = E_r(x)$. Cuando el valor de dicho parámetro varía en una cantidad infinitesimal $dx$, la energía $E_r$ del estado $r$ varía en correspondencia en una cantidad

$$dE_r = \frac{\partial E_r}{\partial x}\, dx = X_r\, dx \tag{1}$$

en donde hemos introducido por conveniencia la abreviatura

$$X_r \equiv \frac{\partial E_r}{\partial x} \tag{2}$$

Un mismo cambio dado $dx$ del parámetro externo hace normalmente cambiar las energías de los diferentes estados en cantidades distintas. El valor de $\partial E_r/\partial x$ depende, por tanto, del estado particular $r$ considerado y, por ello, $X_r$ puede adquirir diversos valores para los diferentes estados.

Para facilitar nuestro razonamiento, subdividimos los valores posibles de $X_r$ en intervalos pequeños de tamaño fijo $\delta X$. Consideremos entonces el número total $\Omega(E, x)$ de estados que tienen una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ cuando el parámetro externo tiene el valor $x$. Entre todos estos estados enfoquemos nuestra atención primero sobre el subconjunto $i$ de estados en los que $X_r$ tiene un valor comprendido en un intervalo particular entre $X^{(i)}$ y $X^{(i)} + \delta X$. Llamaremos al número de estados de este subconjunto $\Omega^{(i)}(E, x)$. Estos estados tienen la sencilla propiedad de que su energía cambia prácticamente en la misma cantidad $X^{(i)}\,dx$ en cada uno de ellos cuando el parámetro externo varía $dx$. Si $X^{(i)}$ es positivo, cada uno de los estados que están comprendidos en el intervalo de energía $X^{(i)}dx$ por debajo de $E$ habrán cambiado entonces su energía de un valor menor que $E$ a otro mayor que $E$. (Véase Fig. 7.2.) Como existen $\Omega^{(i)}/\delta E$ de dichos estados por unidad de intervalo de energía, existirán $(\Omega^{(i)}/\delta E)(X^{(i)}dx)$ de los mismos en el intervalo de energías $X^{(i)}dx$. Podemos afirmar, por tanto, que la magnitud

$\Gamma^{(i)}(E) \equiv$ número de estados entre los $\Omega^{(i)}(E, x)$ estados del subconjunto $i$, cuya energía ha cambiado desde un valor *menor* que $E$ a un valor *mayor* que $E$, cuando el parámetro externo cambia infinitesimalmente de $x$ a $x + dx$, (3)

es igual a

$$\Gamma^{(i)}(E) = \frac{\Omega^{(i)}(E,x)}{\delta E} X^{(i)}\,dx \tag{4}$$

Si $X^{(i)}$ es negativo, la relación (4) es todavía válida, pero $\Gamma^{(i)}$ es negativa; es decir, en este caso un número positivo de estados han cambiado su energía desde un valor *mayor* que $E$ a uno *menor* que $E$ [1].

[1] Obsérvese que (3) representa simplemente el número de niveles energéticos que "cruzan" la energía $E$ desde abajo. El razonamiento que conduce a (4) es, pues, semejante al que se utilizó en la Sección 1.6 para hallar el número de moléculas que chocan sobre una superficie en un gas.

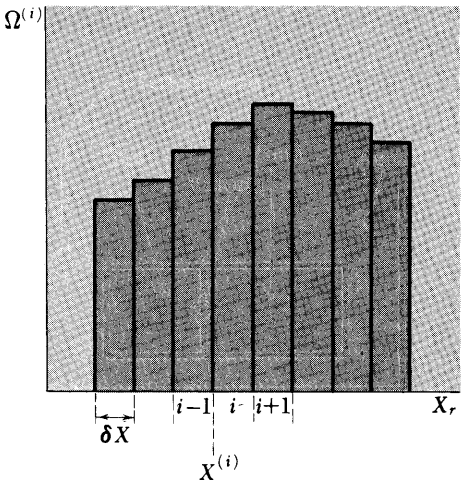



*Fig. 7.1* El número $\Omega^{(i)}$ de aquellos estados en los que $X_r \equiv \partial E_r/\partial x$ tiene un valor comprendido en el intervalo $X^{(i)}$ y $X^{(i)} + \delta X$ se representa aquí esquemáticamente como una función del índice $i$ que caracteriza estos intervalos posibles. Sumando $\Omega^{(i)}$ para todos estos intervalos se obtiene el número total $\Omega(E, x)$ de estados de interés, es decir, aquellos que poseen una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ cuando el parámetro externo posee el valor $x$.

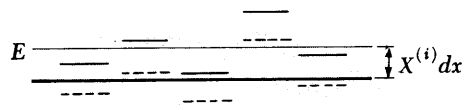



*Fig. 7.2* Diagrama de niveles energéticos mostrando lo que ocurre cuando a causa de un cambio $dx$ del parámetro externo, la energía $E_r$ de cada estado $r$ varía en la cantidad $X^{(i)}\,dx$ desde un cierto valor primitivo (indicado por una línea continua) a un valor nuevo (indicado por una línea de puntos). En consecuencia, todos aquellos estados con energías iniciales dentro del intervalo $X^{(i)}\,dx$ por debajo de la energía $E$ experimentan una variación energética desde un valor inferior a $E$ a otro superior a $E$.

Examinemos ahora *todos* los estados $\Omega(E, x)$ que tienen una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$ cuando el parámetro externo tiene el valor $x$. Para hallar la magnitud

$$\Gamma(E) \equiv \text{número } \textit{total} \text{ de estados, entre } \textit{todos} \text{ los } \Omega(E, x), \text{ cuya energía cambia de un valor menor que } E \text{ a otro mayor que } E \text{ cuando el parámetro externo varía de } x \text{ a } x + dx, \tag{5}$$

necesitamos sumar únicamente (4) respecto a todos los subconjuntos $i$ posibles (es decir, respecto a los estados con todos los valores posibles de $\partial E_r/\partial x$). Así pues, tenemos:

$$\Gamma(E) = \sum_i \Gamma^{(i)}(E) = \left[\sum_i \Omega^{(i)}(E,x) X^{(i)}\right] \frac{dx}{\delta E}$$

o bien

$$\boxed{\Gamma(E) = \frac{\Omega(E,x)}{\delta E} \bar{X}\, dx} \tag{6}$$

en donde hemos utilizado la definición

$$\bar{X} \equiv \frac{1}{\Omega(E,x)} \sum_i \Omega^{(i)}(E,x) X^{(i)} \tag{7}$$

que es simplemente el valor medio de $X_r$ respecto a todos los estados $r$ comprendidos en el intervalo entre $E$ y $E + \delta E$, siendo todos ellos igualmente probables para una situación de equilibrio. El valor medio $\bar{X}$ definido en (7) es, naturalmente, una función de $E$ y $x$. Obsérvese que, en virtud de la definición (2),

$$\bar{X}\, dx = \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}}\, dx = đW \tag{8}$$

representa simplemente el incremento medio de energía del sistema cuando éste tiene la misma probabilidad de estar en uno cualquiera de los estados del intervalo de energía que le sea inicialmente accesible. En otras palabras, es el trabajo macroscópico $đW$ realizado sobre el sistema mientras permanece en equilibrio, o sea, cuando sus parámetros varían cuasi-estáticamente.

Habiendo determinado $\Gamma(E)$, resulta ahora fácil considerar una energía fija $E$ y preguntar cómo varía $\Omega(E, x)$ cuando el parámetro externo $x$ cambia en una cantidad infinitesimal. Consideremos, pues, el número total $\Omega(E, x)$ de estados comprendidos en el intervalo de energía particular entre $E$ y $E + \delta E$. Cuando el pará-

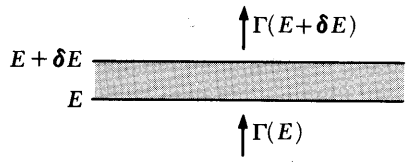



***Fig. 7.3*** Al variar el parámetro externo el número de estados comprendidos en el intervalo energético indicado entre $E$ y $E + \delta E$ cambia ya que las energías de diversos estados entran y salen de este intervalo.

metro externo cambia infinitesimalmente de $x$ a $x + dx$, el número de estados en este intervalo de energía varía en una cantidad $[\partial\Omega(E, x)/\partial x]\,dx$ que debe ser originado por {el número neto de estados que entran en este intervalo por haber cambiado su energía desde un valor menor que $E$ a otro mayor que $E$} menos {el número neto de estados que dejan este intervalo por haber cambiado su energía desde un valor menor que $E + \delta E$ a uno mayor que $E + \delta E$}. En símbolos esto puede escribirse así:

$$\frac{\partial\Omega(E,x)}{\partial x}\,dx = \Gamma(E) - \Gamma(E + \delta E) = -\frac{\partial\Gamma}{\partial E}\,\delta E \tag{9}$$

Sustituyendo la expresión (6) en (9), se anulan las magnitudes pequeñas fijas $\delta E$ y $dx$ y queda

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial E}(\Omega\bar{X}) \tag{10}$$

o bien

$$\frac{\partial\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial\Omega}{\partial E}\bar{X} - \Omega\frac{\partial\bar{X}}{\partial E}$$

Dividiendo ambos miembros por $\Omega$, puede escribirse esta fórmula del modo siguiente

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\bar{X} - \frac{\partial\bar{X}}{\partial E} \tag{11}$$

Para un sistema macroscópico, el primer término de la derecha es, según (4.29), del orden de $f\bar{X}/(E - E_0)$ en donde $f$ es el número de grados de libertad del sistema cuya energía del estado fundamental es $E_0$. El segundo término de la derecha es aproximadamente del orden de $\bar{X}/(E - E_0)$. Como el $f$ es del orden del número de Avogadro, de modo que $f \sim 10^{24}$, el segundo término de la derecha de (11) es completamente despreciable comparado con el primero. Por ello, (11) se reduce simplemente a

$$\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x} = -\frac{\partial \ln\Omega}{\partial E}\bar{X} \tag{12}$$

o bien

$$\boxed{\left(\frac{\partial \ln\Omega}{\partial x}\right)_E = -\beta\bar{X}} \tag{13}$$

en donde hemos utilizado la definición (4.9) del parámetro de temperatura absoluta $\beta$. Hemos completado la derivada parcial con el subíndice $E$ para indicar explícitamente que ha de considerarse fija la energía $E$ cuando se toma la derivada.

De acuerdo con la definición (2)

$$\bar{X} \equiv \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x}} \tag{14}$$

En el caso especial en que el parámetro externo $x$ designe una distancia, la magnitud $\bar{X}$ tiene las dimensiones de una fuerza. En general, $\bar{X}$ puede tener dimensiones cualesquiera y se denomina *fuerza generalizada media sobre el sistema, conjugada con el parámetro externo x.*

Como ejemplo específico, supongamos que $x = V$, el volumen del sistema. Entonces el trabajo $đW$ realizado *sobre* el sistema cuando su volumen aumenta cuasi-estáticamente en $dV$ viene dado por $đW = -\bar{p}dV$, en donde $\bar{p}$ es la presión media ejercida por el sistema. Este trabajo es, pues, de la forma (8), es decir,

$$đW = \bar{X}\,dV = -\bar{p}\,dV$$

de modo que $$\bar{X} = -\bar{p}$$

La fuerza generalizada media $\bar{X}$ es en este caso simplemente la presión media $-\bar{p}$ que actúa *sobre* el sistema. Por ello (13) se transforma en

$$\left(\frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\right)_E = \beta \bar{p} = \frac{\bar{p}}{kT} \tag{15}$$

o bien

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E = \frac{\bar{p}}{T} \tag{15a}$$

siendo $S = k \ln \Omega$ la entropía del sistema. Obsérvese que esta relación nos permite calcular la presión media ejercida por un sistema si su entropía se conoce en función de su volumen.

Hemos deducido la relación (13) considerando la forma en que los niveles energéticos del sistema entran o salen de un intervalo de energía dado cuando se cambia un parámetro externo. Los fundamentos físicos contenidos en este razonamiento son muy importantes. Esto resulta evidente si examinamos el punto principal del razonamiento. Basta observar que la relación (12) equivale a

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x}\,dx + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\,đW = 0 \tag{16}$$

en donde hemos utilizado (8) para escribir $\bar{X}\,dx = đW$ para el trabajo cuasi-estático realizado sobre el sistema. La relación (16) representa sencillamente el cambio infinitesimal del $\ln \Omega$ cuando tiene lugar un cambio simultáneo de la energía $E$ y del parámetro

externo $x$ del sistema. Así pues, (16) es equivalente a escribir

$$\ln \Omega(E + đW, x + dx) - \ln \Omega(E,x) = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} đW + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x} dx = 0$$

o bien

$$\ln \Omega(E + đW, x + dx) = \ln \Omega(E,x) \tag{17}$$

Traducido a palabras, esta fórmula indica lo siguiente: Supóngase que un parámetro externo de un sistema, aislado adiabáticamente, varía en una pequeña cantidad. Entonces cambian las energías de los diversos estados cuánticos del sistema; en correspondencia, la energía total del sistema cambia en cierta cantidad $dW$, igual al trabajo realizado sobre el sistema. Si el cambio de parámetro es cuasi-estático, el sistema tiende simplemente a permanecer distribuido entre aquellos estados en los que estaba originalmente, mientras cambian las energías de estos estados. Por ello, el sistema se encuentra distribuido entre el *mismo* número de estados al final del proceso (cuando su parámetro externo vale $x + dx$ y su energía es $E + đW$) que al principio del mismo (cuando su parámetro externo era $x$ y su energía valía $E$). Este enunciado es el contenido esencial de (17); afirma que la entropía $S = k \ln \Omega$ de un sistema adiabáticamente aislado permanece invariable cuando cambian cuasi-estáticamente sus parámetros externos en una cantidad infinitesimal. Si se siguen variando los parámetros externos cuasi-estáticamente hasta que su variación sea apreciable, esta sucesión de procesos infinitos debe también dar como resultado un cambio nulo de entropía. Por ello se llega a la importante conclusión de que no existe ninguna variación de entropía si se modifican cuasi-estáticamente en una cantidad arbitraria los parámetros externos de un sistema adiabáticamente aislado; en resumen

| en procesos adiabáticos cuasi-estáticos |
| --- |
| $\Delta S = 0$ |

(18)

Así pues, aunque la realización de un trabajo cuasi-estático haga cambiar la energía de un sistema aislado adiabáticamente, la entropía del mismo queda invariable.

Conviene insistir en que la propiedad (18) es válida únicamente si se cambian *cuasi-estáticamente* los parámetros externos. De otro modo, como se vio en la discusión de la Sección 3.6, la entropía de un sistema adiabáticamente aislado tenderá a *aumentar*. [Considérese el Ejemplo (2) al final de dicha Sección.]

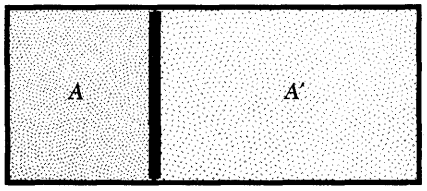



***Fig. 7.4*** Dos gases $A$ y $A'$ separados por un pistón térmicamente conductor y desplazable.

### 7.2 *Relaciones generales válidas en el equilibrio*

Estamos ya en condiciones de considerar la interacción más general entre sistemas, es decir, el caso en que dos sistemas macroscópicos $A$ y $A'$ pueden interaccionar entre sí cambiando calor y realizando trabajo uno sobre el otro. (En la Fig. 7.4 se da un ejemplo específico en el que los gases $A$ y $A'$ están separados por un pistón que no está térmicamente aislado y que puede moverse libremente.) El análisis del fenómeno es simplemente una generalización del realizado en la Sección 4.1. Si está especificada la energía $E$ del sistema $A$, también lo estará la energía $E'$ del sistema $A'$ puesto que la energía total $E^*$ del sistema aislado combinando $A^*$, compuesto por $A$ y $A'$, es constante. El número $\Omega^*$ de estados accesibles a $A^*$ o su entropía $S^* = k \ln \Omega^*$ es entonces función de la energía $E$ del sistema $A$ y de ciertos parámetros externos $x_1, x_2, x_n$; es decir, $\Omega^* = \Omega^* (E; x_1, \ldots, x_n)$. Este número $\Omega^*$ de estados tiene un máximo muy acusado para unos valores $E = \tilde{E}$ de la energía y $x_\alpha = \tilde{x}_\alpha$ de cada uno de los parámetros externos (en donde $\alpha = 1, 2, \ldots n$). En el equilibrio, el sistema combinado $A^*$ tiene entonces una abrumadora probabilidad de encontrarse en una situación en la que la energía de $A$ tiene el valor $\tilde{E}$, y los parámetros externos tienen los valores $\tilde{x}_\alpha$. En correspondencia, el valor medio de $E$ viene dado entonces por $\overline{E} = E$ y el valor medio de cada parámetro externo por $\bar{x} = \tilde{x}_\alpha$.

**Condiciones de equilibrio**

Para concretar nuestro estudio, consideremos dos sistemas arbitrarios $A$ y $A'$ (como los indicados en la Fig. 7.4), cada uno de los cuales está caracterizado por un solo parámetro externo, que es su volumen. La conservación de la energía para el sistema aislado combinado implica entonces que

$$E + E' = E^* = \text{constante} \tag{19}$$

Cuando se mueve el pistón, todo cambio en el volumen $V$ del sistema $A$ debe ir acompañado por el cambio correspondiente en el volumen $V'$ de $A'$, de modo que permanezca sin modificar el volumen total. Así pues,

$$V + V' = V^* = \text{constante} \tag{20}$$

Llamemos $\Omega (E, V)$ al número de estados accesibles al sistema $A$ en el intervalo de energía comprendido entre $E$ y $E + \delta E$ cuando su volumen está comprendido entre $V$ y $V + \delta V$. Llamemos $\Omega' (E' V')$ al número de estados accesibles correspondientes a $A'$.

Entonces el número total $\Omega^*$ de estados accesibles al sistema combinado $A^*$ viene dado, como en (4.4) por el simple producto

$$\Omega^* = \Omega(E,V)\,\Omega'(E',V') \tag{21}$$

en donde $E'$ y $V'$ están relacionados con $E$ y $V$ por (19) y (20). De aquí que $\Omega^*$ sea una función de las dos variables independientes $E$ y $V$. Tomando logaritmos en (21) se obtiene

$$\ln \Omega^* = \ln \Omega + \ln \Omega' \tag{22}$$

o bien

$$S^* = S + S'$$

en donde hemos hecho uso de la definición $S \equiv k \ln \Omega$ para cada sistema. Nuestro postulado estadístico básico (3.19) conduce entonces a la siguiente conclusión: En el equilibrio, la situación más probable corresponde a aquellos valores de los parámetros $E$ y $V$ para los que $\Omega^*$, o, lo que es equivalente, $S^*$, sea máximo.

La situación de este máximo viene determinada por la condición de que

$$d \ln \Omega^* = d \ln \Omega + d \ln \Omega' = 0 \tag{23}$$

para variaciones pequeñas arbitrarias $dE$ y $dV$ de la energía $E$ o del volumen $V$. Pero podemos escribir también la ecuación puramente matemática

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\, dE + \frac{\partial \ln \Omega}{\partial V}\, dV$$

Haciendo uso de la definición de $\beta$ y de la relación (15), esta ecuación se transforma en

$$d \ln \Omega = \beta\, dE + \beta \bar{p}\, dV \tag{24}$$

en donde $\bar{p}$ es la presión media ejercida por el sistema $A$. De modo semejante se tiene para el sistema $A'$

$$\begin{aligned} d \ln \Omega' &= \beta'\, dE' + \beta' \bar{p}'\, dV' \\ d \ln \Omega' &= -\beta'\, dE - \beta' \bar{p}'\, dV \end{aligned} \tag{25}$$

si hacemos uso de las condiciones (19) y (29) que implican que $dE' = -dE$ y $dV' = -dV$. La condición (23) de máxima probabilidad en el caso de equilibrio se transforma entonces en

$$(\beta - \beta')\, dE + (\beta \bar{p} - \beta' \bar{p}')\, dV = 0 \tag{26}$$

Como esta relación debe satisfacerse para cualquier valor infinitesimal *arbitrario* de $dE$ y $dV$, resulta que los coeficientes de am-

bas diferenciales deben anularse separadamente. Así obtenemos en el equilibrio que

$$\beta - \beta' = 0$$

y

$$\beta\bar{p} - \beta'\bar{p}' = 0$$

o bien

$$\boxed{\beta = \beta'}$$

y

$$\boxed{\bar{p} = \bar{p}'} \tag{27}$$

En el equilibrio, las energías y volúmenes de los sistemas se ajustan, pues, ellos mismos, de modo que se satisfagan las condiciones (27). Estas condiciones afirman simplemente que las temperaturas de ambos sistemas deben ser entonces iguales para garantizar su equilibrio térmico y que sus presiones medias deban ser también iguales entonces para garantizar un equilibrio mecánico. Aunque estas condiciones de equilibrio son tan evidentes que podrían haberse admitido de antemano, es satisfactorio ver que aparecen automáticamente a partir del requisito general de que la entropía total $S^*$ sea máxima.

**Proceso cuasi-estático infinitesimal**

Consideremos un proceso cuasi-estático completamente general en que el sistema $A$, en virtud de su interacción con algún otro sistema $A'$, se lleve desde una situación de equilibrio descrita por una energía media $\bar{E}$ y unos valores de los parámetros externos $\bar{x}_\alpha$ (para $\alpha = 1, 2, \ldots, n$) a una situación de equilibrio infinitesimal descrita por $\bar{E} + d\bar{E}$ y $\bar{x}_\alpha + d\bar{x}_\alpha$. En este proceso infinitesimal el sistema $A$ puede, en general, absorber calor y realizar trabajo. ¿Cuál es la variación de entropía del sistema $A$ como resultado de este proceso?

Como $\Omega = \Omega(E; x_1, \ldots, x_n)$, se puede escribir para la variación resultante del $\ln \Omega$ la ecuación puramente matemática

$$d \ln \Omega = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} d\bar{E} + \sum_{\alpha=1}^{n} \frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} d\bar{x}_\alpha \tag{28}$$

La relación (13) se dedujo considerando un cambio de un parámetro externo y aceptando que todos los demás estaban fijos. De aquí que esta relación puede aplicarse a cada derivada parcial de (28) para dar

$$\frac{\partial \ln \Omega}{\partial x_\alpha} = -\beta \bar{X}_\alpha \equiv -\beta \frac{\overline{\partial E_r}}{\partial x_\alpha} \tag{29}$$

y (28) se reduce a

$$d \ln \Omega = \beta \, d\bar{E} - \beta \sum_{\alpha=1}^{n} \bar{X}_\alpha \, d\bar{x}_\alpha \tag{30}$$

Sin embargo la suma extendida a todos los cambios de los parámetros externos, es simplemente,

$$\sum_{\alpha=1}^{n} \bar{X}_\alpha \, d\bar{x}_\alpha = \sum_{\alpha=1}^{n} \overline{\frac{\partial E_r}{\partial x_\alpha}} \, d\bar{x}_\alpha = đW$$

o aumento medio de energía del sistema producido por los cambios de dichos parámetros externos, es decir, el trabajo $đW$ realizado sobre el sistema en el proceso infinitesimal. Por ello, (30) se reduce a

$$d \ln \Omega = \beta(d\bar{E} - đW) = \beta \, đQ \tag{31}$$

puesto que $(d\bar{E} - đW)$ es simplemente el calor infinitesimal $đQ$ absorbido por el sistema. Utilizando $\beta = (kT)^{-1}$ y $S = k \ln \Omega$, la ecuación (31) afirma entonces que

| en cualquiera proceso cuasi-estático infinitesimal $$dS = \frac{đQ}{T}$$ | (32) |
|---|---|

Esta misma relación se dedujo ya en (4.42) para el caso especial en que permanecían fijos todos los parámetros externos del sistema. Lo que hemos hecho ahora es generalizar este resultado para demostrar que es aplicable a *cualquier* proceso cuasi-estático, aunque se realice trabajo. Obsérvese también que cuando no se absorbe calor, de modo que $đQ = 0$ (es decir, cuando el aumento de la energía media del sistema se debe simplemente al trabajo realizado sobre el sistema), la variación de entropía $dS = 0$ de acuerdo con nuestra idea previa (18).

Denominaremos a (32) *relación termodinámica fundamental.* Es una relación muy importante y útil que puede escribirse de muchas maneras equivalentes, como

$$T \, dS = đQ = d\bar{E} - đW \tag{33}$$

Si el único parámetro externo de relieve es el volumen $V$ del sistema, entonces el trabajo realizado sobre el mismo es $đW = -\bar{p} dV$ si su presión media es $\bar{p}$. En este caso (33) se reduce a

$$\boxed{T \, dS = d\bar{E} + \bar{p} \, dV} \tag{34}$$

La relación (32) hace posible generalizar el estudio de la Sección 5.5, puesto que nos permite calcular la diferencia de entropía entre dos macroestados *cualesquiera* de un sistema a partir de medidas del calor que ha absorbido [2]. Consideremos, pues, dos estados macroscópicos cualesquiera $a$ y $b$ del sistema. La entropía del sistema tiene entonces un valor definido $S_a$ en el macroestado $a$ y un valor definido $S_b$ en el macroestado $b$. La diferencia de entropías puede calcularse de un modo conveniente cualquiera y siempre dará el mismo valor $S_b - S_a$. En particular, si se pasa de un macroestado $a$ a otro $b$ mediante un proceso cualquiera, siempre que sea *cuasi-estático,* entonces el sistema permanece en todo momento arbitrariamente próximo al equilibrio y se aplica (32) en cada etapa del proceso. Así pues, podemos escribir la variación de entropía total que nos interesa como la suma (o integral)

$$S_b - S_a \equiv \int_a^b \frac{đQ}{T} \quad \text{(cuasi-estático)} \tag{35}$$

Aquí la condición entre paréntesis recuerda explícitamente que la integral debe calcularse para un proceso *cuasi-estático* que conduce de $a$ a $b$. Como la temperatura absoluta $T$ tiene entonces un valor medible bien definido en cualquier fase del proceso y como el calor absorbido $đQ$ puede medirse también, (35) nos permite determinar diferencias de entropías mediante una medida adecuada del calor.

Como el primer miembro de (35) dependerá únicamente de los macroestados inicial y final, el valor de la integral del segundo miembro de (35) debe ser independiente del proceso cuasi-estático particular escogido para ir del macroestado $a$ al macroestado $b$. Así pues

$$\int_a^b \frac{đQ}{T} \text{ tiene el } \textit{mismo} \text{ valor para cualquier proceso cuasi-estático } a \to b \tag{36}$$

Obsérvese que los valores de las demás integrales que intervienen en el proceso dependen normalmente de la naturaleza del proceso. Por ejemplo, el calor total $Q$ absorbido por el sistema en un proceso cuasi-estático en el que se pasa del macroestado $a$ al macroestado $b$ viene dado por

[2] En la Sección 5.5 demostramos cómo esto puede hacerse únicamente en el caso especial en que los macroestados considerados estén caracterizados por los mismos valores de los parámetros externos del sistema.

$$Q = \int_a^b đQ$$

y el valor de este calor *depende* normalmente de un modo esencial del proceso particular utilizado para pasar de $a$ a $b$. Aclararemos estos comentarios en la sección siguiente.

### *7.3 Aplicaciones a un gas ideal*

Con objeto de conseguir una mejor comprensión de los resultados de la sección anterior, los aplicaremos al caso sencillo de un gas ideal. Un gas de este tipo, sea monoatómico o no, está caracterizado macroscópicamente por las dos propiedades siguientes:

1) La ecuación de estado que relaciona la presión media $\bar{p}$ de $\nu$ moles del gas con su volumen $V$ y la temperatura absoluta $T$ viene dada por (4.93), es decir,

$$\bar{p}V = \nu RT \tag{37}$$

2) A una temperatura fija, la energía interna media $\bar{E}$ de dicho gas es, según (4.86), independiente de su volumen, es decir,

$$\bar{E} = \bar{E}(T), \text{ independiente de } V \tag{38}$$

La energía interna media $\bar{E}$ puede relacionarse fácilmente con el calor específico $c_V$ (a volumen constante) por mol de gas. Ciertamente, se deduce de (5.23) que

$$c_V = \frac{1}{\nu}\left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T}\right)_V \tag{39}$$

en donde el subíndice $V$ indica que el volumen $V$ se mantiene constante al tomar la derivada. En virtud de (38), el calor específico $c_V$ es también independiente del volumen $V$ del gas, aunque puede depender de su temperatura $T$. Si se mantiene constante el volumen $V$, (39) nos permite escribir la siguiente relación para la variación de energía media $d\bar{E}$ que resulta de un cambio $dT$ en la temperatura absoluta

$$d\bar{E} = \nu c_V\, dT \tag{40}$$

Sin embargo, la propiedad (38) implica que puede obtenerse una diferencia de energía del gas sólo mediante una diferencia de su temperatura y no depende de lo que pueda ocurrirle a su volumen. Por ello, la relación (40) debe ser generalmente válida, independientemente del cambio de volumen $dV$ que pueda acom-

pañar a la variación de temperatura $dT$. Como caso especial, (40) implica que

si $c_V$ es independiente de $T$, $\quad \bar{E} = \nu c_V T + \text{constante}$ (41)

Los comentarios anteriores nos permiten escribir fácilmente una expresión general para el calor $dQ$ absorbido por un gas ideal en un proceso cuasi-estático infinitesimal, en el que la temperatura del gas varía en $dT$ y su volumen en $dV$. Utilizando la expresión (5.14) para el trabajo realizado sobre el gas tendremos

$$đQ = d\bar{E} - đW = d\bar{E} + \bar{p}\, dV \tag{42}$$

Que se reduce mediante (40) y (37) a

$$\boxed{đQ = \nu c_V\, dT + \frac{\nu RT}{V}\, dV} \tag{43}$$

La variación de entropía del gas en este proceso infinitesimal viene dado entonces, de acuerdo con (32), por

$$dS = \frac{đQ}{T} = \nu c_V \frac{dT}{T} + \nu R \frac{dV}{V} \tag{44}$$

**Entropía de un gas ideal**

¿Cuál es la entropía $S(T, V)$ del gas en un macroestado en que su temperatura y su volumen son $T$ y $V$, respectivamente, comparada con su entropía $S(T_0, V_0)$ en otro macroestado determinado de temperatura $T_0$ y volumen $V_0$? Para responder a esta cuestión sólo es necesario pasar cuasi-estáticamente del macroestado inicial $(T_0, V_0)$ al final $(T, V)$ a través de una sucesión de macroestados próximos al equilibrio en los que el gas tiene una temperatura y volumen $T'$ y $V'$ respectivamente. Por ejemplo, podemos mantener primero fijo el volumen en su valor inicial $V_0$ y cambiar la temperatura cuasi-estáticamente de $T_0$ a $T$ poniendo el gas en contacto con una sucesión de focos térmicos que difieren de temperatura progresivamente en cantidades infinitesimales. En este proceso, (44) nos muestra que la entropía del gas varía en una cantidad.

$$S(T,V_0) - S(T_0,V_0) = \nu \int_{T_0}^{T} \frac{c_V(T')}{T'}\, dT' \tag{45}$$

Podemos mantener entonces la temperatura en el valor $T$ y cambiar el volumen del gas muy lentamente (moviendo, por ejemplo, un pistón) desde su valor inicial $V_0$ al final $V$. En este proceso,

(44) nos dice que la entropía del gas varía en una cantidad

$$S(T,V) - S(T,V_0) = \nu R\int_{V_0}^{V}\frac{dV'}{V'} = \nu R(\ln V - \ln V_0) \qquad (46)$$

Sumando (45) y (46) el cambio total de entropía viene dado entonces por

$$\boxed{S(T,V) - S(T_0,V_0) = \nu\left[\int_{T_0}^{T}\frac{c_V(T')}{T'}\,dT' + R\ln\frac{V}{V_0}\right]} \qquad (47)$$

El macroestado $(T_0, V_0)$ puede considerarse como un cierto macroestado *standard* del gas. La expresión (47) da entonces la dependencia de la entropía $S$ con la temperatura $T$ y el volumen $V$ de cualquier otro macroestado del gas. Puede escribirse en la forma simple

$$S(T,V) = \nu\left[\int\frac{c_V(T)}{T}\,dT + R\ln V + \text{constante}\right] \qquad (48)$$

en donde la constante incluye los parámetros fijos $T_0$ y $V_0$ del macroestado standard y en donde la integral definida es función de $T$. La expresión (48) es simplemente la forma integrada de la ecuación (44). Los resultados (47) y (48) muestran adecuadamente que el número de estados accesibles al gas crece cuando aumenta su temperatura absoluta (o energía) o el volumen disponible para sus moléculas.

Un caso simple especial es aquel en que el calor específico $c_V$ es constante (es decir, independiente de la temperatura) en el margen de temperaturas de interés. [Por ejemplo, para un gas monoatómico se vio en (5.26) que $c_V = 3/2\,R$.] En este caso $c_V$ puede salir fuera de la integral. Como $dT'/T' = d(\ln T')$, las relaciones (47) y (48) se reducen entonces
si $c_V$ es independiente de $T$, a

$$S(T,V) - S(T_0,V_0) = \nu\left[c_V\ln\frac{T}{T_0} + R\ln\frac{V}{V_0}\right] \qquad (49)$$

o bien

$$S(T,V) = \nu\left[c_V\ln T + R\ln V + \text{constante}\right] \qquad (50)$$

**Nota:**

Obsérvese que las expresiones (47) y (48) para la variación de entropía dependen únicamente de los volúmenes y temperaturas del estado macroscópico inicial $a$, especificado por $(T_0, V_0)$ y del estado final $b$ especificado $(T, V)$. Por otra parte, el calor total $Q$ absorbido depende del proceso particular utilizado para pasar de $a$ a $b$. Considérense,

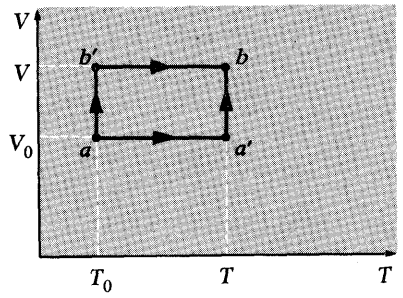



***Fig. 7.5*** Procesos alternativos cuasi-estáticos que evolucionan desde un macroestado inicial $a$ especificado por una temperatura $T_0$ y volumen $V_0$ a un macroestado final $b$ especificado por una temperatura $T$ y un volumen $V$.

por ejemplo, los dos procesos siguientes (1) y (2), que hacen pasar ambos al sistema del macroestado $a$ al macroestado $b$.

(1) Manteniendo constante el volumen en su valor $V_0$, procedamos en primer lugar cuasi-estáticamente a pasar del macroestado inicial $a$ especificado por $(T_0, V_0)$ al macroestado $a'$ especificado por $(T, V_0)$. A continuación, manteniendo constante la temperatura en su valor $T$ pasemos cuasi-estáticamente desde este macroestado $a'$ al macroestado final $b$ especificado por $(T, V)$. Utilizando (43) con un calor específico $c_V$ supuesto constante, hallamos para el calor total $Q_{(1)}$ absorbido en este proceso $a \to a' \to b$ el resultado

$$Q_{(1)} = \nu c_V(T - T_0) + \nu RT \ln \frac{V}{V_0} \quad (51)$$

en donde el primer término del segundo miembro representa el calor absorbido al ir de $a$ a $a'$ y el segundo término el calor absorbido para ir de $a'$ a $b$.

(2) Manteniendo constante la temperatura en su valor $T_0$, comencemos por pasar cuasi-estáticamente del macroestado inicial $a$ especificado por $(T_0, V_0)$ al macroestado $b'$ especificado por $(T_0, V)$. A continuación, manteniendo constante el volumen en su valor, pasemos cuasi-estáticamente de este macroestado $b'$ al macroestado final $b$ especificado por $(T, V)$. Según (43), hallamos para el calor absorbido $Q_{(2)}$ en este proceso $a \to b' \to b$ el resultado

$$Q_{(2)} = \nu RT_0 \ln \frac{V}{V_0} + \nu c_V(T - T_0) \quad (52)$$

en donde el primer término del segundo miembro representa el calor absorbido al pasar de $a$ a $b'$ y el segundo término el calor absorbido al pasar de $b'$ a $b$. Obsérvese que las cantidades de calor (51) y (52) absorbidas en los dos procesos *no* son iguales, puesto que los coeficientes de $\ln (V/V_0)$ dependen de $T$ en el primer proceso y de $T_0$ en el segundo. Por otra parte, el cambio de entropía (49) es, naturalmente, el mismo para ambos procesos, de acuerdo con la conclusión general (36).

**Compresión o expansión adiabática**

Consideremos un gas ideal que está aislado adiabáticamente de modo de no puede absorber ninguna cantidad de calor. Supóngase ahora que se varía cuasi-estáticamente el volumen del gas; la temperatura y la presión del gas deben cambiar en correspondencia. Verdaderamente, la relación (43) debe ser válida en todas las etapas del proceso cuasi-estático, si ponemos $đQ = 0$, puesto que no se absorbe calor. Así pues,

$$c_V\,dT + \frac{RT}{V}\,dV = 0$$

Dividiendo ambos miembros por $RT$ se tiene

$$\frac{c_V}{R}\frac{dT}{T} + \frac{dV}{V} = 0 \quad (53)$$

Supongamos que el calor específico $c_V$ es independiente de la temperatura, al menos dentro del limitado margen correspondiente a la variación de temperatura que se produce en el proceso estudiado. Entonces puede integrarse inmediatamente la relación (53) y

nos dará:
$$\frac{c_V}{R} \ln T + \ln V = \text{constante}\ ^{3} \tag{54}$$

Así pues,
$$\ln T^{(c_V/R)} + \ln V = \text{constante}$$
$$\ln [T^{(c_V/R)} V] = \text{constante}$$

o bien,
$$\boxed{T^{(c_V/R)} V = \text{constante}} \tag{55}$$

Esta relación predice cómo varía la temperatura de un gas ideal térmicamente aislado con su volumen.

Si interesa conocer en qué forma la presión del gas depende del volumen, sólo es necesario utilizar el hecho de que $T \propto \bar{p} V$ en virtud de la ecuación de estado (37). Así pues, (55) se reduce a:

$$(\bar{p}V)^{(c_V/R)} V = \text{constante}$$

Elevando ambos miembros a la potencia $(R/c_V)$ se obtiene

$$\boxed{\bar{p}V^{\gamma} = \text{constante}} \tag{56}$$

en donde
$$\gamma \equiv 1 + \frac{R}{c_V} = \frac{c_V + R}{c_V} \tag{57}$$

La relación (56) ha de contrastarse con la relación aplicable en un proceso cuasi-estático en donde el gas no esté térmicamente aislado, sino que se mantiene a una temperatura constante $T$ poniéndolo en contacto con un foco térmico a dicha temperatura. En este caso (37) nos da

$$\bar{p}V = \text{constante} \tag{58}$$

La comparación de (56) y (58) nos dice que la presión del gas disminuye más rápidamente al aumentar el volumen cuando el gas está aislado térmicamente que cuando se mantiene a temperatura constante.

Una aplicación interesante de (56) es la propagación del sonido en un gas. Si la frecuencia de vibración de una onda sonora es $\omega$, se verifica una compresión y expansión alternativa de cualquier cantidad pequeña de gas en un tiempo $\tau \sim 1/\omega$. La frecuencia $\omega$ del sonido ordinario es suficientemente elevada para que $\tau$ sea tan pequeño que no permita que fluya ninguna cantidad apreciable de calor entre una pequeña porción de gas cualquiera y el

[3] Obsérvese que (54) se deduce también inmediatamente a partir de (50) si se utiliza el resultado general (18) de que la entropía de cualquier sistema adiabáticamente aislado debe permanecer invariable en cualquier proceso cuasi-estático.

resto de gas que le rodea durante dicho tiempo $\tau$. La citada porción de gas considerada experimenta según esto compresiones que son adiabáticas; de acuerdo con ello, sus propiedades elásticas vienen descritas por (56). Como consecuencia, la velocidad del sonido en un gas depende de su calor específico y de la constante $\gamma$. Recíprocamente, las medidas de la velocidad del sonido proporcionan un método directo para determinar la magnitud $\gamma$ definida en (57).

### *7.4 Postulados básicos de la termodinámica estadística*

A partir de los postulados estadísticos de la Sección 3.3 hemos completado esencialmente nuestra investigación de la interacción térmica y mecánica entre sistemas macroscópicos. En particular, nuestro estudio nos ha permitido obtener todos los postulados fundamentales de la *termodinámica estática.* Parece conveniente, por tanto, hacer una pausa y resumir todas las consideraciones fundamentales que hemos deducido.

Los cuatro primeros postulados se denominan *principios de la termodinámica.* Los relacionaremos en su orden convencional, designándolos por sus nombres tradicionales a partir del cero [4].

**Enunciado 0**

El primero de estos enunciados ofrece el siguiente y sencillo resultado deducido en la Sección 4.3.

> *Principio cero de la termodinámica*
> Si dos sistemas están en equilibrio térmico con un tercero, deben estar en equilibrio térmico entre sí.

Este principio es importante porque nos permite introducir la noción de termómetros y el concepto de parámetro de temperatura que caracteriza al macroestado de un sistema.

**Enunciado 1**

El estudio en la Sección 3.7 de los diversos tipos de interacción entre sistemas macroscópicos nos condujo al siguiente enunciado referente a la energía de un sistema.

> *Primer principio de la termodinámica*
> Un macroestado de un sistema en equilibrio puede caracterizarse por una magnitud $\overline{E}$ (denominada su

[4] El primero de estos principios se llama normalmente "principio cero", puesto que sólo se apreció su importancia después que el primero y segundo principios habían recibido ya sus designaciones numéricas.

*energía interna*) que tiene la propiedad de que

para un sistema aislado, $\bar{E}$ = constante (59)

Si se permite que el sistema interaccione y, por tanto, pase de un macroestado a otro, la variación resultante en $\bar{E}$ puede escribirse en la forma

$$\Delta\bar{E} = W + Q \tag{60}$$

en donde $W$ es el trabajo macroscópico realizado sobre el sistema como resultado de los cambios en los parámetros externos. La magnitud $Q$ definida por (60) se denomina *calor absorbido por el sistema.*

La fórmula (60) es una forma de expresar la conservación de la energía en la que se reconoce que el calor es una forma de transferencia de energía que no va acompañada de ningún cambio de parámetro externo. La relación (60) es importante porque introduce el concepto de otro parámetro, la energía interna $\bar{E}$, que caracteriza el macroestado de un sistema. Además, proporciona un método para determinar la energía interna y para determinar los calores absorbidos en función de medidas de trabajo macroscópico (como se estudió en la Sección 5.3).

**Enunciado 2**

Hemos visto que el número de estados accesibles a un sistema (o, lo que es equivalente, su entropía) es una magnitud de importancia fundamental para describir el macroestado de un sistema. En la Sección 7.2 vimos que los cambios en la entropía de un sistema pueden relacionarse con el calor absorbido por el mismo mediante (32). En la Sección 3.6 vimos también que un sistema *aislado* tiende a aproximarse a una situación de mayor probabilidad en la que el número de estados accesibles (o, lo que es equivalente, su entropía) sea mayor que el valor inicial. (En el caso especial en que el sistema esté ya inicialmente en su situación más probable, permanece en equilibrio y su entropía queda sin variación.) Así se llega al siguiente enunciado:

*Segundo principio de la termodinámica*
Un macroestado de un sistema en equilibrio puede caracterizarse por una magnitud $S$ (llamada *entropía*) que tiene las propiedades siguientes:

1) En cualquier proceso infinitesimal cuasi-estático

en que el sistema absorbe calor $đQ$, su entropía varía en una cantidad

$$dS = \frac{đQ}{T} \tag{61}$$

en donde $T$ es un parámetro característico del macroestado de un sistema y se denomina su *temperatura absoluta.*

2) En cualquier proceso en el que un sistema térmicamente aislado cambia de un macroestado a otro, su entropía tiende a aumentar, es decir

$$\Delta S \geq 0 \tag{62}$$

La relación (61) es importante porque nos permite determinar *diferencias* de entropía mediante medidas del calor absorbido y porque sirve para caracterizar la temperatura absoluta $T$ de un sistema. La relación (62) es importante porque especifica el sentido en que tienden a evolucionar los sistemas que no están en equilibrio.

**Enunciado 3**

En la Sección 5.2 establecimos el hecho de que la entropía de un sistema tiende a un valor límite definido cuando su temperatura absoluta se acerca al valor cero. Su enunciado, dado por la ecuación (5.12) es el siguiente:

*Tercer principio de la termodinámica*
La entropía $S$ de un sistema tiene la siguiente propiedad límite:

$$\text{cuando } T \to 0_+ \qquad S \to S_0 \tag{63}$$

en donde $S_0$ es una constante independiente de la estructura del sistema.

Este enunciado es importante porque afirma que, para un sistema compuesto por un número determinado de partículas de una clase determinada, existe en las proximidades de $T = 0$ un macroestado standard que tiene un valor único de la entropía con respecto al cual pueden medirse todas las demás entropías del sistema. Las *diferencias* de entropía determinadas por (61) pueden convertirse así en medidas absolutas de valores reales de la entropía del sistema.

**Enunciado 4**

El número $\Omega$ de estados accesibles a un sistema, o su entropía $S = k \ln \Omega$ puede considerarse como función de una serie de parámetros macroscópicos $(y_1, y_2, \ldots y_n)$. Si el sistema está aislado y en equilibrio, nuestro postulado estadístico fundamental nos permite calcular entonces probabilidades mediante la relación (3.20). La probabilidad $P$ de hallar el sistema en una situación caracterizada por valores particulares de sus parámetros, es, pues, simplemente proporcional al número de estados $\Omega$ accesibles al sistema en estas condiciones. Como $S = k \ln \Omega$, o bien, $\Omega = e^{S/k}$, esto nos conduce al siguiente enunciado:

*Relación estadística*
Si un sistema aislado está en equilibrio, la probabilidad de hallarlo en un macroestado caracterizado por una entropía $S$ viene dado por

$$P \propto e^{S/k} \tag{64}$$

Este enunciado es importante porque nos permite calcular la probabilidad de que se presenten diversas situaciones, en particular, para que podamos calcular las fluctuaciones estadísticas que se verifican en cualquier situación de equilibrio.

**Enunciado 5**

La definición estadística de la entropía es de importancia fundamental. Puede expresarse del modo siguiente:

*Conexión con la física microscópica*
La entropía $S$ de un sistema está relacionada con el número $\Omega$ de estados a que es accesible por

$$S = k \ln \Omega \tag{65}$$

Este enunciado es importante porque nos permite calcular la entropía a partir del conocimiento microscópico de los estados cuánticos del sistema.

**Discusión**

Obsérvese que los Enunciados 0 a 4, es decir, los cuatro principios de la termodinámica y la relación estadística, son enunciados muy generales cuyo contenido es completamente *macro*scópico. No hacen *ninguna* referencia explícita a los átomos que componen los sistemas en consideración. Son, por tanto, completamente independientes de cualquier modelo microscópico detallado que pueda suponerse para los átomos o moléculas de los

sistemas. Estos enunciados tienen, pues, la virtud de su gran generalidad y pueden utilizarse incluso en ausencia de cualquier clase de conocimiento sobre la constitución atómica de los sistemas de interés. Históricamente se introdujeron los principios termodinámicos como postulados puramente macroscópicos antes de que se hubiese establecido la teoría atómica de la materia. Un estudio completamente macroscópico de estos principios conduce a una larga serie de consecuencias y constituye el tema de la *termodinámica.* Este modo de enfocar dicho tema es sumamente fructífero y da lugar a una disciplina de la máxima importancia. Dicha disciplina puede ampliarse, sin cambiar su generalidad ni su contenido completamente macroscópico, añadiéndole la relación estadística (64); se transforma así en la *termodinámica estadística.*

Naturalmente, si se combinan los conceptos estadísticos con el conocimiento *micro*scópico de los átomos o moléculas de un sistema, el poder de comprensión y de predicción se ve aumentado considerablemente. Así surge la disciplina llamada *mecánica estadística* que incluye también la relación (65). Es posible entonces calcular la entropía de un sistema a partir de los postulados fundamentales y hacer unos estudios detallados de probabilidad basados en (64) o en sus consecuencias (como la distribución canónica). Así pues, estamos en situación del calcular las propiedades de los sistemas macroscópicos sobre la base de una información microscópica. El objeto de la mecánica estadística, sobre el que hemos basado todo el estudio realizado en este libro, es el de una disciplina completa totalmente. Abarca, como caso especial, los principios termodinámicos que son independientes de cualquier modelo supuesto sobre la constitución atómica de los sistemas de consideración.

### *7.5 Condiciones de equilibrio*

Nuestros postulados estadísticos fundamentales de la Sección 3.3 tratan específicamente de la situación de equilibrio de un sistema aislado y de su tendencia hacia el equilibrio. Estos postulados que forman la base de todas nuestras consideraciones, se formularon en función del número de estados accesibles al sistema o, lo que es equivalente, en función de su entropía. Vamos a discutir de nuevo estas ideas fundamentales con objeto de expresarlas en alguna otra forma que sea útil para muchas aplicaciones prácticas.

**Sistema aislado**

Empecemos revisando las implicaciones de los postulados en el caso de un sistema aislado. La energía total del sistema permanece entonces constante. Supongamos que puede describirse el sistema macroscópico mediante un parámetro $y$ o mediante varios de dichos parámetros. (Por ejemplo, $y$ puede designar la energía del subsistema $A$ de la Fig. 3.9 o la posición del pistón en la Fig. 3.10). El número de estados del sistema es entonces función de $y$. Subdividiremos los valores posibles de $y$ en intervalos pequeños iguales de tamaño fijo $\delta y$. Designaremos entonces por $\Omega(y)$ el número de estados accesibles al sistema cuando el parámetro adquiere un valor comprendido en el intervalo entre $y$ e $y + \delta y$. La entropía correspondiente del sistema es, por definición $S = \ln \Omega$. Nuestro postulado fundamental (3.19) afirma que, cuando el sistema está en equilibrio, tiene la misma probabilidad de encontrarse en cada uno de sus estados accesibles. Si el parámetro $y$ puede variar libremente, la probabilidad $P(y)$ de hallar el sistema en una situación en la que su parámetro está comprendido entre $y$ e $y + \delta y$ es, pues,

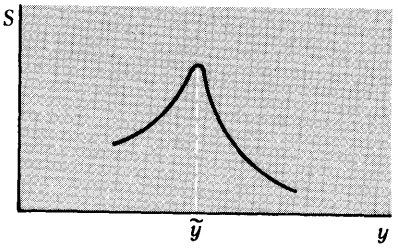



*Fig. 7.6* Diagrama esquemático ilustrando la dependencia de la entropía $S$ con cierto parámetro macroscópico $y$.

en el equilibrio
$$P(y) \propto \Omega(y) = e^{S(y)/k} \tag{66}$$

Si el parámetro $y$ adquiere el valor $y_0$ en cierto macroestado standard del sistema, (6) implica la proporcionalidad

$$\frac{P(y)}{P(y_0)} = \frac{e^{S(y)/k}}{e^{S(y_0)/k}}$$

o bien
$$P(y) = P_0\, e^{\Delta S/k} \tag{67}$$

en donde
$$\Delta S \equiv S(y) - S(y_0)$$

y $P_0 \equiv P(y_0)$. Pueden obtenerse, pues, inmediatamente cocientes entre probabilidades a partir de *diferencias* de entropía.

De acuerdo con (66), lo más probable es que el parámetro $y$ del sistema en equilibrio adquiera valores para los que la entropía $S(y)$ sea máxima. Incluso un máximo suave de $S = k \ln \Omega$ corresponde a un máximo muy acusado del mismo $\Omega$ y, por lo tanto, de la probabilidad $P$. De aquí resulta que normalmente $y$ adquiere con una probabilidad extraordinariamente grande valores muy próximos al valor particular $\tilde{y}$ que da a la entropía $S$ su valor máximo. En resumen:

La situación de equilibrio de un sistema aislado está caracterizada por valores de sus parámetros que hacen

$$S = \text{máximo} \tag{68}$$

En el equilibrio, la probabilidad $P(y)$ de observar en un conjunto de sistemas un valor de $y$ apreciablemente diferente del valor $\tilde{y}$ es muy pequeña. Por otra parte, como resultado de una intervención externa anterior o de una preparación especial, el sistema puede tener en un cierto instante particular $t_0$ una gran probabilidad de encontrarse en un macroestado en el que $y$ tenga un valor muy diferente de $\tilde{y}$. Si el sistema después del instante $t_0$ queda de nuevo aislado, mientras el parámetro $y$ puede variar libremente, *no* estará en equilibrio. De acuerdo con el postulado (3.18), la situación irá cambiando con el transcurso del tiempo hasta que se alcance la distribución de probabilidades del equilibrio (66). En otras palabras, la situación cambia en un sentido tal que resultan cada vez más probables los valores de $y$ correspondientes a valores mayores de la entropía, es decir, de modo que a entropía $S$ tienda a aumentar y que el cambio de entropía resultante satisfaga la desigualdad

$$\Delta S \geq 0 \tag{69}$$

Esta variación continua hasta que se alcanza la condición de equilibrio final en donde existe una probabilidad extraordinariamente grande de que el parámetro $y$ tenga un valor correspondiente al máximo de la entropía $S$.

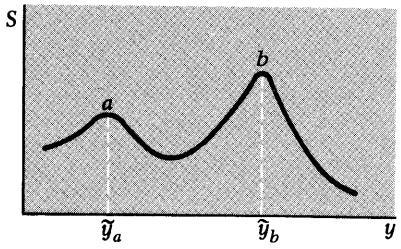



*Fig. 7.7* Diagrama esquemático de la función entropía $S$ que presenta dos máximos para valores distintos de un parámetro macroscópico $y$.

**Nota sobre el equilibrio inestable**

Es posible que la entropía $S$ pueda presentar más de un máximo, como se ve en la Fig. 7.7. Si el máximo de la entropía $S$ correspondiente a $\tilde{y}_b$ es mayor que su máximo correspondiente a $\tilde{y}_a$, la correspondiente probabilidad $P(y)$ de (66) es, debido a su dependencia exponencial con $S$, mucho mayor en $\tilde{y}_b$ que en $\tilde{y}_a$. En una situación genuina de equilibrio el sistema deberá encontrarse, pues, casi siempre con su parámetro próximo a $\tilde{y}_b$.

Supóngase ahora que se ha preparado el sistema de modo que su parámetro tiene en un instante inicial determinado un valor no demasiado alejado de $y_a$. El sistema puede entonces variar fácilmente de modo que alcance la situación muy probable en la que su parámetro sea casi igual a $\tilde{y}_a$. Aunque la situación en que $y$ sea próximo a $\tilde{y}_b$ es mucho *más* probable, únicamente podría alcanzarse si el sistema pasa por las situaciones muy improbables en las que

$$y_a < y < \tilde{y}_b$$

Sin ninguna ayuda exterior, sin embargo, la probabilidad de pasar a través de estas situaciones intermedias puede ser tan baja que se necesite emplear un tiempo muy largo

antes de que el sistema pueda alcanzar su situación de equilibrio final en la que $y$ es próximo a $\bar{y}_b$. Durante los tiempos de interés experimental pueden resultar, pues, prácticamente inaccesibles al sistema los estados próximos a $\bar{y}_b$. No obstante, el sistema puede conseguir fácilmente una situación de equilibrio en la que esté distribuido con igual probabilidad entre todos sus estados accesibles en los que $y$ resulte próximo a $\bar{y}_a$. Dicha situación se denomina *equilibrio metaestable*. Si se encuentran medios de facilitar la transición del sistema desde estados en los que el valor del parámetro está próximo a $\bar{y}_a$ hasta aquellos en que está próximo a $\bar{y}_b$, el sistema puede abandonar su situación de equilibrio metaestable para alcanzar su verdadera situación de equilibrio en la que $y$ está próximo a $\bar{y}_b$.

Existen ejemplos notables de esta clase de equilibrio como el siguiente. El agua en equilibrio verdadero se transforma en hielo a una temperatura de 0 °C. Agua muy pura enfriada muy lentamente por debajo de 0 °C, puede, sin embargo, permanecer líquida en un estado de equilibrio mestaestable hasta — 20 °C o aún menos. Pero si se deja caer un granito de polvo en el agua que ayude así a iniciar el crecimiento de los cristales de hielo, el líquido congelará repentinamente en parte para alcanzar su verdadera forma de equilibrio en forma de hielo.

**Sistema en contacto con un foco**

Supóngase que un sistema de interés (al que llamaremos $A$) no está aislado, sino que puede interaccionar libremente con otro u otros sistemas (que denominaremos colectivamente por $A'$). El sistema combinado $A^*$ formado por $A$ y $A'$ está aislado. Las condiciones de equilibrio que deben satisfacerse por $A$ pueden obtenerse entonces reduciendo el estudio al caso familiar del sistema aislado $A^*$.

La mayoría de los experimentos de laboratorio se llevan a cabo en condiciones de presión y temperatura constantes. Así pues, el sistema $A$ considerado está normalmente en contacto térmico con un foco de calor (que puede ser la atmósfera que le rodea o un baño de agua controlado más cuidadosamente) cuya temperatura permanece esencialmente constante. Además, normalmente no se pretende mantener fijo el volumen del sistema $A$. En vez de esto, se mantiene el sistema a presión constante (corrientemente a la presión atmosférica ambiente). Investiguemos, por tanto, las condiciones de equilibrio de un sistema $A$ en contacto con un foco $A'$ que permanece a temperatura $T'$ y presión $p'$ constante. El sistema $A$ puede intercambiar calor con el foco $A'$, pero este último es tan grande que su temperatura $T'$ no varía sustancialmente. Análogamente, el sistema $A$ puede cambiar su volumen $V$ a expensas del foco $A'$ realizando trabajo sobre el foco durante el proceso; pero de nuevo $A'$ es tan grande que su presión $p'$ no

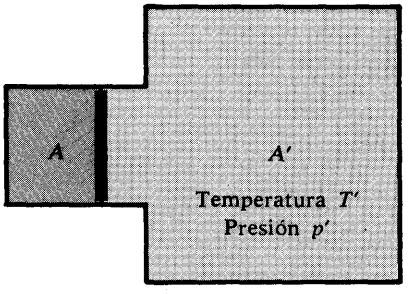



***Fig. 7.8*** Un sistema $A$ en contacto con un recinto $A'$ a una temperatura constante $T'$ y una presión constante $p'$.

se ve afectada por este cambio de volumen relativamente pequeño [5].

Supóngase que el sistema $A$ está descrito por un parámetro macroscópico $y$ (o por varios de estos parámetros). Cuando este parámetro tiene un valor particular $y$, el número $\Omega^*(y)$ de estados accesibles al sistema combinado $A^*$ viene dado por el producto del número de estados $\Omega(y)$ accesibles al sistema $A$ y el número de estados $\Omega'(y)$ accesibles al foco $A'$ en estas circunstancias. Así pues,

$$\Omega^* = \Omega\Omega'$$

En virtud de la definición $S \equiv k \ln \Omega$ resulta que

$$S^* = S + S' \tag{70}$$

en donde $S^*$ es la entropía del sistema combinado $A^*$, mientras que $S$ y $S'$ son las entropías de $A$ y $A'$, respectivamente. Consideremos cierto macroestado standard en el que el parámetro $y$ tiene el valor $y_0$. Aplicando (67) al sistema combinado $A^*$, que está aislado, obtenemos la probabilidad $P(y)$ de que el parámetro adquiera en este sistema un valor comprendido entre $y$ e $y + \delta y$.

$$P(y) = P_0 e^{\Delta S^*/k} \tag{71}$$

en donde $$\Delta S^* = S^*(y) - S^*(y_0)$$

Pero, en virtud de (70)

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \tag{72}$$

en donde $\Delta S$ designa el cambio de entropía de $A$ y $\Delta S'$ el de $A'$ cuando el parámetro cambia de $y_0$ a $y$. Intentaremos simplificar (72) expresando el cambio de entropía $\Delta S'$ del foco en función de las magnitudes que se refieren al sistema $A$ de interés.

Como el foco es tan grande que siempre permanece en equilibrio a la temperatura constante $T'$ y presión constante $p'$ mientras que absorbe una cantidad relativamente pequeña de calor $Q'$ del sistema $A$, su variación de entropía en este proceso cuasi-estático viene dado por (32) de modo que

$$\Delta S' = \frac{Q'}{T'} \tag{73}$$

[5] El sistema $A'$ puede ser un solo foco con el que $A$ puede interaccionar mediante transferencia de calor y realización de trabajo a través de la presión. O bien $A'$ puede ser una combinación de dos focos, uno que tiene una temperatura $T'$ y que interacciona con $A$ mediante transferencia de calor únicamente y el otro, que tiene una presión $p'$ que se utiliza para interaccionar con $A$ realizando sólo trabajo.

Pero el calor $Q'$ absorbido por el foco cuando el parámetro varía de $y_0$ a $y$ es igual a

$$Q' = \Delta\bar{E}' - W' \tag{74}$$

Aquí $\Delta\bar{E}'$ es el cambio de energía media de $A'$, mientras que $W'$ es el trabajo realizado sobre $A'$ cuando el volumen de $A$ varía en una cantidad $\Delta V \equiv V(y) - V(y_0)$ en contra de la presión constante $p'$ del foco. Como el volumen del foco se ve cambiado en una cantidad $-\Delta V$, se deduce de (5.14) que $W' = p'\Delta V$. Además, la conservación de la energía aplicada al sistema combinado aislado $A^*$ implica que $\Delta\bar{E}' = -\Delta\bar{E}$, siendo $\Delta\bar{E} \equiv \bar{E}(y) - \bar{E}(y_0)$ la variación de energía media de $A$. Así pues, (74) se transforma en

$$Q' = -\Delta\bar{E} - p'\Delta V$$

Utilizando (72) y (73) obtendremos

$$\Delta S^* = \Delta S - \frac{\Delta\bar{E} + p'\Delta V}{T'} = -\frac{-T'\Delta S + \Delta\bar{E} + p'\Delta V}{T'} \tag{75}$$

Para simplificar la expresión de la derecha, definiremos la función

$$\boxed{G \equiv \bar{E} - T'S + p'V} \tag{76}$$

que depende, además de la temperatura $T'$ y presión $p'$ constantes del foco, únicamente de las funciones $\bar{E}$, $S$ y $V$ del sistema $A$. Como $T'$ y $p'$ son constantes, tenemos:

$$\Delta G = \Delta\bar{E} - T'\Delta S + p'\Delta V$$

Por tanto (75) puede escribirse ahora en la forma simple

$$\boxed{\Delta S^* = -\frac{\Delta G}{T'}} \tag{77}$$

en donde $\Delta G \equiv G(y) - G(y_0)$. La función $G$ definida en (76) tiene dimensiones de una energía y se denomina *energía libre de Gibbs* del sistema $A$ a la temperatura $T'$ y presión $p'$ constantes especificadas.

El resultado (77) muestra que la entropía $S^*$ del sistema total $A^*$ aumenta cuando la energía libre de Gibbs del subsistema $A$ disminuye. El caso de probabilidad *máxima* (71) o de entropía *máxima* $S^*$ del sistema total aislado $A^*$ corresponde, por tanto, a un valor *mínimo* de la energía libre de Gibbs $G$ del subsistema $A$. De acuerdo con el enunciado (68) para un sistema aislado, llega-

mos a la siguiente conclusión:

> La situación de equilibrio de un sistema en contacto con un foco a temperatura y presión constantes está caracterizada por los valores de sus parámetros que hacen
>
> $$G = \text{mínimo}$$ (78)

Supóngase que no se satisface la condición (78), de modo que el sistema $A$ no está en equilibrio. La situación cambiará en el sentido adecuado para que la entropía $S^*$ del sistema total $A^*$ aumente hasta que se alcance la situación final de equilibrio en la que los parámetros de $A$ tienen, con una probabilidad extraordinaria, valores correspondientes al máximo de $S^*$. De modo equivalente, esta afirmación puede expresarse más convenientemente en función de la energía libre de Gibbs de $A$. Así pues, la situación cambiará en un sentido tal que la energía libre de Gibbs $G$ de $A$ tienda a *disminuir,* es decir,

$$\Delta G \leq 0 \tag{79}$$

hasta que se alcance una situación final de equilibrio en la que los parámetros de $A$ tienen con grandísima probabilidad valores correspondientes al valor mínimo de $G$.

Sustituyendo (77) en (71), obtenemos la siguiente expresión explícita,

$$P = P_0 \, e^{-\Delta G/kT} \tag{80}$$

De modo equivalente, puesto que $\Delta G = G(y) - G(y_0)$, en donde $G(y_0)$ es simplemente cierta constante que se refiere al macroestado standard, el resultado (80) puede expresarse por la proporcionalidad siguiente:

> en el equilibrio,
>
> $$P(y) \propto e^{-G(y)/kT}$$ (81)

Esta consecuencia es análoga al resultado (66) para un sistema aislado y muestra explícitamente que la probabilidad $P(y)$ es máxima cuando $G(y)$ es mínima.

Como la mayoría de los sistemas de interés físico o químico se estudian en condiciones especificadas de temperatura y presión constantes, las expresiones (78) u (81) representan formulaciones muy convenientes de las condiciones de equilibrio. Son, por lo

tanto, el punto de partida normal en cualquier estudio que se refiera a sistemas físicos o químicos. Daremos un ejemplo específico en la sección siguiente.

### 7.6 *Equilibrio entre fases*

Todas las sustancias pueden existir en formas distintamente diferenciadas, llamadas *fases,* que corresponden a los diferentes tipos de agregación de las mismas moléculas. Así vemos que una sustancia puede estar en la forma de sólido, líquido o gas[6]. (La forma gaseosa se llama también a veces *vapor.*) Por ejemplo, el agua puede existir en forma de hielo, agua líquida o vapor de agua. Las diferentes fases pueden existir en distintos márgenes de presión y temperatura. Además, una fase puede cambiar a otra fase a temperaturas y presiones particulares. Así pues, un sólido puede *fundir,* para convertirse en líquido; un líquido puede *vaporizarse* para pasar a vapor o un sólido puede *sublimar* para transformarse en vapor. En esta sección intentaremos aplicar nuestra teoría general para conseguir una mejor comprensión de dichos cambios de fase.

Consideremos un sistema formado por dos fases especialmente diferentes de una sustancia que se compone de una sola clase de moléculas. Por ejemplo, estas fases pueden ser un sólido y un líquido o un líquido y un gas. En general, les llamaremos fase 1 y fase 2, respectivamente. Examinemos este sistema a una temperatura $T$ y presión $p$ especificadas constantes, lo cual se consigue colocando el sistema en contacto con un foco adecuado que tenga estos valores de temperatura y presión. Exceptuando pequeñas fluctuaciones (que no son de interés para nosotros en este momento), las dos fases de la sustancia en equilibrio tendrán siempre una presión $p$ y una temperatura $T$. Llamemos $N_1$ al número de moléculas de la sustancia presentes en la fase 1 y $N_2$ al número de las presentes en la fase 2. En virtud de la conservación de la materia, el número total de moléculas debe, naturalmente, permanecer constante independientemente del modo en que se distribuyan entre ambas fases. Por tanto

$$N_1 + N_2 = N = \text{constante} \tag{82}$$

Las cuestiones de interés son entonces las siguientes: En una situación de equilibrio a temperatura $T$ y presión $p$ especificadas,

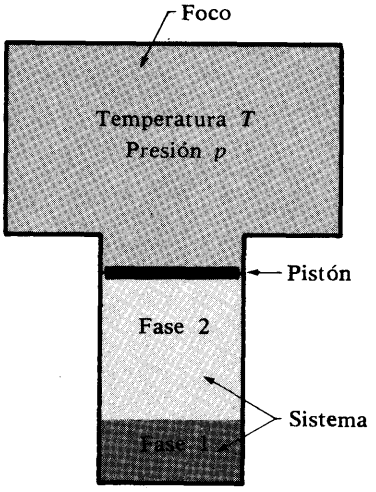



***Fig. 7.9*** Un sistema que consta de dos fases se mantiene a temperatura constante $T$ y presión constante $p$ por contacto con un foco apropiado.

[6] Pueden existir también diferentes formas de sólido, correspondientes a diversas estructuras cristalinas.

¿estará presente sólo la fase 1 o sólo la fase 2, o estarán presentes ambas fases simultáneamente?

Como la temperatura $T$ y la presión $p$ se mantienen constantes, estas tres preguntas pueden reducirse a un examen de la energía libre de Gibbs total $G$ del sistema. Esta energía libre puede considerarse como una función de $N_1$ y $N_2$. Nuestra fórmula general (78) de las condiciones de equilibrio afirma entonces que los parámetros $N_1$ y $N_2$ deben adquirir valores tales que $G$ sea mínimo, estando $G$ definido por la relación (76). Así pues [7]

$$G = \bar{E} - TS + pV = \text{mínimo} \tag{83}$$

La energía media total $\bar{E}$ del sistema es igual simplemente a la suma de las energías medias de las dos fases; la entropía total del sistema $S$ es también igual a la suma de las entropías de ambas fases [8] y a su vez el volumen total $V$ del sistema es igual a la suma de los volúmenes de las dos fases. De aquí resulta que:

$$G = G_1 + G_2 \tag{84}$$

en donde $G_1$ y $G_2$ son respectivamente las energías libres de Gibbs de la primera y segunda fase. Pero, a una temperatura y presión dadas, la energía media, la entropía y el volumen de cualquier fase particular son proporcionales a la cantidad de fase presente (es decir, todas ellas son magnitudes extensivas como se vio en la Sección 5.6). Por lo tanto, podemos escribir $G_1 = N_1 g_1$ y $G_2 = N_2 g_2$, en donde

$$g_i(T, p) \equiv \text{energía libre de Gibbs por molécula de la fase } i \text{ a una temperatura } T \text{ y una presión } p \text{ determinadas} \tag{85}$$

caracteriza las propiedades intrínsecas de la fase $i$ independientemente de la cantidad presente. Por ello (84) se reduce a

$$G = N_1 g_1 + N_2 g_2 \tag{86}$$

en donde $g_1$ y $g_2$ dependen de $T$ y $p$, pero no de los números $N_1$ o $N_2$.

Si ambas fases coexisten en el equilibrio, $N_1$ y $N_2$ deben ser de forma tal que $G$ sea mínima de acuerdo con (83). Así pues, $G$ debe

[7] Las primas que aparecían en (76) han desaparecido en (83), puesto que ahora designamos la temperatura y presión del foco simplemente por $T$ y $p$, respectivamente. La temperatura y presión del sistema se supone también que son iguales a $T$ y $p$, puesto que no consideramos las pequeñas fluctuaciones de presión y temperatura de nuestro sistema.

[8] Esto obedece sencillamente a la relación (70), es decir, el número de estados accesibles al sistema total es igual al producto de los números de estados accesibles a cada fase.

permanecer invariable para cambios infinitesimales de $N_1$ y $N_2$, de modo que

$$dG = g_1\, dN_1 + g_2\, dN_2 = 0$$

o bien

$$(g_1 - g_2)\, dN_1 = 0$$

puesto que la conservación de la materia expresada en (82) implica que $dN_2 = -dN_1$. Obtenemos así, como condición necesaria para la coexistencia de dos fases en equilibrio, la relación siguiente:

$$\boxed{\text{para la coexistencia en equilibrio,}\quad g_1 = g_2} \tag{87}$$

Cuando se satisface esta condición, la transferencia de una molécula de sustancia de una fase a otra deja evidentemente invariable el valor de $G$ en (86), de modo que $G$ es un extremo como era necesario [9].

Examinemos un poco más detenidamente esta función (86). Recordando que la energía libre de Gibbs $g_1(T, p)$ por molécula de cada fase es una función bien definida que caracteriza la fase particular $i$ a la temperatura y presión dadas, podemos llegar a las siguientes consecuencias:

Si $T$ y $p$ son tales que $g_1 < g_2$, se obtiene el valor mínimo de $G$ en (86) cuando las $N$ moléculas de la sustancia pasan todas a la fase 1, de modo que $G = Ng_1$. Unicamente puede existir en equilibrio estable la fase 1.

Si $T$ y $p$ son tales que $g_1 > g_2$, se obtiene el valor mínimo de $G$ cuando las $N$ moléculas de la sustancia pasan todas a la fase 2, de manera que $G = Ng_2$. Sólo puede existir en equilibrio estable la fase 2.

Si $T$ y $p$ son tales que $g_1 = g_2$, se satisface la condición (87) y puede coexistir en equilibrio cualquier número $N_1$ de moléculas en la fase 1 con el número restante $N_2 = N - N_1$ de moléculas en la fase 2. El valor $G$ permanece entonces invariable cuando $N_1$ varía. El lugar geométrico de los puntos en que $T$ y $p$ permiten que se cumpla la condición (87), representa la *curva de equilibrio de fases* a lo largo de la cual pueden coexistir en equilibrio ambas

[9] Aunque la condición (87) es sólo necesaria para la existencia de un mínimo, las condiciones suficientes que garantizan el que $G$ sea realmente un mínimo en lugar de un máximo no poseen suficiente interés como para merecer que nos detengamos en ellas.

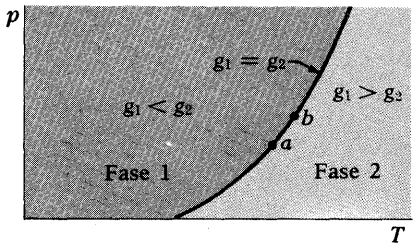



***Fig. 7.10*** Gráfico de la presión $p$ en función de la temperatura $T$ mostrando las regiones en que existen dos fases por separado y la curva de equilibrio de fases en que pueden coexistir en equilibrio.

fases. Esta curva en la que $g_1 = g_2$, divide el plano $pT$ en dos regiones: una, en la que $g_1 < g_2$, con la única fase estable 1 y otra, en donde $g_1 > g_2$ con la única fase estable 2.

Es posible caracterizar la curva de equilibrio de fase por una ecuación diferencial. Consideremos en la Fig. 7.10 un punto cualquiera, como el $a$, situado sobre la curva de equilibrio de fases que corresponde a una temperatura $T$ y presión $p$. La condición (87) implica entonces que

$$g_1(T,p) = g_2(T,p) \tag{88}$$

Considérese ahora un punto próximo, como el $b$ que también está situado sobre la curva de equilibrio y que corresponde a una temperatura $T + dT$ y a una presión $p + dp$. La condición (87) implica a su vez que

$$g_1(T + dT, p + dp) = g_2(T + dT, p + dp) \tag{89}$$

Restando (88) de (89) obtenemos la condición

$$dg_1 = dg_2 \tag{90}$$

en donde $dg_i$ representa el cambio de energía libre por molécula de fase $i$, si esta fase se lleva de la presión $p$ y temperatura $T$ del punto $a$ a la presión $p + dp$ y temperatura $T + dT$ del punto $b$.

Pero, en virtud de la definición (83), la energía libre por molécula de la fase $i$, es simplemente

$$g_i = \frac{G_i}{N_i} = \frac{\bar{E}_i - TS_i + pV_i}{N_i}$$

o bien,

$$g_i = \bar{\epsilon}_i - Ts_i + pv_i$$

en donde $\bar{\epsilon}_i = \bar{E}_i/N_i$, $s_i \equiv S_i/N_i$ y $v_i \equiv V/N_i$ son la energía media, la entropía y el volumen por molécula de la fase $i$, respectivamente. De aquí que

$$dg_i = d\bar{\epsilon}_i - T\,ds_i - s_i\,dT + p\,dv_i + v_i\,dp$$

Además, la relación termodinámica fundamental (34) nos permite relacionar la variación de entropía $ds_i$ con el calor absorbido por la fase en este cambio, es decir,

$$T\,ds_i = d\bar{\epsilon}_i + p\,dv_i$$

Por tanto, se obtiene simplemente

$$dg_i = -s_i\,dT + v_i\,dp \tag{91}$$

Aplicando este resultado a cada fase, (90) se reduce a

$$-s_1\,dT + v_1\,dp = -s_2\,dT + v_2\,dp$$
$$(s_2 - s_1)\,dT = (v_2 - v_1)\,dp$$

o bien

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta s}{\Delta v}} \tag{92}$$

en donde $\Delta s \equiv s_2 - s_1$ y $\Delta v \equiv v_2 - v_1$.

La relación (92) se denomina *ecuación de Clausius-Clapeyron.* Consideremos un punto cualquiera sobre la curva de equilibrio de fase a una temperatura $T$ y a la presión correspondiente $p$. La ecuación (92) relaciona entonces la pendiente de la curva de equilibrio en este punto con el cambio de entropía $\Delta s$ y de volumen $\Delta v$ por molécula cuando la curva se cruza en dicho punto, es decir, cuando se verifica el cambio de fase a esta temperatura y presión. Obsérvese que si estamos tratando con una cantidad de sustancia *arbitraria* compuesta por $N$ moléculas, sus cambios de entropía y de volumen en la transformación vienen dados simplemente por $\Delta S = N\Delta s$ y $\Delta V = N\Delta v$; por tanto, (92) puede escribirse igualmente en la forma

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}} \tag{93}$$

Como existe un cambio de entropía asociado con la transformación de fase, debe absorberse también calor. El *calor latente de transformación* $L_{12}$ se define como el calor absorbido cuando se transforma una cantidad dada de la fase 1 a la fase 2, mientras coexisten en equilibrio ambas fases. Como el proceso tiene lugar a temperatura constante, el cambio de entropía correspondiente está relacionado con $L_{12}$ por (32) de modo que

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{L_{12}}{T} \tag{94}$$

en donde $L_{12}$ es el calor latente a esta temperatura. Así pues, la ecuación de *Clausius-Clapeyron* (93) puede escribirse también en la forma

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{L_{12}}{T\,\Delta V}} \tag{95}$$

Si $V$ se refiere al volumen por mol, entonces $L_{12}$ es el calor la-

tente por mol; si $V$ se refiere al volumen por gramo, entonces $L_{12}$ es el calor latente por gramo.

Estudiaremos a continuación algunas aplicaciones importantes de estos resultados.

**Cambios de fase de una sustancia simple**

Como ya se mencionó, las sustancias simples pueden existir en fases de tres tipos: sólido, líquido y gaseoso. (Pueden también existir diversas fases sólidas con diferentes estructuras cristalinas.) Las curvas de equilibrio entre las tres fases citadas pueden representarse sobre un diagrama de presión-temperatura del modo general indicado en la Fig. 7.11. Estas curvas separan en este diagrama las regiones sólido-líquido, las regiones sólido-gas y las regiones líquido-gas. Como estas tres curvas han de cortarse de manera que dividan el plano en tres zonas distintas como máximo, deben encontrarse en un punto común, llamado *punto triple.* A esta temperatura y presión únicas pueden coexistir, por tanto, cantidades arbitrarias de estas tres fases en equilibrio entre sí. (Esta propiedad es la que hace que el punto triple del agua sea una temperatura standard tan adecuada y reproducible.) En el punto $c$ llamado *punto crítico,* finaliza la curva de equilibrio líquido-gas. La variación de volumen $\Delta V$ al pasar una cantidad determinada de líquido a gas tiende entonces a cero. Más allá de $c$ no existe ya cambio de fase, puesto que sólo existe una fase "fluida". (La presión es entonces tan grande que el gas denso es indistinguible del líquido.)

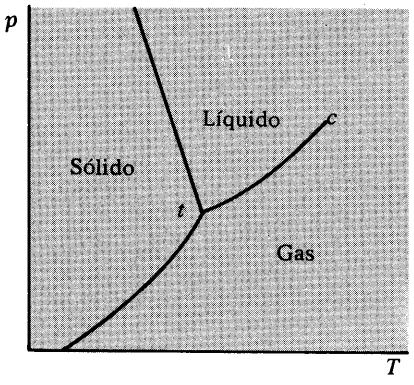



***Fig. 7.11*** Diagrama de fases para una sustancia como el agua. El punto $t$ es el pun to triple y $c$ el punto crítico.

Cuando una sustancia pasa de su forma sólida ($s$) a su forma líquida ($l$), casi siempre aumenta su entropía (o grado de desorden) [10]. Por ello, el calor latente correspondiente $L_{sl}$ es positivo y se absorbe calor en la transformación. En la mayoría de los casos el sólido se dilata durante la fusión, de modo que $\Delta V > 0$. En este caso, la ecuación de Clausius-Clapeyron (93) afirma que la pendiente de la línea de equilibrio sólido-líquido (es decir, la curva de fusión) es positiva. Existen ciertas sustancias, como el agua, que se contraen durante la fusión, de modo que $\Delta V < 0$. Para ellas, por tanto, debe ser negativa la pendiente de la curva de fusión (como se ha dibujado en la Fig. 7.11).

[10] Se presenta un caso excepcional en el caso del sólido $^3$He a temperaturas muy bajas. En este caso, los efectos cuánticos dan lugar a un alineamiento antiparalelo de los spines nucleares en el líquido, mientras que estos spines permanecen orientados al azar en el sólido.

**Cálculo aproximado de la presión de vapor**

La ecuación de Clausius-Clapeyron puede utilizarse para deducir una expresión aproximada de la presión de un vapor en equilibrio con su líquido (o sólido) a la temperatura $T$. Esta presión se denomina *presión de vapor* del líquido (o sólido) a esta temperatura. La ecuación (95) aplicada a un mol de la sustancia da

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta V} \tag{96}$$

en donde $L \equiv L_{12}$ es el calor latente de vaporización por mol, y $V$ es el volumen molar. Con 1 indicaremos la fase líquida (o sólida) y con 2 el vapor. Entonces

$$\Delta V = V_2 - V_1 \approx V_2$$

puesto que el vapor es mucho menos denso que el líquido (o sólido), de modo que $V_2 \gg V_1$. Supongamos también que el vapor puede considerarse convenientemente como gas ideal de modo que su ecuación de estado por mol es simplemente

$$pV_2 = RT.$$

Entonces

$$\Delta V \approx V_2 = \frac{RT}{p}$$

Con estas aproximaciones (96) se reduce a

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} \approx \frac{L}{RT^2} \tag{97}$$

Normalmente, $L$ es aproximadamente independiente de la temperatura. Entonces (97) puede integrarse inmediatamente para dar

$$\ln p \approx -\frac{L}{RT} + \text{constante}$$

o bien

$$\boxed{p \approx p_0 e^{-L/RT}} \tag{98}$$

siendo $p_0$ una constante. Así vemos que la dependencia de la temperatura con la presión de vapor está determinada por el valor del calor latente. Este calor latente es aproximadamente la energía que se necesita para disociar un mol del líquido (o del sólido) en moléculas individuales muy separadas. Debe ser, por tanto, mucho mayor que la energía térmica $RT$ por mol si el líquido (o sólido) ha de existir en una fase no disociada. Como $L \gg RT$, la presión de vapor dada por (98) es, por consiguiente, una función muy rápidamente creciente de la temperatura $T$.

Obsérvese que debe ser posible calcular la presión de vapor a partir de los principios fundamentales. Realmente, el conocimiento de la constitución microscópica de cada fase nos permite calcular el número de estados accesibles de la fase. De aquí que pueda determinarse su entropía lo mismo que la energía media y así es posible calcular su energía libre de Gibbs por molécula en función de $T$ y $p$. La condición fundamental de equilibrio,

$$g_1(T,p) = g_2(T,p)$$

nos proporciona entonces una ecuación que permite obtener $p$ en función de $T$. Así se puede hallar una expresión que relacione la presión de vapor con la temperatura y en la que no intervienen constantes de proporcionalidad desconocidas (como $p_0$). En realidad, pueden llevarse a cabo cálculos de este tipo en casos sencillos.

### 7.7 *Transformación de desorden a orden*

Un sistema aislado tiende hacia una situación de desorden máximo, es decir, en la que su entropía es máxima. Este ha sido nuestro principio clave incorporado en nuestro postulado estadístico fundamental y que impregna todo el contenido del texto. Casos que son ejemplo de este principio son muy comunes. Destaquemos dos de ellos específicos:

1) Consideremos un sistema compuesto de un recipiente lleno de agua, una rueda de paletas y un peso conectado a la misma por una cuerda (véase Fig. 5.7). Supóngase que este sistema aislado se abandona a sí mismo. El peso puede moverse entonces hacia arriba o hacia abajo, haciendo girar la rueda de paletas e intercambiando así energía con el agua. Si el peso desciende, la energía potencial gravitatoria asociada con su único grado de libertad (es decir, con su altura por encima del suelo) se va transformando en una cantidad equivalente de energía interna distribuida al azar entre todas las moléculas del agua. Si el peso asciende, la energía distribuida aleatoriamente entre las moléculas del agua se convierte en energía potencial asociada con el desplazamiento hacia arriba no aleatorio del peso. Como la entropía tiende a aumentar, el proceso que realmente se presenta con extraordinaria probabilidad es el primero. Así pues, el peso desciende de modo que el sistema alcanza una situación que es menos ordenada o más aleatoria.

2) Consideremos un animal o cualquier otro organismo bioló-

gico. Aunque esté compuesto de átomos simples (como carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) no se trata de mezclas sencillas de todos ellos reunidos al azar. Realmente están distribuidos de un modo exquisitamente organizado para dar lugar a un sistema extraordinariamente ordenado. Normalmente los átomos se reúnen primero para formar algunas moléculas orgánicas especiales (así existen, por ejemplo, una veintena de diferentes clases de aminoácidos). Estas moléculas orgánicas se utilizan entonces como ladrillos que se unen entre sí en una ordenación muy precisa dando lugar a diferentes tipos de grandes moléculas, llamadas *macromoléculas,* con propiedades muy características. (Por ejemplo, los aminoácidos se utilizan así para formar diversas proteínas.) Supongamos ahora que un animal está encerrado en una caja completamente aislado. Entonces no se mantendrá su estructura altamente ordenada. De acuerdo con el principio de entropía creciente, el animal no sobreviviría y su elaborada organización de macromoléculas complejas se desintegraría gradualmente en una mezcla mucho más aleatoria de moléculas orgánicas simples.

El principio del crecimiento de la entropía da así la impresión de un mundo que se aproxima a una situación cada vez de mayor desorden o aleatoriedad. Incluso sin hacer ninguna afirmación que se refiera al universo entero (que quizás no pueda considerarse legítimamente como un sistema aislado), podemos ciertamente decir que todo proceso que se presenta espontáneamente en un sistema aislado tiene una orientación preferente de una situación más ordenada a otra más aleatoria. Se puede proponer entonces la siguiente cuestión interesante: *¿en qué extensión es posible invertir el sentido de estos procesos de tal modo que un sistema pase de una situación más aleatoria a otra más ordenada*? Para mostrar el significado de esta pregunta, la expresaremos en términos más concretos relacionados con nuestros dos ejemplos previos.

1) ¿En qué extensión es posible convertir la energía interna distribuida aleatoriamente entre el elevadísimo número de moléculas de una sustancia (como el agua, aceite o carbón), en la energía asociada con la variación sistemática de un parámetro (como el movimiento de un pistón o la rotación de un eje), es decir, en trabajo útil para elevar pesos o accionar vehículos? En otras palabras, ¿en qué extensión es posible construir los diversos motores y máquinas que son responsables de la revolución industrial?

2) ¿En qué extensión es posible convertir una mezcla al azar

de moléculas simples en las macromoléculas complejas y altamente organizadas que constituyen un animal o una planta? En otras palabras, ¿en qué extensión es posible la existencia de los organismos vivos?

La pregunta que hemos hecho está lejos de ser trivial; como hemos visto, afecta directamente a problemas tan profundos como la posibilidad de la vida o la posibilidad del progreso industrial. Formulemos entonces la cuestión en los términos generales siguientes: ¿en qué extensión es posible pasar un sistema $A$ de una situación aleatoria a otra menos aleatoria? O más cuantitativamente, ¿en qué extensión es posible pasar un sistema $A$ desde un macroestado $a$ en el que su entropía es $S_a$ a otro macroestado $b$ de menor entropía $S_b$ de modo que $\Delta S \equiv S_b - S_a < 0$?

Intentaremos contestar a esta pregunta con análoga generalidad. Si el sistema $A$ está aislado, existe una probabilidad extraordinariamente grande de que su entropía aumente (o, por lo menos, no varíe) de modo que $\Delta S \geqslant 0$. La respuesta a nuestra pregunta es entonces que el descenso deseado de aleatoriedad no puede conseguirse. Supongamos, sin embargo, que el sistema $A$ no está aislado, sino que está en libertad de interaccionar con algún otro sistema $A'$. Entonces es también cierto que la entropía $S^*$ del sistema combinado aislado $A^*$ compuesto de $A$ y $A'$ debe tender a aumentar de modo que $\Delta S^* \geqslant 0$. Pero

$$S^* = S + S'$$

si designamos con $S'$ la entropía del sistema $A'$. La expresión de la entropía creciente aplicada al sistema aislado $A^*$ equivale, pues, a afirmar que

$$\boxed{\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0} \tag{99}$$

Esta condición *no* implica necesariamente, sin embargo que $\Delta S \geqslant 0$. En efecto, es muy posible que la entropía $S$ de $A$ pueda disminuir, con tal que la entropía $S'$ de $A'$ aumente al menos en una cantidad que la compense para satisfacer la condición (99) para el sistema *total*. La aleatoriedad del sistema $A$ que nos interesa disminuye entonces a expensas del otro sistema $A'$ con el que puede interaccionar. Así pues, llegamos a la conclusión siguiente, que puede llamarse "principio de la compensación de entropía":

| | |
|---|---|
| La entropía de un sistema sólo puede reducirse haciéndole interaccionar con uno o más sistemas auxiliares en un proceso que produzca en estos últimos, al menos, una cantidad de entropía que compense aquélla. | (100) |

El enunciado (100) que simplemente expresa el contenido de (99) en forma verbal, da la respuesta general a nuestra pregunta. Supóngase que nos enfrentamos con el problema de reducir la entropía de un sistema determinado. Esta misión puede realizarse siguiendo diversos métodos en los que intervienen diferentes sistemas auxiliares y distintos procesos. El enunciado (100) es útil entonces del modo siguiente:

1) Puede descartar inmediatamente la aplicación de determinados procedimientos mostrando que no pueden ser factibles (si en ellos $\Delta S^* < 0$).

2) Puede sugerir que entre diversos procedimientos previstos, alguno puede ser más eficaz que otros cuando se trata de conseguir un objetivo determinado.

La regla (100) *no* proporciona, sin embargo, ninguna información sobre los mecanismos o procedimientos detallados que puedan utilizarse realmente para reducir la entropía de un sistema. Así pues, han sido personas muy ingeniosas las que han inventado los distintos tipos de máquinas de vapor, motores de gasolina o motores Diesel que han resultado útiles para convertir la energía interna en trabajo. De modo análogo, la evolución biológica durante miles de millones de años ha producido la selección de aquellas reacciones bioquímicas particulares adecuadas para verificar la síntesis de las macromoléculas que hacen posible la vida.

A continuación indicaremos la amplia aplicabilidad del principio general (100) a algunos casos concretos.

**Máquinas**

Una máquina o motor es un aparato destinado a convertir parte de la energía interna de un sistema en trabajo. El mecanismo motor $M$ (que puede componerse de varios pistones, cilindros, etc.), debe permanecer invariable en el proceso. Esto se consigue haciendo que el mecanismo $M$ realice un ciclo constituido por diversos pasos, de modo que vuelve al final del ciclo al mismo macroestado de que partió en principio. Así puede hacerse que la máquina funcione continuamente mediante una sucesión de ciclos repetidos. La entropía del mecanismo $M$ no varía durante

el ciclo, puesto que vuelve a su macroestado inicial. El trabajo $w$ realizado por la máquina consiste simplemente en el cambio de un parámetro externo de algún otro sistema $B$ (por ejemplo, elevar un peso o mover un pistón), mientras que se deja sin variación la entropía de $B$. Como la máquina evoluciona según un ciclo, la única variación de entropía que puede presentarse es la asociada con el sistema $A$ cuya energía interna $\bar{E}$ se convierte parcialmente en trabajo macroscópico.

El caso más sencillo es aquel en que el sistema $A$ es simplemente un foco térmico a cierta temperatura absoluta constante $T$. En el caso ideal sería de desear que la máquina extrayese del foco térmico $A$, en un ciclo, una cantidad de calor determinada $q$ (reduciendo así la energía interna del foco en $q$) y que la utilizase para realizar una cantidad de trabajo $w$ sobre el sistema $B$ [11]. En este caso, $w = q$ para satisfacer la conservación de la energía. Tendríamos la "máquina perfecta" indicada esquemáticamente en la Fig. 7.12. Pero aunque ello sería extraordinariamente deseable, es lógico que esta máquina perfecta no pueda realizarse. En efecto, como el foco $A$ absorbe en un ciclo una cantidad de calor $(-q)$, su variación de entropía correspondiente es

$$\Delta S = -\frac{q}{T} \tag{101}$$

y por tanto, negativa. Este es también el cambio de entropía por ciclo del sistema total $A_0$ que se ve en la Fig. 7.12. De acuerdo con nuestro estudio general, dicha máquina perfecta no puede construirse precisamente porque su único efecto sería el de reducir la aleatoriedad del foco térmico extrayendo calor de él.

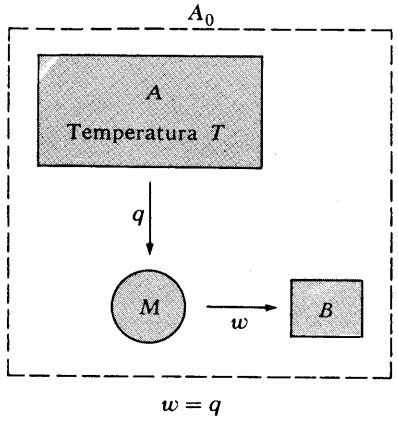



***Fig. 7.12*** Una máquina térmica ideal $A_0$ formada por el mecanismo $M$, el sistema $B$ sobre el cual realiza trabajo y un foco único de calor $A$ del cual extrae calor.

Si queremos persistir en nuestro propósito de convertir parte de la energía interna de $A$ en trabajo, debemos prepararnos a tener en cuenta el descenso de entropía (101) utilizando el principio de la compensación de entropía (100). Por tanto, debemos introducir algún sistema auxiliar $A'$ con el que pueda interaccionar el sistema $A_0$ de la Fig. 7.12. Escojamos como $A'$ otro foco térmico a una temperatura absoluta $T'$. Este foco térmico puede interaccionar con nuestro sistema previo $A_0$ absorbiendo de él en un ciclo una cantidad de calor $q'$. En correspondencia, la entropía $S'$ de $A'$ resultará aumentada en la cantidad

$$\Delta S' = \frac{q'}{T'} \tag{102}$$

[11] Utilizamos las letras minúsculas $q$ y $w$ para designar cantidades de calor y trabajo que son intrínsecamente positivas.

Para conseguir la deseada compensación de entropía, se necesita que la entropía $S^*$ del sistema aislado total $A^*$, compuesto de $A_0$ y $A'$, satisfaga la condición

$$\Delta S^* = \Delta S + \Delta S' \geq 0 \tag{103}$$

Para facilitar el cumplimiento de esta condición, convendría que la entropía de $A$ disminuyese lo menos posible para una cantidad dada de calor $q$ extraída del mismo, es decir, convendría que la temperatura absoluta de $A$ fuese lo más alta posible. Análogamente, sería conveniente desperdiciar un mínimo de energía en forma de calor $q'$ cedido a $A'$ con objeto de obtener el máximo aumento compensador de entropía $\Delta S'$, es decir, sería conveniente que la temperatura absoluta $T'$ del foco auxiliar fuese lo más baja posible.

Consideremos ahora una máquina realizable del tipo general ilustrado en la Fig. 7.13. Para investigar sus propiedades, señalemos primero que la condición (103) se transforma, en virtud de (101) y (102), en

$$\Delta S^* = -\frac{q}{T} + \frac{q'}{T'} \geq 0 \tag{104}$$

Además, la conservación de la energía implica que el trabajo $w$ realizado por la máquina en el ciclo es igual a

$$w = q - q' \tag{105}$$

Con objeto de obtener la máxima cantidad de trabajo $w$ de la máquina, el calor $q'$ suministrado al foco auxiliar $A'$ debe ser lo más pequeño posible, siempre que cumpla su misión de conseguir el aumento de entropía compensada $\Delta S'$ En virtud de (105), $q' = q - w$, de modo que (104) se reduce a

$$-\frac{q}{T} + \frac{q-w}{T'} \geq 0$$

$$\frac{w}{T'} \leq q\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

o bien

$$\boxed{\frac{w}{q} \leq 1 - \frac{T'}{T} = \frac{T - T'}{T}} \tag{106}$$

En el caso hipotético de una máquina perfecta, todo el calor extraído del foco $A$ deberá transformarse en trabajo, de modo que $w = q$. En el caso de la máquina realizable que acabamos de estudiar, $w < q$, puesto que debe darse algo de calor $q'$ al foco auxiliar $A'$. El cociente

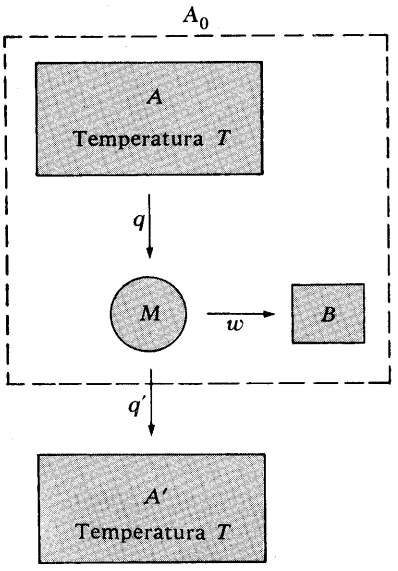



***Fig. 7.13*** Máquina térmica realizable formada por el sistema $A_0$ de la Fig. 7.12 acoplada a un foco calorífico auxiliar $A'$ que posee una temperatura inferior a la del foco calorífico $A$.

$$\eta \equiv \frac{w}{q} = \frac{q - q'}{q} \tag{107}$$

se llama, pues, *rendimiento* de la máquina o motor. Este rendimiento deberá ser la unidad en el caso de una máquina perfecta y menor que la unidad en todas las máquinas realizables. La ecuación (106) proporciona entonces una expresión para el máximo rendimiento posible de una máquina térmica que funciona entre dos focos térmicos de temperaturas absolutas dadas, es decir,

$$\eta \leq \frac{T - T'}{T} \tag{108}$$

Como era de esperar a partir de nuestros comentarios previos, este rendimiento es mayor cuanto más grande sea la diferencia de temperatura entre los focos.

Nuestra sociedad altamente industrializada está como es natural, repleta de máquinas de diferentes clases. Pero ninguna de ellas es perfecta, es decir, todas devuelven calor a algún foco auxiliar a baja temperatura, normalmente la atmósfera circundante. Por ejemplo, las máquinas de vapor tienen condensadores y los motores de gasolina el escape. La expresión (108) proporciona un límite superior teórico para el posible rendimiento de una máquina. Aunque este rendimiento teórico máximo no es alcanzable en la práctica por las máquinas reales, proporciona una guía útil en aplicaciones técnicas. Por ejemplo, la conveniencia de utilizar vapor recalentado en las máquinas térmicas, en lugar de vapor normal a 100° C, se basa en el hecho de que la mayor diferencia de temperaturas entre el vapor recalentado y la temperatura ambiente conduce, de acuerdo con (108), a una máquina de mayor rendimiento.

Desde un punto de vista teórico, es interesante señalar que el rendimiento máximo de una máquina funcionando entre dos focos a temperatura fija se obtiene si aplicamos el signo igual en (108). Esto es cierto únicamente si es aplicable el signo igual en (103), es decir, si el proceso es cuasi-estático, de modo que no se produce ninguna variación de entropía. La relación (108) afirma entonces que ninguna máquina funcionando entre dos focos térmicos dados puede tener un rendimiento mayor que el de una máquina que funcionase de modo cuasi-estático entre los mismos dos focos. Además, (108) implica que *cualquier* máquina que funcione entre estos dos focos de un modo cuasi-estático tienen el *mismo* rendimiento, es decir,

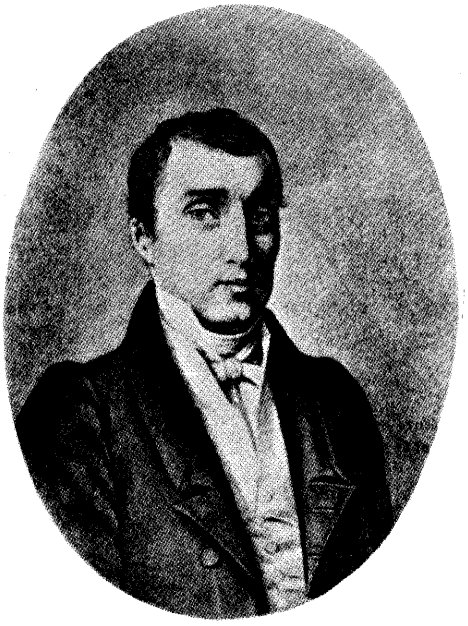


***Fig. 7.14*** Sadi Carnot (1796 - 1832). En 1824, antes de que el calor fuera reconocido como una forma de la energía, el joven ingeniero francés Carnot publicó un análisis teórico profundo sobre las máquinas térmicas. El último desarrollo de sus ideas realizado por Kelvin y Clausius condujo a la formulación macroscópica del segundo principio de la termodinámica (*de "Reflections on the Motive Power of Fire", editado por E. Mendoza, y reimpreso por Publicaciones Dover, Inc. New York,* 1960).

para cualquier máquina cuasi-estática, $\eta = \dfrac{T - T'}{T}$ (109)

**Síntesis bioquímica**

Veamos una simple aplicación representativa de los procesos biológicos que intervienen en la síntesis de macromoléculas. La molécula de azúcar *glucosa* tiene una estructura cíclica formada por seis átomos de carbono y es muy importante en todo metabolismo. La molécula de azúcar *fructosa* tiene una estructura cíclica diferente formada por seis átomos de carbono. Estas dos moléculas pueden combinarse entre sí para dar lugar a una molécula de azúcar más complicada, *sucrosa* que consta de los anillos de carbono de la glucosa y fructosa unidos conjuntamente. La reacción química correspondiente puede escribirse en la forma

$$\text{glucosa} + \text{fructosa} \rightleftarrows \text{sucrosa} + H_2O \qquad (110)$$

Como todas las reacciones químicas de interés tienen lugar a temperatura y presión constantes, los cambios de entropía correspondientes al sistema aislado *completo* (incluyendo el recinto que mantiene constantes la temperatura y la presión) pueden expresarse convenientemente en su mayoría en función de la energía libre de Gibbs, $G$, del sistema considerado. Las medidas realizadas sobre el sistema formado por las moléculas de (110) muestran que, en condiciones normalizadas (concentraciones de un mol por litro de cada una de las sustancias reaccionantes) la reacción (110) verificada en la dirección de izquierda a derecha tiene lugar con un cambio de energía libre $\Delta G = +0{,}24$ eV (electrón volts). De acuerdo con nuestra discusión previa de la Sección 7.5, la energía libre de Gibbs de un sistema a temperatura y presión constantes tiende a *decrecer*. En consecuencia, la reacción (110) por sí misma no puede dar lugar a la síntesis de la sucrosa. Ciertamente, una solución que contenga las moléculas de (110) en equilibrio estaría formada en su mayor parte por moléculas simples de glucosa y fructosa en lugar de las moléculas más complejas de sucrosa.

Para obtener la deseada síntesis de la sucrosa, nuestro principio de compensación de la entropía (100) sugiere acoplar la reacción (110) con alguna otra reacción asociada a un cambio de energía libre $\Delta G'$ negativo, suficientemente grande para que el cambio total de energía libre de ambas reacciones *combinadas* satisfaga la condición.

$$\Delta G + \Delta G' \leq 0 \qquad (111)$$

La reacción más extensamente utilizada por los organismos biológicos para alcanzar tal valor negativo de $\Delta G'$ es aquella en la que interviene la molécula TPA (trifosfato de adenosina) que puede fácilmente perder uno de sus grupos fosfatos débilmente ligados, transformándose en la molécula DPA (difosfato de adenosina) según la reacción

$$\text{TPA} + H_2O \rightarrow \text{DPA} + \text{fosfato} \qquad (112)$$

La variación de energía libre (en condiciones standard) de esta reacción particular es $\Delta G' = -0{,}30$ eV. Esto es suficiente para compensar en exceso el cambio de energía libre positivo $\Delta G$ de la reacción (110); ciertamente

$$\Delta G + \Delta G' = 0{,}24 - 0{,}30 = -0{,}06 \text{ ev} \qquad (113)$$

Sería, por tanto, posible que las reacciones (110) y (112) tuvieran lugar simultáneamente para que se realizase la deseada síntesis de sucrosa, siempre que estas reacciones pudieran acoplarse apropiadamente entre sí. Esto puede alcanzarse por medio de un compuesto intermedio, la molécula de *fosfato-1 glucosa* que consta de un grupo de fosfato ligado a una molécula de glucosa. En

presencia de catalizadores apropiados (enzimas), para que la velocidad de reacción sea apreciable, el mecanismo real según el cual se produce la síntesis en los organismos biológicos consta de las dos reacciones siguientes

$$\text{TPA} + \text{glucosa} \rightarrow \text{DPA} + (\text{fosfato-1 glucosa})$$
$$(\text{fosfato-1 glucosa}) + \text{fructosa} \rightarrow \text{sucrosa} + \text{fosfato}$$

La suma de estas reacciones da lugar a la reacción neta:

$$\text{TPA} + \text{glucosa} + \text{fructosa} \rightarrow \text{sucrosa} + \text{DPA} + \text{fosfato}$$

que equivale, en cuanto se refiere a los macroestados inicial y final a las reacciones (110) y (112) que tienen lugar simultáneamente. La síntesis de la molécula de sucrosa, más compleja, viene así compensada por la rotura de la molécula de TPA en la molécula más simple DPA.

Los principios básicos que rigen la síntesis de las proteínas a partir de los aminoácidos (o de las moléculas de ADN portadoras de la información genética, a partir de los ácidos nucleicos) son semejantes a los esquematizados en este simple ejemplo. El lector interesado por este tema puede acudir al libro de A. L. Lehninger, citado en las referencias al final de este capítulo.

## *Resumen de definiciones*

**Fuerza generalizada** La fuerza generalizada $X_r$, conjugada con un parámetro externo $x$ de un sistema en un estado $r$ de energía $E_r$ se define por $X_r \equiv \partial E_r/\partial x$.

**Energía libre de Gibbs** Si un sistema está en contacto con un foco a temperatura constante $T'$ y presión constante $p'$, su energía libre de Gibbs $G$ se define por

$$G \equiv \bar{E} - T'S + p'V$$

en donde $\bar{E}$ es la energía, $S$ la entropía y $V$ el volumen del sistema.

**Fase** Forma particular de agregación de las moléculas de una sustancia.

**Calor latente** Calor que debe ser absorbido para transformar una cantidad determinada de una fase en una cantidad equivalente de otra fase, cuando ambas están en equilibrio entre sí.

**Presión de vapor** Presión de la fase gaseosa en equilibrio con un líquido (o sólido) a una temperatura específica.

**Curva de equilibrio de fases** Curva de los valores correspondientes de temperatura y presión en la que pueden coexistir dos fases en equilibrio entre sí.

**Ecuación de Clausius-Clapeyron** Es la ecuación $dp/dT = \Delta S/\Delta V$ que relaciona la pendiente de una curva de equilibrio de fases con las variaciones de entropías $\Delta S$ y de volumen $\Delta V$ entre las dos fases a la presión y temperatura dadas.

**Máquina** Aparato utilizado para convertir en trabajo la energía interna de un sistema.

## *Relaciones importantes*

En cualquier proceso cuasi-estático

$$dS = \frac{đQ}{T} \tag{i}$$

En un sistema aislado en equilibrio

$$S = \text{máximo} \tag{ii}$$

$$P \propto e^{S/k} \tag{iii}$$

En un sistema en equilibrio con un foco a temperatura $T'$ y presión $p'$ constantes

$$G = \text{mínimo} \tag{iv}$$

$$P \propto e^{-G/kT'} \tag{v}$$

Para el equilibrio entre dos fases

$$g_1 = g_2 \tag{vi}$$

a lo largo de una curva de equilibrio de fases

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{L}{T\Delta V} \tag{vii}$$

## *Sugerencia para lecturas complementarias*

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965). El Cap. 5 se refiere a las aplicaciones de las leyes termodinámicas; el Cap. 8 estudia el equilibrio entre las diferentes fases y el equilibrio químico entre diferentes clases de moléculas.

*Estudios totalmente macroscópicos de la termodinámica clásica*

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4ª ed. (Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1957).

E. Fermi, *Thermodynamics* (Dover Publications, Inc., New York, 1957).

*Aplicaciones*

J. F. Sandfort, *Heat Engines* (Anchor Books, Doubleday & Company, Inc., Garden City, N. Y., 1962). Un estudio de las máquinas térmicas desde sus comienzos hasta nuestros días.

A. L. Lehninger, *Bioenergetics* (W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965). Véanse especialmente los Caps. 1-4. Este interesante libro, que estudia las aplicaciones a la biología es adecuado incluso para aquellos que no tienen apenas conocimientos de biología.

*Descripciones históricas y biográficas*

S. Carnot, *Reflections on the Motive Power of Fire*, editado por E. Mendoza (Dover Publications, Inc., New York, 1960). Reimpresión y traducción de los escritos originales de Carnot. Este texto contiene también una breve introducción histórica y biográfica redactada por el editor.

## *Problemas*

**7.1 Otra deducción de la ecuación de estado de un gas ideal**

De acuerdo con el resultado del Prob. 3.8, el número $\Omega(E)$ de estados accesibles a $N$ átomos de un gas ideal monoatómico, encerrado en un volumen $V$ y teniendo una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$

viene dado por la proporcionalidad

$$\Omega \propto V^N E^{(3/2)N}$$

Emplear esta relación para calcular la presión media $\bar{p}$ de este gas por la fórmula general (15). Demostrar que se obtiene así la ecuación de estado conocida para un gas ideal.

**7.2 Compresión adiabática de un gas**

Considerar un gas ideal monoatómico que está aislado térmicamente. Supóngase que, partiendo de una temperatura de 400° K y una presión de una atmósfera, se comprime lentamente este gas hasta un tercio de su volumen inicial.

*a*) ¿Cuál es la presión final del gas?

*b*) ¿Cuál es la temperatura final del gas?

**7.3 Trabajo realizado sobre un gas ideal en un proceso adiabático cuasi-estático**

Un gas ideal térmicamente aislado tiene un calor específico molar $c_V$ (a volumen constante) independiente de su temperatura. Supóngase que se comprime este gas cuasi-estáticamente desde su macroestado inicial, en el que su volumen es $V_i$ y su presión media $\bar{p}_i$ hasta un macroestado final, en el que su volumen es $V_f$ y su presión media $\bar{p}_f$.

*a*) Calcular directamente el trabajo realizado sobre el gas en este proceso, expresando las respuestas en función de las presiones y volúmenes iniciales y finales.

*b*) Expresar la respuesta a la parte (*a*) en función de las temperaturas absolutas inicial $T_i$ y final $T_f$ del gas. Demostrar que este resultado se deduciría inmediatamente a partir de una consideración sobre el cambio de energía interna del gas.

**7.4 Diferencia entre los calores específicos $c_p - c_V$ de un gas ideal**

Consideremos un gas ideal encerrado en un cilindro vertical cerrado por un pistón, que puede moverse libremente y soporta un peso. Por ello, el gas está siempre a la misma presión (igual al peso del pistón completo dividido por su área), independientemente de su volumen.

*a*) Si se mantiene el gas a presión constante, hacer uso de (43) para calcular el calor $đQ$ que absorbe si su temperatura aumenta en una cantidad $dT$. Utilizar este resultado para demostrar que su calor específico molar $c_p$ medido a presión constante, está relacionado con su calor específico molar a volumen constante $c_V$, por la relación $c_p = c_V + R$.

*b*) ¿Cuál es el valor de $c_p$ para un gas monoatómico como el helio?

*c*) Demostrar que el cociente $c_p/c_V$ es igual a la magnitud $\gamma$ definida en (57). ¿Cuál es el valor de este cociente en el caso de un gas ideal monoatómico?

**7.5 Proceso cuasi-estático en el que interviene un gas ideal**

Un gas ideal diatómico a una temperatura absoluta $T$ tiene una energía interna por mol igual a $E = 5/2\ RT$. Un mol de este gas evoluciona cuasi-estáticamente del macroestado *a* al macroestado *b* y luego del macroestado *b* al macroestado *c* a lo largo de procesos representados por las líneas rectas de la Fig. 7.15.

*a*) ¿Cuál es la capacidad molar a volumen constante de este gas?

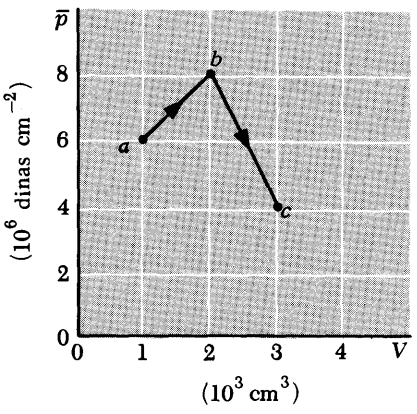



*Fig. 7.15* Representación gráfica de la presión media $\bar{p}$ de un proceso en función del volumen $V$.

*b*) ¿Cuál es el trabajo realizado por el gas en el proceso $a \rightarrow b \rightarrow c$?
*c*) ¿Cuál es el calor absorbido por el gas en este proceso?
*d*) ¿Cuál es la variación de entropía en este proceso?

**7.6 Variación de entropía en un proceso irreversible**

Considérese el gas del Prob. 5.8. Calcular la entropía final $S$ del gas en función de su entropía inicial $S_0$ antes de dejar en libertad el pistón. Demostrar que el cambio de entropía $\Delta S \equiv S - S_0$ es positivo.

**7.7 Condiciones de equilibrio para un sistema de volumen fijo cuando se pone en contacto con un foco térmico**

Considérese un sistema $A$ cuyo único parámetro externo es su volumen $V$ que permanece fijo. El sistema está en contacto con un foco térmico $A'$ a temperatura constante $T'$.

*a*) Utilizar razonamientos semejantes a los de la Sección 7.5 para demostrar que el equilibrio de $A$ está caracterizado por el hecho de que la función

$$F \equiv \bar{E} - T'S$$

para este sistema es mínima. $E$ es la energía media y $S$ la entropía de $A$. La función $F$ se denomina *energía libre de Helmholtz.*

*b*) Demostrar que la energía libre de Gibbs (76) de un sistema en contacto con un foco de temperatura $T'$ y presión $p'$ constante puede expresarse en función de su energía libre de Helmholtz por la relación:

$$G = F + p'V$$

**7.8 Punto triple del amoniaco**

La presión de vapor $\bar{p}$ (en milímetros de mercurio) del amoniaco sólido viene dada por $\ln \bar{p} = 23{,}03 - 3754/T$, mientras que la del amoniaco líquido viene dada por $\ln \bar{p} = 19{,}49 - 3063/T$. Hacer uso de esta información para responder a las preguntas siguientes:

*a*) ¿Cuál es la temperatura del punto triple del amoníaco?
*b*) ¿Cuáles son los calores latentes de sublimación y vaporización del amoniaco en el punto triple?
*c*) ¿Cuál es el calor latente de fusión del amoniaco en el punto triple?

**7.9 Curva de fusión del helio en las proximidades del cero absoluto**

El helio permanece líquido hasta el cero absoluto a la presión atmosférica, pero puede transformarse en sólido a presiones suficientemente elevadas. La densidad del sólido es, como es normal, mayor que la del líquido. En el límite, cuando $T \rightarrow 0$, ¿es positiva, cero o negativa la pendiente $dp/dT$? (*Sugerencia*: Recordar el comportamiento límite general de la entropía cuando $T \rightarrow 0$.)

**7.10 Intensidad de un haz atómico producido por un vapor**

Se produce un haz atómico de átomos de sodio (Na) manteniendo sodio líquido en un recipiente a una temperatura elevada $T$. Los átomos de Na que forman el vapor situado encima del líquido escapan por efusión a través de una rendija estrecha del recipiente y dan lugar así a un haz atómico de intensidad $I$. (Se define la intensidad $I$ como el número de

átomos en el haz que cruzan la unidad de área en la unidad de tiempo.) El calor latente de vaporización por mol de Na líquido para formar un vapor de átomos de Na es $L$. Para apreciar cuál es la sensibilidad de la intensidad del haz a las fluctuaciones de la temperatura del recipiente, calcular la variación relativa de intensidad $I^{-1}(dI/dT)$ en función de $L$ y de la temperatura absoluta $T$ del recipiente.

**7.11 Obtención de bajas temperaturas haciendo el vacío sobre un líquido**

El helio líquido hierve a una temperatura $T_0$ (4,2° K) cuando su presión de vapor es igual a $p_0$, siendo $p_0 = 1$ atmósfera ó 760 mm de mercurio. El calor latente de vaporización por mol de líquido es igual a $L$ y es aproximadamente independiente de la temperatura ($L \approx 85$ joules/mol). El líquido está contenido dentro de un vaso dewar que sirve para aislarlo térmicamente de la temperatura ambiente. Como el aislamiento no es perfecto, una cantidad de calor $Q$ por segundo fluye hacia el líquido evaporando parte de él. (El flujo entrante $Q$ es esencialmente constante independiente de que la temperatura sea $T_0$ o menor). Con objeto de obtener temperaturas más bajas puede reducirse la presión del vapor de He que está sobre el líquido extrayéndolo con una bomba a la temperatura ambiente $T_a$. (Cuando el vapor de He llega a la bomba ha alcanzado ya dicha temperatura.) La bomba tiene una velocidad de bombeo máxima de modo que puede extraer un volumen $\mathcal{V}$ de gas por segundo, independientemente de la presión del mismo. (Es una característica de las bombas rotativas ordinarias; simplemente barre un volumen fijo de gas en cada revolución.)

*a*) Calcular la presión de vapor mínima $p_m$ que pueda mantener esta bomba sobre la superficie del líquido, si el flujo entrante de calor es $Q$.

*b*) Si el líquido se mantiene así en equilibrio con su vapor a esta presión $p_m$, calcular su temperatura aproximada $T_m$.

*c*) Para apreciar cuál es la presión mínima $p_m$ o temperatura mínima $T_m$ que puede obtenerse en la práctica, supóngase que se dispone de una bomba grande con una velocidad de bombeo $\mathcal{V}$ de 70 litros/s. Un valor típico del calor que entra es el correspondiente a una evaporación de 50 cm$^3$ de helio líquido por hora aproximadamente (la densidad del helio líquido es 0,145 g/cm$^3$). Calcular la temperatura más baja $T_m$ que puede obtenerse con este dispositivo experimental.

**7.12 Equilibrio entre fases estudiado en función del potencial químico**

Considérese un sistema compuesto por dos fases 1 y 2 mantenido a temperatura $T$ y presión $p$ constantes en contacto con un foco térmico adecuado. La energía libre total de Gibbs, $G$, de este sistema a la temperatura y presión dadas es entonces una función del número $N_1$ de moléculas en la fase 1 y del número $N_2$ de moléculas en la fase 2; así pues, $G = G(N_1, N_2)$.

*a*) Mediante cálculos elementales, demostrar que la variación $\Delta G$ de la energía libre que resulta de cambios pequeños $\Delta N_1$ y $\Delta N_2$ en el número de moléculas de las dos fases puede escribirse en la forma

$$\Delta G = \mu_1 \Delta N_1 + \mu_2 \Delta N_2 \qquad \text{(i)}$$

si se utiliza la abreviatura conveniente

$$\mu_i \equiv \frac{\partial G}{\partial N_i} \qquad \text{(ii)}$$

La magnitud $\mu_i$ se demomina *potencial químico* por molécula de la fase $i$.

*b*) Como $G$ debe ser mínima cuando las fases estén en equilibrio, $\Delta G$ debe anularse entonces si una molécula de la fase 1 pasa a la fase 2. Demostrar que la relación (i) conduce a la condición de equilibrio

$$\mu_1 = \mu_2 \qquad \text{(iii)}$$

*c*) Utilizando la relación (86) demostrar que $\mu_i = g_i$, energía libre de Gibbs por molécula de fase $i$. El resultado (3) coincide, pues, con (87).

**7.13 Condiciones de equilibrio químico**

Considérese una reacción química tal como

$$2\,CO_2 \rightleftarrows 2\,CO + O_2$$

Para simplificar la escritura, designemos la molécula de $CO_2$ por $A_1$, la de CO por $A_2$ y la de $O_2$ por $A_3$. Entonces, la reacción química anterior se reduce a

$$2A_1 \rightleftarrows 2A_2 + A_3 \qquad \text{(i)}$$

El sistema compuesto por moléculas de $A_1$, $A_2$ y $A_3$ se supone que está mantenido a una temperatura y presión constantes. Si llamamos $N_i$ al número de moléculas del tipo $i$, la energía libre de Gibbs de este sistema será una función de estos números, de modo que

$$G = G(N_1,N_2,N_3)$$

Como $G$ debe ser mínima en el equilibrio, $\Delta G$ debe anularse si, de acuerdo con la reacción (1), dos moléculas de $A_1$ se transforman en dos moléculas de $A_2$ y una molécula de $A_3$. Mediante un razonamiento semejante al del problema anterior, demostrar que esta condición de equilibrio puede escribirse en la forma

$$2\mu_1 = 2\mu_2 + \mu_3 \qquad \text{(ii)}$$

en donde $$\mu_i \equiv \frac{\partial G}{\partial N_i}$$

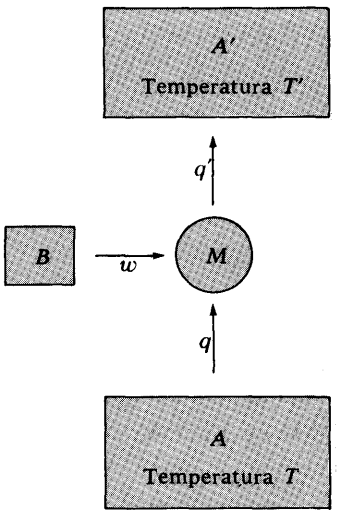
se denomina *potencial químico* por molécula del tipo $i$.

**7.14 Refrigeradores**

Un refrigerador es un aparato que extrae calor de un sistema $A$ y lo pasa a otro sistema $A'$ a mayor temperatura. Suponer que $A$ es un foco térmico a temperatura $T$ y que $A'$ es otro foco a temperatura $T'$.

*a*) Demostrar que si $T' > T$, la transferencia de calor $q$ de $A$ a $A'$ lleva consigo un descenso de la entropía del sistema total y no es, pues, realizable sin sistemas auxiliares.

*b*) Si se desea extraer el calor $q$ de $A$ y reducir así su entropía, se debe aumentar la entropía de $A'$ en una cantidad superior a la de compensación proporcionándole una cantidad de calor $q'$ mayor que $q$. Esto puede hacerse permitiendo que otro sistema $B$ realice una cantidad de trabajo $w$ sobre el mecanismo refrigerador $M$ trabajando en un ciclo. Así se obtiene el diagrama esquemático indicado en la Fig. 7.16 y se comprende por qué los refrigeradores domésticos necesitan una fuente de




$q' = q + w$

***Fig. 7.16*** Diagrama esquemático de un refrigerador.

energía exterior para hacerlos funcionar. Utilizar consideraciones entrópicas para demostrar que

$$\frac{q}{q'} \leq \frac{T}{T'}$$

**7.15 Bombas térmicas**

Se han desarrollado ciclos de refrigeración para la calefacción de edificios. El procedimiento se basa en proyectar un aparato que absorba calor del aire o del terreno exterior a la casa y luego ceda calor a una temperatura mayor en el interior de la misma. (Tales dispositivos se llaman *bombas térmicas.*)

*a*) Si el aparato ha de funcionar de este modo, operando entre la temperatura absoluta exterior $T_0$ y una temperatura absoluta interior $T_i$, ¿cuál será el número máximo de kilowatios-hora de calor que puede suministrarse al edificio por cada kilovatio-hora de energía eléctrica que necesite el aparato para su funcionamiento? (*Sugerencia*: Utilizar consideraciones entrópicas.)

*b*) Obtener una respuesta numérica para el caso en que la temperatura exterior sea 0° C y la temperatura interior 25° C.

*c*) Comparar el coste de la energía necesaria para hacer funcionar esta bomba térmica con el coste de la energía necesaria para suministrar la misma cantidad de calor al interior de la casa por medio de un calentador de resistencia eléctrica.

**7.16 Trabajo máximo obtenible a partir de dos sistemas idénticos**

Considerar dos cuerpos idénticos $A_1$ y $A_2$ caracterizados por una capacidad térmica que es independiente de la temperatura. Los cuerpos están inicialmente a la temperatura $T_1$ y $T_2$, respectivamente, siendo $T_1 > T_2$. Se desea hacer funcionar una máquina entre $A_1$ y $A_2$ de modo que convierta parte de su energía interna en calor. Como resultado del funcionamiento de la máquina, los cuerpos alcanzarán por último una temperatura común final $T_f$.

*a*) ¿Cuál es la cantidad total de trabajo $W$ realizado por la máquina? Expresar la respuesta en función de $C$, $T_1$, $T_2$ y $T_f$.

*b*) Utilizar razonamientos entrópicos para deducir una desigualdad que relaciona $T_f$ con las temperaturas iniciales $T_1$ y $T_2$.

*c*) Para unas temperaturas iniciales determinadas $T_1$ y $T_2$, ¿cuál es la cantidad máxima de calor que puede obtenerse de la máquina?

***7.17 Máquina de Carnot con gas ideal**

Deseamos mostrar explícitamente que es posible proyectar una máquina altamente idealizada que pueda, en un ciclo, extraer calor $q$ de un foco térmico $A$ a temperatura absoluta $T$, ceder calor $q'$ a otro foco térmico $A'$ a una temperatura absoluta inferior $T'$ y realizar trabajo útil $w = q - q'$ en el proceso. La más sencilla de estas máquinas es la que funciona de un modo cuasi-estático (considerada por primera vez por Sadi Carnot en 1824). El ciclo se compone de cuatro etapas que hacen volver a la máquina a su macroestado inicial $a$ después de pasar por los macroestados intermedios $b$, $c$ y $d$. La máquina se compone de $\nu$ moles de un gas ideal contenidos en un cilindro cerrado por un pistón. El volu-

men del gas se designa por $V$ y su presión media por $\bar{p}$. Las cuatro etapas del ciclo, indicadas en la Fig. 7.17, son entonces las siguientes:

*Etapa* 1. $a \rightarrow b$: La máquina, originalmente a la temperatura $T$ está térmicamente aislada. Su volumen se hace descender ahora lentamente de su valor inicial $V_a$ hasta que alcanza un valor $V_b$ en el que la temperatura de la máquina es $T$.

*Etapa* 2. $b \rightarrow c$: La máquina se coloca en contacto térmico con el foco térmico $A$ a temperatura $T$. Su volumen se varía de nuevo lentamente de $V_b$ a $V_c$ permaneciendo la máquina a la temperatura $T$ y absorbiendo cierta cantidad de calor $q$ de $A$.

*Etapa* 3. $c \rightarrow d$: La máquina se aísla térmicamente otra vez. Se aumenta su volumen lentamente de $V_c$ hasta que alcance un valor $V_d$ en el que la temperatura de la máquina sea $T'$.

*Etapa* 4. $d \rightarrow a$: Se coloca a continuación la máquina en contacto térmico con el foco térmico $A'$ a la temperatura $T'$. Su volumen se cambia lentamente ahora de $V_d$ hasta su valor original $V_a$, permaneciendo la máquina a la temperatura $T'$ y cediendo un calor $q'$ a $A'$.

Contestar a las siguientes preguntas:

*a*) ¿Cuál es el calor $q$ absorbido en la etapa 2? Expresar las respuestas en función de $V_b$, $V_c$ y $T$.

*b*) ¿Cuál es el calor $q'$ cedido en la etapa 4? Expresar la respuesta en función de $V_d$, $V_a$ y $T$.

*c*) Calcular el cociente $V_b/V_a$ en la etapa 1 y el cociente $V_d/V_c$ en la etapa 3 y demostrar que $V_b/V_a$ está relacionado con $V_d/V_c$.

*d*) Utilizar la respuesta anterior para calcular el cociente $q/q'$ en función de $T$ y $T'$.

*e*) Calcular el rendimiento $\eta$ de la máquina y demostrar que está de acuerdo con el resultado general (109) válido para cualquier máquina cuasi-estática.

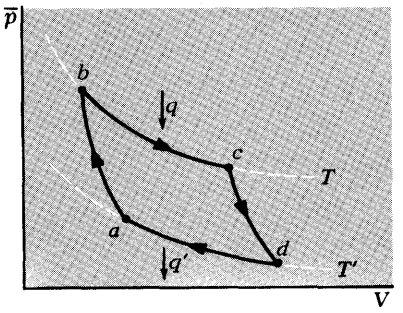



***Fig. 7.17*** Operación de una máquina de Carnot indicada mediante un diagrama de presión media $\bar{p}$ en función del volumen $V$.

***7.18 Rendimiento de un motor de gasolina**

En un motor de gasolina se introduce en un cilindro cerrado por un pistón móvil un gas compuesto por aire al que se ha mezclado una pequeña cantidad de gasolina. Se somete entonces el gas a un proceso cíclico que puede representarse *aproximadamente* por las etapas indicadas en la Fig. 7.18, en donde $V$ designa el volumen y $\bar{p}$ la presión media del gas. $a \rightarrow b$ representa la compresión adiabática de la mezcla aire-gasolina, $b \rightarrow c$ la elevación de presión debida a la explosión de la mezcla a volumen constante (puesto que la explosión es demasiado rápida para que el pistón tenga tiempo de moverse), $c \rightarrow d$ la expansión adiabática de la mezcla durante la cual se realiza trabajo útil moviendo el pistón y $d \rightarrow a$ el enfriamiento final del gas a volumen constante durante la fase de escape del ciclo.

Para hacer un análisis aproximado, supongamos que el ciclo anterior se lleva a cabo cuasi-estáticamente por una cantidad fija de gas ideal que tiene un calor específico molar $c_V$. Calcular el rendimiento de esta máquina $\eta$ (cociente entre el trabajo realizado por la máquina y el calor consumido $q_1$). Expresar la respuesta en función de $V_1$, $V_2$ y de la magnitud $\gamma \equiv 1 + R/c_V$.

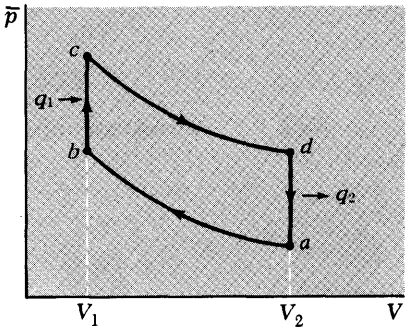



***Fig. 7.18*** Representación aproximada del ciclo de un motor de gasolina en un diagrama de presión media $\bar{p}$ en función del volumen $V$.

# Cap. 8

# Teoría cinética elemental de los procesos de transporte


*8.1 Recorrido libre medio* 333

*8.2 Viscosidad y transporte de cantidad de movimiento* 337

*8.3 Conductividad térmica y transporte de energía* 346

*8.4 Autodifusión y transporte de moléculas* 350

*8.5 Conductividad eléctrica y transporte de carga* 354

*Resumen de definiciones* 357

*Relaciones importantes* 358

*Sugerencias para lecturas suplementarias* 358

*Problemas* 358

## *Capítulo 8 Teoría cinética elemental de los procesos de transporte*

Hasta ahora nos hemos referido casi exclusivamente a sistemas en equilibrio. El postulado de igualdad de probabilidades a priori nos proporciona entonces una base sencilla para el estudio cuantitativo general de dichos sistemas. En particular, no es necesario considerar con detalle las interacciones que llevan a la situación de equilibrio; es totalmente suficiente saber que dichas interacciones existen. Pero, aunque las situaciones de equilibrio son muy importantes, son más bien algo especial. Realmente, muchos problemas de gran interés físico se refieren a sistemas macroscópicos que *no* están en equilibrio. De acuerdo con ello dedicaremos este capítulo final a un estudio breve de algunas consideraciones que son aplicables a los fenómenos de no equilibrio más sencillos.

Al tratar con sistemas que no están en equilibrio es normalmente necesario investigar las interacciones específicas que son efectivas para conducir al equilibrio final del sistema. Como resultado, el estudio de los procesos de no equilibrio tiende a ser considerablemente más difícil que el de los fenómenos de equilibrio. En el caso de gases diluidos este estudio es, sin embargo, relativamente simple. Por tanto, enfocaremos nuestra atención sobre los gases diluidos y los analizaremos mediante métodos de aproximación muy sencillos. Aunque nuestros cálculos no seran, pues, rigurosamente cuantitativos nos suministrarán muchas ideas válidas y resultados útiles mediante razonamientos de una simplicidad casi trivial. Dichos razonamientos son realmente muy útiles en una amplia variedad de situaciones. En primer lugar, pueden aplicarse igualmente bien en otros contextos, por ejemplo en el estudio de procesos de no equilibrio en los sólidos. A menudo dan lugar a estimaciones numéricas aceptablemente buenas y predicen correctamente las relaciones existentes entre todos los parámetros significativos (como la temperatura y presión) en casos que son tan complejos que hacen muy difíciles los cálculos rigurosos.

Las moléculas de un gas interaccionan entre sí a través de choques mutuos. Si un gas como éste no está inicialmente en equilibrio, estas colisiones son las responsables de que acabe en una situación final de equilibrio en donde prevalece la distribución de velocidades de Maxwell. El estudio de un gas es particularmente sencillo si el gas está suficientemente diluido para que se cumplan las condiciones siguientes:

1) Todas las moléculas pasan la mayor parte de su tiempo a distancias alejadas de las demás moléculas de modo que no interaccionan con ellas. En otras palabras, el tiempo entre dos choques es mucho menor que el tiempo empleado en un choque.

2) La probabilidad de que tres o más moléculas se aproximen suficientemente entre sí para producir una interacción múltiple *simultáneamente,* es despreciablemente pequeña comparada con la probabilidad de que se acerquen dos moléculas lo suficientemente para interaccionar entre sí. En resumen, las colisiones triples se presentan rara vez comparadas con las colisiones entre dos partículas. De aquí que el análisis de los choques puede reducirse al problema mecánico relativamente simple de *dos* partículas interaccionantes.

3 La separación media entre moléculas es grande comparada con la longitud de onda de De Broglie típica de un molécula. El comportamiento de una molécula entre colisiones puede describirse adecuadamente por el movimiento de un paquete de ondas o por la trayectoria de una partícula clásica, aunque puede ser necesario un cálculo cuántico para describir un choque real entre dos moléculas.

## *8.1 Recorrido libre medio*

Empecemos considerando los choques entre moléculas en un gas diluido. Nuestros comentarios pretenden únicamente revisar y refinar algunos de los puntos ya considerados en la Sección 1.6. Los choques entre moléculas puede considerarse que ocurren al azar. La probabilidad de que una molécula sufra un choque con otra durante cualquier intervalo pequeño de tiempo $dt$ se supone que es independiente de su historia de choques pasados. Centremos nuestra atención sobre una molécula particular en *cualquier* instante de tiempo. Tiene entonces cierta probabilidad $P(t)$ de continuar moviéndose durante un tiempo $t$ antes de que llegue a chocar con otra molécula. El tiempo *medio* $\tau$ que la molécula recorre antes de padecer el choque siguiente se denomina *tiempo libre medio* de la molécula. (Como no existe nada especial respecto al futuro en comparación con el pasado, $\tau$ es también el tiempo medio que la molécula ha recorrido después de haber sufrido su choque anterior.) Análogamente, la distancia *media* $l$ que la molécula recorre antes de sufrir su próximo choque (o lo que es equivalente, la distancia media que ha recorrido después de su

choque anterior) se denomina *recorrido libre medio* de la molécula. Como se entiende que todos los razonamientos de este capítulo son aproximados, despreciaremos los detalles de la distribución de velocidades moleculares. De acuerdo con ello estudiaremos las moléculas como si todas se moviesen en direcciones al azar con la misma velocidad igual a su velocidad media $\bar{v}$. Con estas aproximaciones, el recorrido libre medio $l$ y el tiempo libre medio $\tau$ están relacionados simplemente por

$$l = \bar{v}\tau \tag{1}$$

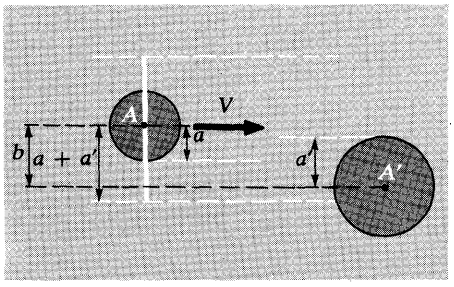



***Fig. 8.1*** Diagrama que ilustra un choque entre dos esferas rígidas con radios $a$ y $a'$. La línea blanca continua indica un disco circular imaginario que es transportado por la esfera de radio $a$ y tiene un radio $(a + a')$.

El valor del recorrido libre medio puede estimarse fácilmente como en la Sección 1.6 examinando los choques moleculares con más detalle. Consideremos, pues, una molécula particular $A$ que se acerca a otra molécula $A'$ con velocidad relativa **V**, de tal modo que los centros de las moléculas se acercarían hasta una distancia $b$ si no se desviasen (véase Fig. 8.1). Si las fuerzas entre las dos moléculas son análogas a las que existen entre dos esferas rígidas de radios respectivos $a$ y $a'$, las moléculas no ejercen fuerzas entre sí en tanto la distancia $R$ entre sus centros cumple la condición $R > (a + a')$, pero ejercen fuerzas muy intensas si $R < (a + a')$. En este último caso, las velocidades de las moléculas cambian apreciablemente durante su encuentro y se dice que las moléculas se han *difundido* o que han *sufrido un choque*. La condición necesaria para la existencia de un choque puede comprenderse fácilmente si imaginamos que la molécula $A$ es portadora de un disco de radio $(a + a')$ centrado respecto al centro de la molécula $A$ y orientado perpendicularmente a la velocidad relativa **V**. Se producirá un choque entre las dos moléculas únicamente si el centro de la molécula $A'$ está dentro del volumen barrido por el área $\sigma$ del disco circular imaginario que lleva $A$. En este caso,

$$\sigma = \pi(a + a')^2 \tag{2}$$

y, si las moléculas son idénticas, de modo que $a' = a$

$$\sigma = \pi d^2 \tag{3}$$

siendo $d = 2a$ el diámetro de una molécula. El área $\sigma$ se llama *sección eficaz total de difusión* y caracteriza el choque entre las dos moléculas.

Las fuerzas entre moléculas reales, aunque semejantes a las que aparecen entre esferas macizas, son realmente más complicadas. La semejanza con las esferas rígidas se debe a la fortísima repulsión

que se produce entre dos moléculas reales siempre que se acercan mucho entre sí; además, entre dos moléculas reales existe también una atracción débil cuando están un poco más alejadas. El choque entre dos moléculas reales puede describirse aun rigurosamente en función de un área efectiva $\sigma$ (sección eficaz del choque), que puede calcularse a partir de las leyes de la mecánica cuántica si se conocen las fuerzas entre las moléculas. Pero en estos casos ya no son aplicables las relaciones sencillas de la forma (2) o (3) y la sección eficaz $\sigma$ es, en general, una función también de la velocidad relativa $V$ de las moléculas. Para estimaciones aproximadas, las relaciones (2) o (3) son, sin embargo, todavía de utilidad (aunque el concepto de radio molecular no esté bien definido).

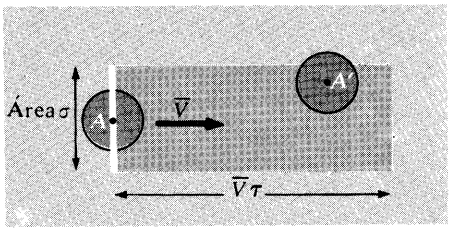



*Fig. 8.2* Diagrama que muestra los choques sufridos por una molécula particular $A$ cuando se encuentra con otra molécula cuyo centro está situado dentro del volumen barrido por el área $\sigma$ del disco imaginario transportado por $A$.

Calculamos ahora aproximadamente el tiempo libre medio $\tau$ de una molécula en un gas diluido compuesto por $n$ moléculas idénticas por unidad de volumen. Supongamos que se conoce la sección eficaz total de difusión $\sigma$. Enfoquemos nuestra atención sobre una molécula particular $A$ en un instante cualquiera. Esta molécula se mueve con una velocidad relativa media $\bar{V}$ respecto a cualquier otra molécula típica $A'$ por la que puede ser difundida. El disco imaginario de área $\sigma$, transportado por la molécula $A$ en su movimiento hacia otra molécula $A'$, barre en un tiempo $t$ un volumen $\sigma(\bar{V}t)$. Por ello, este tiempo $t$ será igual al tiempo libre medio $\tau$ si el volumen así barrido contiene, en valor medio, una molécula; es decir, si

$$(\sigma\bar{V}\tau)n = 1$$

De aquí

$$\boxed{\tau = \frac{1}{n\sigma\bar{V}}} \qquad (4)$$

Este resultado es eminentemente aceptable. Afirma simplemente que el tiempo libre medio $\tau$ de una molécula es pequeño (o lo que es equivalente, su frecuencia de choque $\tau^{-1}$ es grande) *a*), si el número de moléculas por unidad de volumen es grande, de modo que existen más moléculas con las que una molécula determinada puede chocar; *b*), si el diámetro molecular (o $\sigma$) es grande, de modo que dos moléculas cualesquiera tengan mayor probabilidad de difundirse entre sí; y *c*), si la velocidad media relativa de las moléculas es grande, de modo que las moléculas tienen gran probabilidad de encontrarse entre sí con frecuencia.

De acuerdo con (1), el recorrido libre medio $l$ viene dado por

$$l = \bar{v}\tau = \frac{\bar{v}}{\bar{V}}\frac{1}{n\sigma} \qquad (5)$$

Como las dos moléculas que chocan se mueven, su velocidad relativa media $\bar{V}$ es ligeramente diferente de la velocidad media $\bar{v}$ de una molécula individual; de aquí que $\bar{v}/\bar{V}$ difiera ligeramente de la unidad. Para explorar la diferencia, consideremos dos moléculas $A$ y $A'$ con velocidades respectivas $\mathbf{v}$ y $\mathbf{v}'$. La velocidad $\mathbf{V}$ de $A$ respecto a $A'$ es igual a

$$\mathbf{V} = \mathbf{v} - \mathbf{v}'$$

Así pues,
$$\mathbf{V}^2 = \mathbf{v}^2 + \mathbf{v}'^2 - 2\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}' \tag{6}$$

Si tomamos la media de ambos miembros de esta ecuación, $\overline{\mathbf{v}\cdot\mathbf{v}'} = 0$, ya que el coseno del ángulo formado por $\mathbf{v}$ y $\mathbf{v}'$ tiene la misma probabilidad de ser negativo como positivo en el caso de moléculas que se mueven en direcciones al azar. Así pues, (6) se reduce a

$$\overline{V^2} = \overline{v^2} + \overline{v'^2}$$

Despreciando la diferencia entre la media de un cuadrado y el cuadrado de una media (es decir, entre el valor cuadrático medio y el valor medio), esta relación se transforma aproximadamente en

$$\overline{V^2} \approx \bar{v}^2 + \bar{v}'^2 \tag{7}$$

Cuando todas las moléculas son idénticas, $\bar{v} = \bar{v}'$ y (7) se reduce a

$$\bar{V} \approx \sqrt{2}\,\bar{v} \tag{8}$$

Así pues, (5) resulta igual a [1]

$$\boxed{l \approx \frac{1}{\sqrt{2}\,n\sigma}} \tag{9}$$

La ecuación de estado de un gas ideal nos permite expresar $n$ en función de la presión media $\bar{p}$ y de la temperatura absoluta $T$ del gas. Así pues, $\bar{p} = nkT$ y (9) se reduce a

$$l \approx \frac{kT}{\sqrt{2}\,\sigma\bar{p}} \tag{10}$$

A una temperatura determinada, el recorrido libre medio es, pues, inversamente proporcional a la presión del gas.

El valor del recorrido libre medio en un gas a la temperatura

[1] Esta relación es más exacta que la estimación (1.30) del Cap. 1 y resulta ser ciertamente exacta para un gas de moléculas del tipo de esfera rígida que se mueven con una distribución de velocidades de Maxwell.

ambiente ($T \approx 300°$ K) y presión atmosférica ($\bar{p} \approx 10^6$ dinas/cm$^2$) puede estimarse fácilmente a partir de (10). Utilizando como radio molecular típico $a \sim 10^{-8}$ cm, obtenemos $\sigma \sim 12 \times 10^{-16}$ cm$^2$ y

$$l \sim 2 \times 10^{-5} \text{ cm} \tag{11}$$

Como la velocidad media $\bar{v}$ de una molécula es, según (6.33) o (1.30), del orden de $4 \times 10^4$ cm/s, el tiempo libre medio de una molécula es

$$\tau = \frac{l}{\bar{v}} \sim 5 \times 10^{-10} \text{ seg}$$

Por tanto, una molécula choca aproximadamente $\tau^{-1} \sim 10^9$ veces por segundo con otras moléculas; esta frecuencia corresponde a la región de las microondas del espectro electromagnético. En virtud de (11) se deduce también que

$$l \gg d \tag{12}$$

en donde $d \sim 10^{-8}$ es el diámetro molecular. La relación (12) implica que los gases en las condiciones ordinarias son en realidad suficientemente diluidos, de modo que una molécula recorre una distancia relativamente larga antes de encontrarse con otra molécula.

## 8.2 *Viscosidad y transporte de cantidad de movimiento*

Considérese un objeto macroscópico que está inmerso en un fluido (líquido o gas) en reposo y que no está sometido a ninguna fuerza externa. Si el objeto está en equilibrio, está también en reposo. En cambio, si el objeto se mueve a través del fluido, no está en equilibrio. Las interacciones moleculares responsables de que se alcance la situación de equilibrio se manifiestan entonces produciendo a escala macroscópica una fuerza de rozamiento neta que actúa sobre el objeto móvil, de modo que su velocidad va disminuyendo. Esta fuerza es, en buena aproximación, proporcional a la velocidad del objeto; así pues, se anula cuando el objeto está en reposo. El valor real de la fuerza depende de una propiedad del fluido que se denomina *viscosidad.* Por ello, la fuerza sobre el mismo objeto es mucho mayor en un jarabe que en el agua; en correspondencia, se dice que el jarabe es mucho más viscoso que el agua. Definiremos ahora el concepto de viscosidad con más precisión e intentaremos arrojar alguna luz sobre su origen microscópico en el caso de un gas diluido.

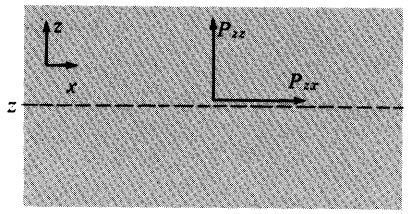



***Fig. 8.3*** Plano $z$ = constante en un fluido. El fluido por debajo del plano ejerce una fuerza $\mathbf{P}_z$ sobre el fluido situado sobre él.

**Definición del coeficiente de viscosidad**

Considérese un fluido cualquiera (líquido o gas). Imaginemos en dicho fluido un plano con su normal señalando a lo largo de la dirección $z$. El fluido situado debajo de este plano (es decir, por la parte de los valores menores de $z$) ejerce cierta fuerza media por unidad de área (o *tensión* media) $\mathbf{P}_z$ sobre el fluido situado encima del plano. Recíprocamente, resulta del tercer principio de Newton que el fluido situado por encima del plano ejerce una tensión media $-\mathbf{P}_z$ sobre el fluido que está por debajo. La tensión media normal al plano, es decir, la componente $z$ de $\mathbf{P}_z$, mide la presión media $\bar{p}$ del fluido; para ser precisos $\mathbf{P}_{zz} = \bar{p}$. Cuando el fluido está en equilibrio, de modo que está en reposo o moviéndose con velocidad *uniforme*, no existe por simetría componente media de la tensión *paralela* al plano. Así pues, $P_{zx} = 0$. Obsérvese que la magnitud $P_{zx}$ está señalada con dos subíndices, el primero designa la orientación del plano y el segundo la componente particular de la fuerza ejercida a través de este plano [2].

Consideremos ahora una situación sencilla de desequilibrio, en donde la velocidad media $\mathbf{u}$ del fluido (es decir, su velocidad de flujo macroscópico) no es la misma en todo el fluido. Para concretar, examinemos el caso en que el fluido tiene una velocidad media independiente del tiempo $u_x$ en la dirección $x$, cuyo módulo depende de $z$, de modo que $u_x = u_x(z)$. Este tipo de fenómeno puede producirse si el fluido está contenido entre dos placas separadas una distancia $L$, estando fija la placa en $z = 0$ y moviéndose la placa en $z = L$ en la dirección $x$ con velocidad constante $u_0$. Las capas de fluido adyacentes a cada placa adquieren con buena aproximación las mismas velocidades que las placas respectivas. Las capas de fluido entre las placas tienen velocidades medias diferentes $u_x$ que varían de valor entre 0 y $u_0$. En este caso, el fluido ejerce una fuerza tangencial sobre la placa móvil, tendiendo a frenarla para la situación de equilibrio.

Con más generalidad, cualquier capa de fluido situada debajo de un plano de $z$ = constante ejerce una tensión tangencial $P_{zx}$ sobre el fluido situado por encima, es decir:

$$P_{zx} \equiv \text{fuerza media en la dirección } x \text{ y por unidad de área del plano, que el fluido inferior ejerce sobre el fluido situado encima de dicho plano.} \tag{13}$$

[2] La magnitud $P_{\alpha\gamma}$ (en donde $\alpha$ y $\gamma$ pueden equivaler a $x$, $y$ o $z$) se denomina *tensor de presión*.

Ya hemos visto que $P_{zx} = 0$ en la situación de equilibrio en que $u_x(z)$ *no* depende de $z$. En el caso del desequilibrio presente, en donde $\partial u_x/\partial z \neq 0$, es lógico, por tanto, que $P_{zx}$ sea cierta función de las derivadas de $u_x$ respecto a $z$, que debe anularse cuando $u_x$ sea independiente de $z$. Pero si se supone que $\partial u_x/\partial z$ es relativamente pequeña, el término principal del desarrollo en serie de Taylor de $P_{zx}$ debe ser una aproximación adecuada, es decir, es de esperar una relación de la forma

$$\boxed{P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}.} \tag{14}$$

La constante de proporcionalidad $\eta$ se denomina *coeficiente de viscosidad* del fluido. Si $u_x$ aumenta cuando $z$ aumenta, el fluido por debajo del plano tiende a frenar el fluido situado sobre dicho plano y así ejerce sobre él una fuerza en sentido $-x$, es decir, si $\partial u_x/\partial z > 0$, entonces $P_{zx} < 0$. Por esta razón se introdujo explícitamente el signo menos en (14) con objeto de que el coeficiente $\eta$ resulte una magnitud positiva. Según (14) el coeficiente $\eta$ se expresa en unidades cgs en $\mathrm{gcm^{-1}\ s^{-1}}$ [3]. La proporcionalidad (14) entre la tensión $P_{zx}$ y el gradiente de velocidades $\partial u_x/\partial z$ se satisface experimentalmente bien por la mayoría de los líquidos y gases si el gradiente de la velocidad no es demasiado grande.

**Nota**

Obsérvese las diferentes fuerzas que actúan en la dirección $x$ en la disposición geométrica sencilla de la Fig. 8.4. El fluido debajo del plano señalado con $z$ ejerce una fuerza $P_{zx}$ por unidad de área sobre el fluido situado encima de él. Como el fluido comprendido entre este plano y cualquiera otro marcado con $z'$ se mueve sin aceleración, el fluido por encima de $z'$ debe ejercer una fuerza por unidad de área $-P_{zx}$ sobre el fluido por debajo de $z'$. Según la tercera ley de Newton, el fluido situado debajo de $z'$ ejerce también una fuerza por unidad de área $P_{zx}$ sobre el fluido que está encima de $z'$. Así, pues, la misma fuerza por unidad de área $P_{zx}$ actúa sobre el fluido situado sobre cualquier plano y también sobre la placa superior. Como $P_{zx}$ es una constante independiente de $z$, se deduce, según (14), que $\partial u_x/\partial z$ = constante, de modo que

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{u_0}{L}$$

y

$$P_{zx} = -\eta \frac{u_0}{L}$$

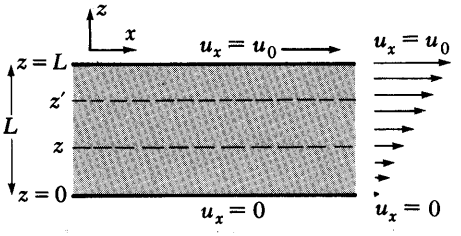



*Fig. 8.4* Un fluido contenido entre dos placas. La placa inferior está en reposo mientras que la superior se mueve con velocidad $u_0$ en la dirección $x$; existe entonces un gradiente de velocidad $(\partial u_x/\partial z)$ en el fluido.

[3] Esta combinación de unidades se llama a veces *poise* en honor del físico Poiseuille.

**Cálculo del coeficiente de viscosidad para un gas diluido**

En el caso sencillo de un gas diluido, puede calcularse el coeficiente de viscosidad muy fácilmente sobre la base de consideraciones microscópicas. Supóngase que el gas tiene una componente de la velocidad media $u_x$ (que se supone pequeña comparada con la velocidad térmica media de las moléculas) y que $u_x$ es función de $z$. Consideremos ahora cualquier plano $z$ = constante. ¿Cuál es el origen microscópico de la tensión $P_{zx}$ que actúa a través de este plano? Dicho origen puede entenderse cualitativamente observando que las moléculas situadas encima del plano marcado con $z$ en la Fig. 8.4 tienen una componente $x$ de la cantidad de movimiento un poco mayor que las moléculas situadas debajo de este plano. Las moléculas que atraviesan este plano poseen esta componente $x$ de la cantidad de movimiento. De aquí que el gas situado debajo del plano *gana* cantidad de movimiento en la dirección $x$ porque las moléculas que proceden de la parte superior del plano transportan una mayor componente $x$ de la cantidad de movimiento. Inversamente, el gas situado encima del plano *pierde* cantidad de movimiento en la dirección $x$ porque las moléculas que proceden de la parte inferior del plano llevan consigo una menor componente $x$ de la cantidad de movimiento. Pero según la segunda ley de Newton, la fuerza que actúa sobre un sistema es igual a la variación de la cantidad de movimiento de este sistema por unidad de tiempo. Por ello {la fuerza ejercida sobre el gas situado encima de un plano por el gas que está debajo de él} es simplemente igual a {la ganancia neta de cantidad de movimiento por unidad de tiempo del gas situado encima del plano procedente del gas que está debajo de él}. Por tanto, la fuerza $P_{zx}$ de (13) viene dada por

$$P_{zx} \equiv \text{aumento medio por unidad de tiempo y unidad de área del plano de la componente } x \text{ de la cantidad de movimiento del gas situado encima del plano, debido al transporte neto de cantidad de movimiento por las moléculas que cruzan este plano.} \tag{15}$$

**Nota ilustrativa**

Una analogía puede servir para dar luz sobre este mecanismo de la viscosidad por transferencia de cantidad de movimiento. Supongamos que se mueven paralelamente entre sí dos trenes en el mismo sentido a lo largo de vías próximas, siendo la velocidad de uno de ellos superior a la del otro. Imaginemos que unos obreros situados sobre ambos trenes

toman constantemente sacos de arena de su tren y los arrojan al otro. Existe entonces una transferencia de cantidad de movimiento entre los trenes, de modo que el tren más lento tiende a acelerarse y el más rápido a decelerarse.

Para un cálculo sencillo del coeficiente de viscosidad, supongamos que todas las moléculas se mueven con la misma velocidad, igual a su velocidad media $\bar{v}$. Si existen $n$ moléculas por unidad de volumen, un tercio de ellas tienen velocidades predominantemente a lo largo de la dirección $z$. La mitad de ellas, o sea $1/6\ n$ moléculas por unidad de volumen, tienen una velocidad $\bar{v}$ en sentido $+z$, mientras que la otra mitad tienen una velocidad $\bar{v}$ en sentido $-z$. Consideremos ahora el plano señalado con $z$. Existirán entonces $1/6\ n\bar{v}$ moléculas que cruzarán en la unidad de tiempo un área unidad de este plano desde abajo; análogamente existirán $1/6\ n\bar{v}$ moléculas que en la unidad de tiempo cruzarán la unidad de área de dicho plano desde arriba. Además, la definición de recorrido libre medio $l$ implica que las moléculas que cruzan el plano desde abajo han sufrido, en valor medio, su último choque a una distancia $l$ por debajo de este plano. Como la velocidad media $u_x = u_x(z)$ es una función de $z$, las moléculas que ocupan la posición $(z - l)$ tienen, en valor medio, una componente $x$ media de la velocidad $u_x(z - l)$. Así pues, cada una de estas moléculas de masa $m$ transporta a través del plano una componente $x$ media de la cantidad de movimiento $mu_x(z - l)$. Por ello, llegamos a la conclusión de que [4]

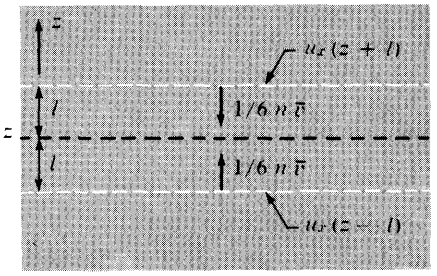



*Fig. 8.5* Cantidad de movimiento transportada por moléculas que atraviesan un plano.

$$\left[\begin{array}{l}\text{la componente } x \text{ media de la cantidad de movimiento transportada por unidad de tiempo y unidad de área a través del plano en sentido hacia } \textit{arriba}\end{array}\right] = (\tfrac{1}{6}n\bar{v})[m\,u_x(z - l)] \quad (16)$$

Del mismo modo, al considerar las moléculas que proceden de la parte superior del plano en donde han sufrido su último choque en posición $(z + l)$ se obtiene que

$$\left[\begin{array}{l}\text{la componente } x \text{ media de la cantidad de movimiento transportada por unidad de tiempo y unidad de área a través del plano en sentido hacia } \textit{abajo}\end{array}\right] = (\tfrac{1}{6}n\bar{v})[m\,u_x(z + l)] \quad (17)$$

[4] Para evitar cualquier posible confusión, no hay que olvidar que el símbolo $u_x\ (z - l)$ designa el valor de la velocidad media $u_x$ en la posición $(z - l)$ y *no* el producto de ambas magnitudes.

Restando (17) de (16) obtenemos el transporte molecular *neto* de la componente $x$ media de la cantidad de movimiento por unidad de tiempo y área desde abajo hacia arriba del plano, es decir, la tensión $P_{zx}$ descrita en (15) o (13). Así pues,

$$P_{zx} = (\tfrac{1}{6}n\bar{v})[m\,u_x(z - l)] - (\tfrac{1}{6}n\bar{v})[m\,u_x(z + l)]$$

o bien,
$$P_{zx} = \tfrac{1}{6}n\bar{v}m[u_x(z - l) - u_x(z + l)] \tag{18}$$

Como el recorrido libre medio $l$ es muy pequeño (comparado con las dimensiones en que el gradiente de la velocidad $\partial u_x/\partial z$ varía apreciablemente), podemos escribir con excelente aproximación

$$u_x(z + l) = u_x(z) + \frac{\partial u_x}{\partial z} l$$

y
$$u_x(z - l) = u_x(z) - \frac{\partial u_x}{\partial z} l$$

Por tanto,
$$P_{zx} = \tfrac{1}{6}n\bar{v}m\left(-2\frac{\partial u_x}{\partial z} l\right) \equiv -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z} \tag{19}$$

en donde
$$\boxed{\eta = \tfrac{1}{3}n\bar{v}ml} \tag{20}$$

La relación (19) muestra que $P_{zx}$ es ciertamente proporcional al gradiente de velocidad $\partial u_x/\partial z$, como era de esperar según (14); además, (20) nos proporciona una expresión aproximada explícita para el coeficiente de viscosidad $\eta$ en función de los parámetros microscópicos que caracterizan las moléculas del gas.

Nuestros cálculos han sido muy simplificados y no se ha intentado calcular cuidadosamente las medias pertinentes de las diversas magnitudes. De aquí que el coeficiente 1/3 en (20) no sea de mucha confianza; la constante de proporcionalidad que daría un cálculo más cuidadoso podría ser algo diferente. Por otra parte, la dependencia esencial de $\eta$ con los parámetros $n$, $\bar{v}$, $m$ y $l$ debe ser correcta.

**Discusión**

El resultado (20) conduce a algunas predicciones interesantes. Según (9),

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} \tag{21}$$

Así pues, el factor $n$ se elimina en (20) y queda

$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m}{\sigma} \bar{v} \tag{22}$$

Para la velocidad media $\bar{v}$ puede obtenerse un resultado suficientemente exacto a partir del teorema de equipartición, el cual afirma que

$$\frac{1}{2} m\overline{v_x^2} = \frac{1}{2} kT \quad \text{o bien} \quad \overline{v_x^2} = \frac{kT}{m}$$

De aquí que: $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} = \dfrac{3kT}{m}$

puesto que $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$, por simetría. En los cálculos aproximados de este capítulo es superfluo hacer distinciones entre la velocidad media $\bar{v}$ y la raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media $(\overline{v^2})^{1/2}$. Por tanto, podemos escribir con exactitud suficiente

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{23}$$

Independientemente del valor preciso del coeficiente de (23), la velocidad media de una molécula depende únicamente de la temperatura, pero no de $n$, número de moléculas por unidad de volumen. De aquí que el coeficiente de viscosidad (22) resulta ser independiente de $n$. A una temperatura dada $T$, es también independiente de la presión del gas $\bar{p} = nkT$.

Este resultado es notable. Afirma que, en el caso que se ve en la Fig. 8.4, la fuerza de viscosidad retardatriz ejercida por el gas sobre la placa móvil superior es la misma si la presión del gas entre las dos placas es, por ejemplo, igual a 1 mm de mercurio o si se aumenta a 1000 mm de mercurio. A primera vista esta conclusión puede parecer extraña, ya que la simple intuición nos dice que la fuerza tangencial transmitida por el gas debería ser proporcional al número de moléculas gaseosas presentes. Esta aparente paradoja se resuelve, sin embargo, fácilmente con la observación siguiente. Si se duplica el número de moléculas de gas, existirá verdaderamente el doble de moléculas disponibles para transportar cantidad de movimiento desde una placa a otra; pero el recorrido libre medio de cada molécula se reduce también a la mitad, de modo que puede transportar una cantidad de movimiento determinada únicamente durante la mitad de la distancia anterior. Así pues, la transferencia neta de cantidad de movimiento por unidad de tiempo permanece invariable. El hecho de que la viscosidad $\eta$

de un gas, a una temperatura dada, sea independiente de su densidad fue deducido primeramente por Maxwell en 1860, cuya confirmación obtuvo experimentalmente.

Sin embargo, resulta evidente que este resultado no puede ser válido para una densidad arbitrariamente grande del gas. Realmente, hemos hecho dos hipótesis al deducir la relación (20):

1) Hemos supuesto que el gas está suficientemente diluido para que sea despreciable la probabilidad de que tres o más moléculas se acerquen simultáneamente tanto que puedan interaccionar apreciablemente. En correspondencia admitidos sólo choques entre dos partículas. Esta hipótesis está justificada si la densidad $n$ del gas es suficientemente baja de modo que

$$l \gg d \tag{24}$$

siendo $d \sim \sigma^{1/2}$ una medida del diámetro molecular.

2) Por otra parte, supusimos que el gas es suficientemente denso para que las moléculas choquen predominantemente con otras moléculas y no con las paredes del recipiente. Esta hipótesis implica que $n$ es suficientemente grande, de modo que

$$l \ll L \tag{25}$$

siendo $L$ la dimensión lineal más pequeña del recipiente (es decir, $L$ es el espaciado entre las placas de la Fig. 8.4).

En el caso límite de un vacío perfecto cuando $n \to 0$, la fuerza tangencial sobre la placa móvil de la Fig. 8.4 debe anularse puesto que no existe gas que pueda transmitir ninguna fuerza. Si $n$ se hace tan pequeño que no se cumple la condición (25), la viscosidad $\eta$ debe finalmente disminuir y tender a cero. En realidad, cuando el recorrido libre medio (21) debido a choques con otras moléculas llega a ser mayor que la dimensión $L$ del recipiente, una molécula choca predominantemente con las paredes de éste, en lugar de chocar con las demás moléculas. Su recorrido libre medio efectivo $l$, resulta entonces aproximadamente igual a $L$ (de modo que no depende del número de las demás moléculas presentes) y $\eta$ en (22) resulta ser proporcional a $n$.

Obsérvese, sin embargo, que el margen de densidades en que se cumplen simultáneamente ambas condiciones (24) y (25) es muy grande, porque $L \gg d$ en los experimentos macroscópicos normales. Así pues, el coeficiente de viscosidad de un gas es independiente de su presión en un intervalo considerable de presiones.

Estudiemos ahora la dependencia de $\eta$ con la temperatura. Si

la difusión de moléculas es semejante a la de esferas rígidas, la sección eficaz $\sigma$, según expresa (2), es un número independiente de $T$. Entonces resulta, según (22), que la dependencia de $\eta$ con la temperatura es la misma que la de $\bar{v}$, es decir,

$$\eta \propto T^{1/2} \tag{26}$$

Más generalmente, $\sigma$ depende de la velocidad relativa media $\bar{V}$ de las moléculas. Como $\bar{V} \propto T^{1/2}$, $\sigma$ también depende de la temperatura. El resultado es que $\eta$ varía con la temperatura más rápidamente en (26), aproximadamente como $T^{0,7}$. Es fácil de comprender esto, ya que existe, además de una fuerte interacción repulsiva entre dos moléculas, una débil interacción atractiva de largo alcance. Esta última interacción tiende a aumentar la probabilidad de difusión de una molécula, pero se hace menos efectiva a temperaturas elevadas en donde las moléculas tienen una velocidad mayor y se desvían así con *menor* facilidad. De aquí que la sección recta de difusión $\sigma$ tiende a *disminuir* con la temperatura creciente. Cuando $T$ aumenta, la viscosidad $\eta \propto T^{1/2}/\sigma$ tiende, por lo tanto, a aumentar con la temperatura más rápidamente que $T^{1/2}$.

Nótese que la viscosidad de un gas *aumenta* cuando se eleva la temperatura. Este comportamiento es muy diferente al de la viscosidad de un líquido, el cual generalmente *disminuye* rápidamente con las temperaturas crecientes. La razón para esta diferencia es que las moléculas en un líquido están muy próximas. Por ello, la transferencia de cantidad de movimiento a través de un plano en el líquido se produce por las fuerzas directas existentes entre las moléculas situadas en lados adyacentes del plano, lo mismo que en virtud del movimiento molecular a través de este plano.

Finalmente, estimaremos el valor de $\eta$ para un gas típico a la temperatura ambiente. Según (22), $\eta$ es del orden de la cantidad de movimiento media $m\bar{v}$ de una molécula dividida por un área molecular típica. Para el gas nitrógeno ($N_2$), $m = 28/(6 \times 10^{23}) = 4{,}7 \times 10^{-23}$ g, de modo que la cantidad de movimiento media de una molécula a $T = 300°$ K es $m\bar{v} \approx \sqrt{3\,mKT} = 2{,}4 \times 10^{-18}$ g/cm s$^{-1}$. Suponiendo un diámetro molecular del orden $d \sim 2 \times 10^{-8}$ cm, $\sigma \sim \pi d^2 \sim 1{,}2 \times 10^{-15}$. De aquí, que (22) conduzca al valor

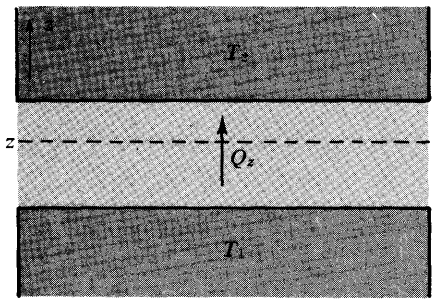
$$\eta = \frac{1}{3\sqrt{2}} \frac{m\bar{v}}{\sigma} \sim 5 \times 10^{-4}\ \text{g/cm}^{-1}/\text{s}^{-1}$$

Como comparación indiquemos que el valor medido del coeficiente

de viscosidad $\eta$ para el gas $N_2$ a 300° K es $1{,}78 \times 10^{-4}$ g/cm$^{-1}$/s$^{-1}$.

Combinando (22) y (23), nuestra expresión aproximada para el coeficiente de viscosidad se reduce a

$$\eta \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{\sqrt{mkT}}{\sigma} \tag{27}$$




$T_2 > T_1, \quad Q_z < 0$

***Fig. 8.6*** Sustancia en contacto térmico con dos cuerpos a temperaturas absolutas respectivas $T_1$ y $T_2$. Si $T_2 > T_1$, el calor fluye en sentido $-z$ desde la región de temperatura más elevada a la de temperatura más baja; así pues, $Q_z$ debe ser negativo.

## *8.3 Conductividad térmica y transporte de energía*

**Definición del coeficiente de conductividad térmica**

Consideremos una sustancia cuya temperatura *no* es uniforme en todo su seno. En particular, imaginemos que la temperatura $T$ es una función de la coordenada $z$, de modo que $T = T(z)$. Entonces la sustancia no está ciertamente en un estado de equilibrio. La tendencia al equilibrio se manifiesta por un flujo de calor de la región de mayor temperatura absoluta a la de menor temperatura absoluta. Consideremos un plano de $z =$ constante. Estamos interesados en la magnitud

$$Q_z \equiv \text{calor que cruza la unidad de área del plano por unidad de tiempo en la dirección y sentido } + z \tag{28}$$

La magnitud $Q_z$ se denomina *densidad de flujo térmico* en la dirección $z$. Si la temperatura es uniforme, $Q_z = 0$. Si no es uniforme, razonamientos análogos a los utilizados para estudiar la viscosidad nos indican que $Q_z$ debe ser (en buena aproximación) proporcional al gradiente de temperatura $\partial T/\partial z$ si este último no es demasiado grande. Así se puede escribir

$$\boxed{Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}} \tag{29}$$

La constante de proporcionalidad $\kappa$ se denomina *coeficiente de conductividad térmica* de la sustancia particular considerada. Como el calor fluye de la región de temperatura más alta a la de temperatura menor, $Q_z < 0$, si $\partial T/\partial z > 0$. Se ha incluido explícitamente en (29) el signo menos para hacer que $\kappa$ sea una magnitud positiva. La relación (29) resulta ser muy bien obedecida en la práctica por todos los gases, líquidos y sólidos isótropos.

**Cálculo del coeficiente de conductividad térmica para un gas diluido**

En el caso sencillo de un gas diluido, el coeficiente de conductividad térmica puede calcularse fácilmente mediante razona-

mientos macroscópicos sencillos semejantes a los utilizados al estudiar la viscosidad de un gas. Considérese en el gas un plano $z =$constante, siendo $T = T(z)$. El mecanismo de transporte de calor se debe al hecho de que las moléculas cruzan este plano de arriba abajo y viceversa. Si $\partial T/\partial z > 0$, una molécula que viene de arriba tiene una energía media $\bar{\epsilon}(T)$ superior a la de una molécula que procede de abajo; por ello se obtiene como resultado un transporte neto de energía desde la región por encima del plano hacia la que está debajo de él. Más cuantitativamente, existen de nuevo aproximadamente $1/6\ n\bar{v}$ moléculas que cruzan en la unidad de tiempo la unidad de área de este plano desde abajo y un número igual de moléculas que lo cruzan desde arriba [5]. Aquí $n$ es el número medio de moléculas por unidad de volumen en el plano marcado con $z$, mientras que $\bar{v}$ es su velocidad media. Las moléculas que han cruzado este plano desde abajo han sufrido, en valor medio, su último choque a una distancia de un recorrido libre medio $l$ por debajo del plano. Pero como la temperatura $T$ es una función de $z$ y como la energía media $\bar{\epsilon}$ de una molécula depende de $T$, resulta que la energía media $\bar{\epsilon}$ de una molécula depende de la posición $z$ de su último choque, es decir, $\bar{\epsilon} = \bar{\epsilon}(z)$. Así pues, las moléculas que cruzan el plano desde abajo llevan consigo una energía media $\bar{\epsilon}(z - l)$ que han adquirido en su choque último en la posición $(z - l)$. Así pues, resulta que

$$\left[\begin{array}{l}\text{energía media transportada por unidad de tiempo y de área a través del plano de abajo arriba}\end{array}\right] = \tfrac{1}{6}n\bar{v}\,\bar{\epsilon}(z - l) \qquad (30)$$

Análogamente, al considerar moléculas que procedan de la parte de arriba del plano en donde han sufrido su último choque en la posición $(z + l)$ resulta que

$$\left[\begin{array}{l}\text{energía media transportada por unidad de tiempo y de área a través del plano de arriba abajo}\end{array}\right] = \tfrac{1}{6}n\bar{v}\,\bar{\epsilon}(z + l) \qquad (31)$$

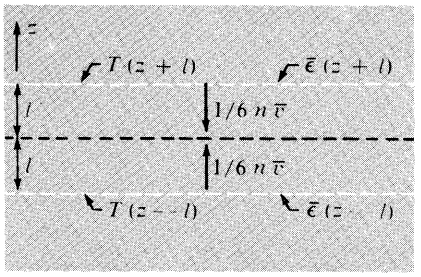



*Fig. 8.7* Energía transportada por moléculas que atraviesan un plano.

[5] Como la conductividad térmica de un gas se mide en condiciones estacionarias en las que no existe movimiento convectivo del gas, el número de moléculas que cruza la unidad de área de cualquier plano por segundo desde un lado debe ser siempre igual al número de moléculas que cruza este plano por segundo en sentido opuesto. En nuestro estudio simple podemos, pues, admitir que el producto $nv$ es constante y puede dejar de considerarse el hecho de que el gradiente de temperatura haga que $n$ y $v$ tengan valores ligeramente diferentes arriba y abajo del plano.

Restando (31) de (30) obtenemos el flujo *neto* de energía $Q_z$ que cruza al plano desde abajo en sentido $+ z$. Así pues:

$$Q_z = \tfrac{1}{6}n\bar{v}\,[\bar{\epsilon}(z - l) - \bar{\epsilon}(z + l)]$$

$$= \tfrac{1}{6}n\bar{v}\left[\left\{\bar{\epsilon}(z) - l\frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial z}\right\} - \left\{\bar{\epsilon}(z) + l\frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial z}\right\}\right]$$

o bien $$Q_z = \tfrac{1}{6}n\bar{v}\left[-2l\frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial z}\right] = -\tfrac{1}{3}n\bar{v}l\frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial T}\frac{\partial T}{\partial z} \tag{32}$$

puesto que $\bar{\epsilon}$ depende de $z$ a través de la temperatura $T$. Introduzcamos la abreviatura

$$c \equiv \frac{\partial\bar{\epsilon}}{\partial T} \tag{33}$$

que es la capacidad térmica (a volumen constante) por *molécula*. Entonces (32) se reduce a

$$Q_z = -\kappa\frac{\partial T}{\partial z} \tag{34}$$

en donde $$\boxed{\kappa = \tfrac{1}{3}n\bar{v}cl} \tag{35}$$

La relación (34) muestra que $Q_z$ es realmente proporcional al gradiente de temperatura, como era de esperar por (29); además, (35) proporciona una expresión explícita para la conductividad térmica $\kappa$ del gas en función de magnitudes moleculares fundamentales.

**Discusión**

El coeficiente numérico particular 1/3 obtenido en (35) como resultado de nuestro cálculo simplificado es de nuevo de poca confianza. La fórmula (35) predice, sin embargo, correctamente la dependencia de $\kappa$ respecto a todos los parámetros significativos. Como $l \propto n^{-1}$, la densidad $n$ se elimina nuevamente. Haciendo uso de (21), la conductividad térmica (35) se transforma así en

$$\kappa = \frac{1}{3\sqrt{2}}\frac{c}{\sigma}\bar{v} \tag{36}$$

A una temperatura determinada, la conductividad térmica $\kappa$ es, por tanto, *independiente* de la presión del gas. Este resultado obedece a razones idénticas a las mencionadas en conexión con la propiedad análoga del coeficiente de viscosidad $\eta$ y es otra vez válido dentro de un margen de presiones en el que el recorrido libre medio satisface la condición $d \ll l \ll L$ (siendo $d$ el diáme-

tro molecular y $L$ la dimensión más pequeña del recipiente).

En el caso de un gas monoatómico el teorema de equipartición nos dice que $\bar{\epsilon} = 3/2\ kT$. La capacidad térmica $c$ por molécula es entonces simplemente igual a $c = 3/2\ k$.

Como $\bar{v} \propto T^{1/2}$ y $c$ es normalmente independiente del tiempo, la ecuación (36) aplicada a moléculas que interaccionan como esferas rígidas ofrece la siguiente dependencia con la temperatura

$$\kappa \propto T^{1/2} \tag{37}$$

Con mayor generalidad podemos decir que $\sigma$ también tiende a variar con la temperatura de la manera estudiada en la última sección en conexión con la viscosidad. En consecuencia, $\kappa$ aumenta un poco más rápidamente con la temperatura creciente que como indica (37).

Un valor estimado del orden de magnitud de $\kappa$ para un gas a la temperatura ambiente puede obtenerse fácilmente sustituyendo números conocidos típicos en (36). Un valor representativo es la conductividad térmica del argón medida a 273° K que vale $\kappa = 1{,}65 \times 10^{-4}$ vatios $cm^{-1}$ $grado^{-1}$.

Utilizando para $\bar{v}$ el resultado (23), la relación (35) nos da para la conductividad térmica la expresión aproximada

$$\kappa \approx \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{c}{\sigma} \sqrt{\frac{kT}{m}} \tag{38}$$

Finalmente, la comparación entre la expresión (35) para la conductividad térmica $\kappa$ y la (20) para la viscosidad $\eta$ muestra que son de formas muy semejantes. Ciertamente, se tiene para su cociente la relación

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c}{m} \tag{39}$$

De modo equivalente, multiplicando numerador y denominador por el número de Avogadro $N_a$, (39) se transforma en

$$\frac{\kappa}{\eta} = \frac{c_V}{\mu}$$

en donde $c_V = N_a c$ es el calor específico molar del gas a volumen constante y $\mu = N_a m$ su peso molecular. Así pues, existe una relación muy sencilla entre los dos coeficientes de transporte $\kappa$ y $\eta$, relación que puede comprobarse experimentalmente con facilidad. Se ve entonces que el cociente $(\kappa/\eta)\ (c/m)^{-1}$ tiene un valor comprendido dentro del intervalo 1,3 - 2,5 en lugar de ser la

unidad como predecía (39). En vista de la naturaleza notablemente simplificada de estos razonamientos que han conducido a las expresiones de $\eta$ y $\kappa$, existe una mayor justificación para sentirnos satisfechos por su concordancia que disgustados por su discrepancia. Realmente, parte de ésta se explica fácilmente considerando que nuestro cálculo no tuvo en cuenta los efectos debidos a la distribución de velocidades moleculares. Las moléculas más rápidas cruzan un plano determinado con mayor frecuencia que las más lentas. En el caso de la conductividad térmica, estas moléculas más rápidas transportan también más energía cinética, pero en el caso de la viscosidad no transportan mayor componente $x$ de la cantidad de movimiento. Así pues, la razón $\kappa/\eta$ debe ser ciertamente un poco mayor que la dada por (39).

## *8.4 Autodifusión y transporte de moléculas*

### Definición del coeficiente de autodifusión

Consideremos una sustancia compuesta de moléculas análogas, pero supongamos que cierto número de ellas están marcadas de algún modo. Por ejemplo, alguna de las moléculas puede estar señalada por el hecho de ser su núcleo radiactivo. Sea $n_1$ el número de moléculas marcadas por unidad de volumen. En una situación de equilibrio las moléculas marcadas se distribuirán uniformemente a través del volumen disponible, de modo que $n_1$ resulta ser independiente de la posición. Supóngase, sin embargo, que su distribución no es uniforme, de modo que $n_1$ depende de la posición; por ej., $n_1$ puede depender de $z$, es decir, $n_1 = n_1(z)$. (El número medio *total* $n$ de moléculas por unidad de volumen, no obstante, se supone que permanece constante, de modo que no existe un movimiento neto de todas las moléculas de la sustancia.) Esta situación no es de equilibrio. Las moléculas marcadas tenderán, por tanto, a moverse en busca de una situación final de equilibrio en la que están uniformemente distribuidas. Considerando un plano $z =$ constante, llamaremos *densidad de flujo* $J_z$, de las partículas marcadas, a la magnitud:

$$J_z \equiv \text{número medio de moléculas marcadas que cruzan la unidad de área del plano por unidad de tiempo en el sentido } + z. \tag{40}$$

Si $n_1$ es uniforme, $J_z = 0$. Si $n_1$ no es uniforme, $J_z$ será, en buena aproximación, proporcional al gradiente de concentración $\partial n_1/\partial z$

de las moléculas marcadas. Así podemos escribir

$$\boxed{J_z = -D\frac{\partial n_1}{\partial z}} \tag{41}$$

La constante de proporcionalidad $D$ se denomina *coeficiente de autodifusión* de la sustancia. Si $\partial n_1/\partial z > 0$, el flujo de partículas marcadas tiene lugar en sentido $-z$, con tendencia a igualarse la concentración, es decir $J_z < 0$. Por ello, se ha incluido explícitamente en (41) el signo menos para conseguir que $D$ sea una cantidad positiva. Se ha visto que la relación (41) describe perfectamente la autodifusión de las moléculas en gases, líquidos y sólidos isótropos [6].

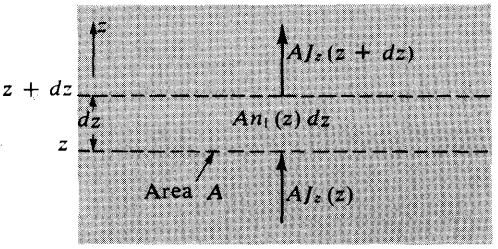



*Fig. 8.8* Diagrama que muestra la conservación del número de moléculas marcadas durante la difusión.

**La ecuación de difusión**

Es interesante señalar que la magnitud $n_1$ satisface, en virtud de la relación (41), una ecuación diferencial simple. Consideremos un problema unidimensional en que $n_1(z, t)$ es el número medio de moléculas marcadas por unidad de volumen situadas en el tiempo $t$ cerca de la posición $z$. Enfoquemos nuestra atención sobre una capa de sustancia de espesor $dz$ y área $A$. Como el número total de moléculas marcadas se conserva constante, podemos afirmar que {el aumento por unidad de tiempo del número de moléculas marcadas contenidas en la capa} debe ser igual {al número de moléculas marcadas que entran en la capa por unidad de tiempo a través de su superficie $z$} menos {el número de moléculas marcadas que dejan la capa por unidad de tiempo a través de su superficie $(z + dz)$}. Simbólicamente

$$\frac{\partial}{\partial t}(n_1 A\,dz) = A J_z(z) - A J_z(z + dz)$$

De aquí que

$$\frac{\partial n_1}{\partial t}dz = J_z(z) - \left[J_z(z) + \frac{\partial J_z}{\partial z}dz\right]$$

$$\text{o} \quad \frac{\partial n_1}{\partial t} = -\frac{\partial J_z}{\partial z} \tag{42}$$

Esta ecuación expresa simplemente la conservación del número de moléculas marcadas. Utilizando la relación (41), se transforma en

$$\boxed{\frac{\partial n_1}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2}} \tag{43}$$

Esta es la ecuación diferencial en derivadas parciales, *ecuación de difusión*, satisfecha por $n_1(z, t)$.

**Cálculo del coeficiente de autodifusión para un gas diluido**

En el caso simple de un gas diluido, el coeficiente de autodifusión puede calcularse fácilmente mediante razonamientos de recorrido libre medio análogos a los utilizados en las dos últimas secciones. Consideremos un plano $z =$ constante en el gas. Como

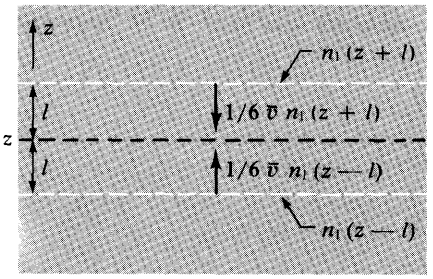



*Fig. 8.9* Transporte de moléculas marcadas a través de un plano.

[6] Se habla de *auto*difusión si las moléculas que se difunden son, excepto por su marca, idénticas a las restantes moléculas de la sustancia. El caso más general y complicado es el de la difusión *mutua*, que se presenta cuando las moléculas son *diferentes*, por ejemplo, en la difusión de moléculas de helio en gas argón.

$n_1 = n_1(z)$, el número medio de moléculas marcadas que crucen un área unidad de este plano en la unidad de tiempo desde abajo es $1/6\,\bar{v}\,n_1(z-l)$; el número medio de moléculas marcadas que crucen un área unidad de este plano en la unidad de tiempo desde arriba es $1/6\,\bar{v}\,n_1(z+l)$. De aquí se obtiene para el flujo neto de moléculas marcadas que cruzan la unidad de área del plano desde abajo en sentido + z

$$J_z = \tfrac{1}{6}\bar{v}\,n_1(z-l) - \tfrac{1}{6}\bar{v}\,n_1(z+l)$$

$$= \tfrac{1}{6}\bar{v}[n_1(z-l) - n_1(z+l)] = \tfrac{1}{6}\bar{v}\left[-2\frac{\partial n_1}{\partial z}l\right]$$

o bien

$$J_z = -D\frac{\partial n_1}{\partial z} \tag{44}$$

en donde

$$\boxed{D = \tfrac{1}{3}\bar{v}l} \tag{45}$$

Así pues, (44) muestra explícitamente que $J_z$ es proporcional al gradiente de concentración, de acuerdo con la relación general (41); además, (45) proporciona una expresión aproximada para el coeficiente de autodifusión en función de magnitudes moleculares fundamentales.

Para expresar $D$ en forma más explícita basta utilizar las relaciones (10) y (23). Así pues,

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}\,\sigma}\frac{kT}{\bar{p}}$$

y

$$\bar{v} \approx \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

De aquí que

$$D \approx \frac{1}{\sqrt{6}}\frac{1}{\bar{p}\sigma}\sqrt{\frac{(kT)^3}{m}} \tag{46}$$

El coeficiente de autodifusión $D$ depende, por tanto, de la presión del gas. A una temperatura fija $T$.

$$D \propto \frac{1}{n} \propto \frac{1}{\bar{p}} \tag{47}$$

Además a una presión fija

$$D \propto T^{3/2} \tag{48}$$

si las moléculas se difunden como esferas rígidas, de modo que $\sigma$ sea una constante independiente de $T$.

En virtud de (45), el orden de magnitud de $D$ a la temperatura ambiente y presión atmosférica es $1/3\,\bar{v}l \sim 1/3\,(5 \times 10^4)\,(3 \times 10^{-5})$

$\sim 0{,}5$ cm$^2$ seg$^{-1}$. El valor medido experimentalmente para el gas $N_2$ a 273° K y 1 atmósfera de presión es 0,185 cm$^2$ seg$^{-1}$.

La comparación entre (45) y el coeficiente de viscosidad $\eta$ en (20) nos ofrece la relación

$$\frac{D}{\eta} = \frac{1}{nm} = \frac{1}{\rho} \tag{49}$$

en donde $\rho$ es la densidad másica del gas. Experimentalmente se ve que el cociente $(D\rho/\eta)$ cae dentro del intervalo 1,3 y 1,5 en lugar de ser la unidad como predecía (49). En vista de la naturaleza aproximada de nuestros cálculos sencillos, este acuerdo entre la teoría y la experiencia puede considerarse como muy satisfactorio.

**La difusión considerada como un problema de camino aleatorio**

Supóngase que en cierto instante inicial $t = 0$ cerca del plano $z = 0$ se introducen $N_1$ moléculas marcadas. A medida que transcurre el tiempo, estas moléculas tienden a difundirse y se esparcen por el espacio como indica la Fig. 8.10. El número $n_1(z, t)$ de moléculas por unidad de volumen en cualquier posición $z$ y en cualquier instante $t$ pueden predecirse resolviendo la ecuación de difusión (43). De otro modo se puede considerar simplemente el proceso de difusión como un camino aleatorio de moléculas marcadas. Es posible aplicar entonces nuestro estudio del Cap. 2 para tener idea inmediata de las características principales de este proceso de difusión. Admitamos que los desplazamientos sucesivos realizados entre choques por una molécula marcada son estadísticamente independientes entre sí y llamamos $s_i$ a la componente $z$ del desplazamiento $i$ de la molécula. Si la molécula parte de $z = 0$, la componente $z$ de un vector de posición después de $N$ desplazamientos viene dado por

$$z = \sum_{i=1}^{N} s_i \tag{50}$$

En virtud de la dirección aleatoria de cada desplazamiento, su valor medio se anula, es decir, $\bar{s}_i = 0$. El valor medio de la suma se anula entonces también, de modo que $\bar{z} = 0$. De acuerdo con esto las curvas de la Fig. 8.10 son simétricas alrededor del valor $z = 0$. Análogamente a (2.49), la relación (50) da para la dispersión de $z$ el resultado

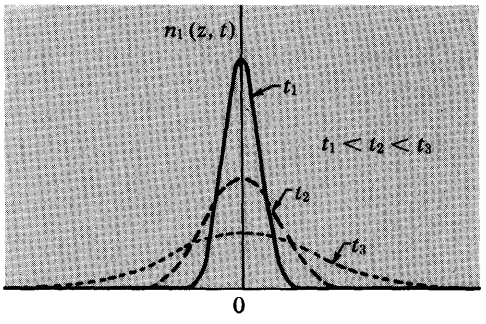



***Fig. 8.10*** Número $n_1(z, t)$ de moléculas marcadas por unidad de volumen en función de $z$ para diversos tiempos $t$ después de haberlas introducido en el tiempo $t = 0$ cerca del plano $z = 0$. Las áreas bajo las curvas son todas iguales y su valor es el número total $N_1$ de moléculas marcadas.

$$\overline{z^2} = \sum_i \overline{s_i^2} + \sum_{\substack{i \\ i \neq j}} \sum_j \overline{s_i s_j} \tag{51}$$

pero en virtud de la independencia estadística de los desplazamientos, $\overline{s_i s_j} = \overline{s_i}\,\overline{s_j} = 0$. Por tanto, (51) se reduce a

$$\overline{z^2} = N\overline{s^2} \tag{52}$$

Si una molécula tiene una velocidad **v**, la componente $z$ de su desplazamiento en un tiempo $t'$ es $s = v_z t'$. El desplazamiento cuadrático medio durante el tiempo libre medio $\tau$ disponible para un desplazamiento individual es, pues, aproximadamente

$$\overline{s^2} \approx \overline{v_z^2}\tau^2 = \tfrac{1}{3}\overline{v^2}\tau^2 \tag{53}$$

en donde hemos puesto $\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\,\overline{v_z^2}$ puesto que $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$ por simetría. Además, el número total $N$ de desplazamientos moleculares que se producen en un tiempo total $t$ debe ser aproximadamente igual a $t/\tau$. De aquí que (52) exprese para la componente cuadrática media $z$ del desplazamiento de una molécula marcada durante un tiempo $t$ el resultado aproximado

$$\overline{z^2} \approx \frac{t}{\tau}(\tfrac{1}{3}\overline{v^2}\tau^2) = (\tfrac{1}{3}\overline{v^2}\tau)t \tag{54}$$

La anchura de las curvas de la Fig. 8.10 se mide por la raíz cuadrada de $z^2$, es decir, por la desviación standard

$$\Delta z \equiv (\overline{z^2})^{1/2} \propto t^{1/2}$$

La amplitud de la dispersión de las moléculas marcadas, representada por la anchura de las curvas de la Fig. 8.10 crece, pues, con el tiempo proporcionalmente a $N^{1/2}$ o a $t^{1/2}$. Este resultado refleja simplemente el carácter estadístico del proceso de difusión. Puede demostrarse que la relación (54) es consistente con las predicciones de la ecuación de difusión (43) y con el valor de la constante de difusión dada en (45).

### 8.5 *Conductividad eléctrica y transporte de carga*

Consideremos un sistema (líquido, sólido o gaseoso) conteniendo partículas cargadas en libertad para moverse. Si se aplica un pequeño campo eléctrico uniforme $\mathcal{E}$ en dirección $z$, se obtiene una situación no equilibrada en la que aparece una densidad de corriente eléctrica $j_z$ en esta dirección. Considerando un plano $z$ = constante, cualquiera, se define la densidad de corriente como

$j_z \equiv$ carga eléctrica media que cruza la unidad de área de este plano por unidad de tiempo en el sentido $+ z$. (55)

La densidad de corriente se anula, naturalmente, en el equilibrio cuando $\mathcal{E} = 0$, de modo que no actúan fuerzas aplicadas sobre las partículas cargadas. Si el campo eléctrico $\mathcal{E}$ es suficientemente pequeño, es de esperar entonces una relación lineal de la forma

$$\boxed{j_z = \sigma_e \mathcal{E}} \tag{56}$$

en donde la constante de proporcionalidad $\sigma_e$ se denomina *conductividad eléctrica* del sistema. La relación (56) se denomina *ley de Ohm* [7].

Consideremos ahora un gas de partículas diluidas de masa $m$ y carga $q$ interaccionando con algún otro sistema de partículas que pueden difundirlas. Un caso particularmente sencillo será el de un número relativamente pequeño de iones (o de electrones) en un gas en el que estos iones son difundidos predominantemente por choques con las moléculas neutras de gas. Otro caso es el de electrones en un metal, en donde estos electrones son difundidos por los átomos en vibración del sólido o por átomos de impureza en el sólido [8]. Cuando se aplica un campo eléctrico $\mathcal{E}$ en dirección $z$, da lugar a una componente $z$ media de la velocidad $\bar{v}_z$ de partículas cargadas. El número medio de estas partículas que cruzan la unidad de área (perpendicularmente a la dirección $z$) por unidad de tiempo viene dada entonces por $n\bar{v}_z$ en donde $n$ es el número medio de partículas cargadas por unidad de volumen. Como cada partícula lleva una carga $q$, se obtiene así

$$j_z = nq\bar{v}_z \tag{57}$$

Unicamente falta calcular $\bar{v}_z$. Midamos el tiempo transcurrido desde el instante $t = 0$, inmediatamente después del último choque de la partícula. La ecuación del movimiento de la partícula entre este choque y el siguiente es

---

[7] No confundir el símbolo $\sigma_e$ de la conductividad eléctrica con el símbolo $\sigma$ que se emplea para la sección eficaz.

[8] El caso de los electrones en metales es, sin embargo, algo más complicado, puesto que estos electrones (como se vio al final de la Sección 6.3) no obedecen la distribución clásica de velocidades de Maxwell. En lugar de ello, están descritos por la denominada *distribución de Fermi-Dirac*, que es una consecuencia del estudio cuántico riguroso del gas de electrones.

$$m\frac{dv_z}{dt} = q\mathcal{E}$$

De aquí que

$$v_z = \frac{q\mathcal{E}}{m}t + v_z(0) \tag{58}$$

Con objeto de calcular el valor medio $\bar{v}_z$, debemos primero promediar (58) entre todas las velocidades posibles $v_z(0)$ inmediatamente después de un choque y luego promediar de nuevo (58) respecto a todos los tiempos $t$ posibles que transcurran antes del choque siguiente. Admitiremos que cada choque es lo suficientemente eficaz como para restaurar el equilibrio térmico de la partícula inmediatamente después; la velocidad $\mathbf{v}(0)$ inmediatamente después del choque tiene una dirección aleatoria de modo que $\bar{v}_z(0) = 0$, con independencia de la historia pasada de la partícula antes de dicho choque [9]. Como el valor medio del tiempo transcurrido antes del siguiente choque de la partícula es, por definición el tiempo libre medio $\tau$, el promedio de (58) da entonces simplemente

$$\bar{v}_z = \frac{q\mathcal{E}}{m}\tau \tag{59}$$

La expresión (57) para la densidad de corriente se transforma así en

$$j_z = \sigma_e\mathcal{E} \tag{60}$$

en donde

$$\boxed{\sigma_e \equiv \frac{nq^2}{m}\tau} \tag{61}$$

Así pues, $j_z$ es realmente proporcional a $\mathcal{E}$, como era de esperar según (56); además (61) proporciona una expresión explícita para la conductividad $\sigma_e$ eléctrica en función de los parámetros microscópicos que caracterizan el gas. La relación (61) es generalmente válida, incluso en el caso de electrones en metales.

En el caso de la conductividad debida a un pequeño número de iones en un gas, los choques que limitan el recorrido medio de un ion están producidos predominantemente por moléculas

[9] Esta aproximación es muy buena si las partículas cargadas sufren choques con partículas de masa mucho mayor. De otro modo, las partículas cargadas retienen después de cada choque algún "recuerdo" de la componente $z$ de la velocidad que tenía antes de cada choque. Despreciaremos las correcciones debidas a estos efectos de "persistencia de la velocidad".

neutras de gas [10]. Llamaremos $\sigma$ a la sección eficaz total de difusión de un ion por una molécula, y supongamos que existen, por unidad de volumen $n_1$ moléculas de masa $m_1 \gg m$. La velocidad térmica de los iones es entonces mucho mayor que la de las moléculas y la velocidad relativa media de un encuentro ion-molécula es simplemente la velocidad media del ion $\bar{v}$. Así pues, el tiempo libre medio $\tau$ de un ion es, según (4), igual simplemente a

$$\tau = \frac{1}{n_1 \sigma \bar{v}}$$

Utilizando la expresión (23) para $\bar{v}$, la ecuación (61) se reduce aproximadamente a

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{n_1 m \sigma \bar{v}} = \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{nq^2}{n_1 \sigma \sqrt{mkT}} \tag{62}$$

## *Resumen de definiciones*

**Tiempo libre medio** Tiempo medio transcurrido antes de que una molécula experimente el choque siguiente.

**Recorrido libre medio** Distancia media que una molécula recorre antes de sufrir el siguiente choque.

**Sección eficaz total de difusión** Area efectiva que determina la probabilidad de que una molécula incidente sobre otra molécula sea difundida por ésta.

**Tensión** Fuerza por unidad de área.

**Viscosidad** El coeficiente de viscosidad se define por la ecuación

$$P_{zx} = -\eta \frac{\partial u_x}{\partial z}$$

que relaciona la tensión $P_{zx}$ a lo largo de una superficie dentro de un fluido con el gradiente de la velocidad media del fluido $u_x$.

**Conductividad térmica** El coeficiente de conductividad térmica se define por la ecuación

$$Q_z = -\kappa \frac{\partial T}{\partial z}$$

que relaciona la densidad de flujo térmico $Q_z$ con el gradiente de la temperatura $T$.

**Autodifusión** El coeficiente de autodifusión $D$ se define por la ecuación

$$J_z = -D \frac{\partial n_1}{\partial z}$$

[10] Los choques entre dos iones semejantes no influirían realmente en la conductividad eléctrica, aun cuando estos choques se presenten con frecuencia. La razón consiste en que en uno de estos choques se conserva la cantidad de movimiento total de los iones que chocan. Si los iones son idénticos, de modo que tienen la misma masa, el vector suma de sus velocidades permanece, por lo tanto, invariable en un choque. Así, pues, como ambos iones llevan la misma carga, simplemente cambian entre sí sus papeles en el transporte de la corriente eléctrica.

que relaciona la densidad de flujo $J_z$ de partículas marcadas con el gradiente de su número $n_1$ por unidad de volumen.

**Conductividad eléctrica** El coeficiente de conductividad eléctrica $\sigma_e$ se define por la ecuación

$$j_z = \sigma_e \mathcal{E}$$

que relaciona la densidad de corriente $j_z$ con el campo eléctrico $\mathcal{E}$ (es decir, con el gradiente del potencial eléctrico).

## *Relaciones importantes*

**Recorrido libre medio**

$$l \approx \frac{1}{\sqrt{2}n\sigma}$$

## *Sugerencias para lecturas complementarias*

El estudio en este capítulo de los procesos de transporte ha sido únicamente una introducción muy breve a un campo muy amplio e importante. La teoría puede refinarse mediante métodos de desarrollo proyectados para obtener resultados de mayor exactitud cuantitativa. Además, la cantidad de aplicaciones importantes es muy grande, particularmente cuando se refieren a partículas cargadas como electrones en metales o en plasmas. (Problemas típicos de interés pueden ser la conductividad eléctrica en función de la temperatura, la constante dieléctrica y el factor de pérdida dieléctrica en función de la frecuencia, los "efectos termoeléctricos" que dan origen a la aparición de campos eléctricos como resultado de diferencias de temperatura, etc.) Los libros siguientes estudian la teoría de los procesos de transporte con mucha mayor extensión que en este capítulo y dan otras referencias sobre el tema.

F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1965). El capítulo 12 estudia la teoría más elemental; los caps. 13 y 14 presentan enfoques más completos.

R. D. Present, *Kinetic Theory of Gases* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1958). El capítulo 3 describe la teoría más elemental; los caps. 8 y 11 consideran los métodos más complejos.

## *Problemas*

**8.1 Lanzamiento de una moneda**

Consideremos el lanzamiento de una moneda que tiene probabilidad $\frac{1}{2}$ de caer sobre cada uno de sus lados. Fijémonos en esta moneda después de una tirada cualquiera.

*a*) ¿Cuál es el número medio de lanzamientos de la moneda antes de la siguiente aparición de una "cara"?

*b*) ¿Cuál es el número medio de lanzamiento de la moneda después de la última aparición de una "cara"?

*c*) Suponer que en la tirada anterior se ha obtenido precisamente una "cara". ¿Cómo afectaría esta información a la contestación de la parte *a*)?

**8.2 Analogía entre los razonamientos utilizando el tiempo libre medio y el problema anterior**

Consideremos un gas de tal densidad que el tiempo libre medio de una molécula es $\tau$. Fijemos nuestra atención sobre una molécula particular en cualquier instante de tiempo.

*a*) ¿Cuál es el tiempo medio que se está moviendo esta molécula antes de que sufra su próximo choque?

*b*) Suponer que la molécula acaba de sufrir un choque. ¿Cómo se vería influida la contestación de la parte *a*) por esta información?

**8.3 Tiempo libre medio y tiempo entre choques**

Consideremos un ion de carga $q$ y masa $m$ dentro de un gas y sometido a un campo eléctrico $\mathcal{E}$ en dirección $z$. Para mayor sencillez, supongamos el modelo siguiente: Un ion se mueve en dirección $z$, partiendo siempre del reposo después de cada choque y moviéndose con una aceleración $a = q\mathcal{E}/m$ durante un tiempo fijo $t_c$; luego queda en reposo al sufrir el choque siguiente y el proceso completo se inicia de nuevo. Un gráfico de la velocidad del ion $v$ en función del tiempo tedría entonces el aspecto de la Fig. 8.11.

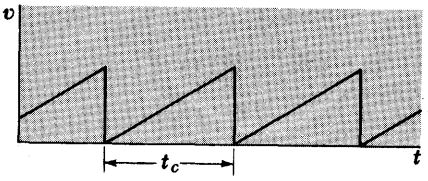



***Fig. 8.11*** Diagrama de la velocidad $v$ en función del tiempo $t$ para un modelo simple de un ion en un gas.

*a*) Considerar un conjunto de estos iones en un instante de tiempo cualquiera. ¿Cuál es el tiempo medio transcurrido, $\tau$, antes de que un ion sufra su choque siguiente? Expresar la respuesta en función de $t_c$ entre dos choques sucesivos.

*b*) ¿Cuál es el tiempo medio que ha transcurrido desde que un ion ha sufrido su último choque? Expresar la respuesta en función de $t_c$.

*c*) ¿Cuál es la velocidad máxima que alcanza el ion? ¿Cuál es su velocidad media $v$? Expresar los resultados en función del tiempo $t_c$; expresarlos también en función del tiempo medio $\tau$ de la parte *a*). Comparar la respuesta con (59).

*d*) ¿Cuál es la distancia $s$ recorrida por un ion en un tiempo $t_c$, partiendo del reposo? Si definimos la velocidad media $v$ del ion por $v = s/t_c$, ¿cuál es el valor $v$ así calculado? Expresar este resultado en función de $t_c$; expresarlo también en función de $\tau$. Comparar con el resultado de la parte *c*).

**8.4 Experimento de la gota de aceite de Millikan**

El experimento de la gota de aceite de Millikan que fue el primer experimento para medir la carga del electrón, comparaba la fuerza eléctrica ejercida sobre una pequeña gota de aceite cargada con las fuerzas ejercidas sobre dicha gota por la gravedad. El experimento requería, pues, el conocimiento del peso de la gota. Este peso puede obtenerse observando que la gota cae a una velocidad de régimen constante cuando se equilibra la fuerza gravitatoria sobre la gota con la de rozamiento debida a la viscosidad del aire que la rodea. (El aire está a la presión atmosférica, de modo que el recorrido libre medio de sus moléculas es mucho menor que el diámetro de la gota.)

La velocidad terminal con que cae la gota de aceite es inversamente proporcional a la viscosidad del aire. Si la temperatura del aire aumenta, ¿aumenta, disminuye o permanece igual la velocidad terminal de la gota? ¿Qué sucede cuando aumenta la presión atmosférica?

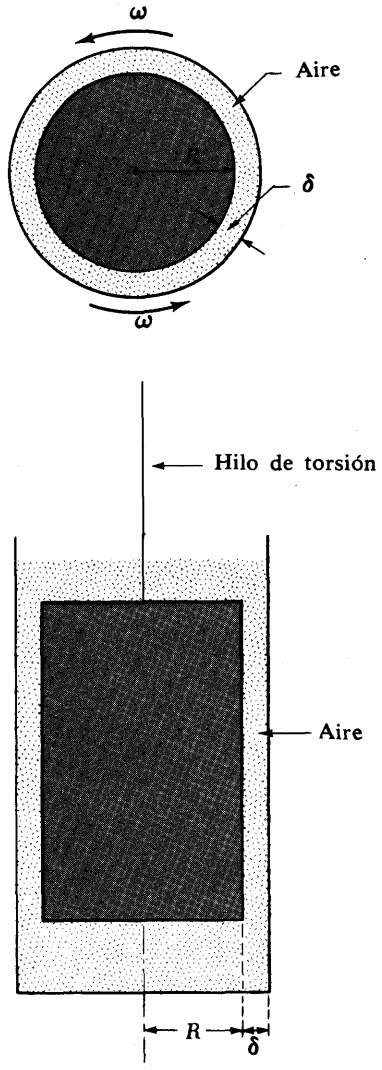



***Fig. 8.12*** Vista superior y lateral de un viscosímetro formado por un cilindro giratorio.

**8.5 Viscosímetro de cilindro giratorio**

Se desea medir el coeficiente de viscosidad $\eta$ del aire a la temperatura ambiente, puesto que este parámetro es esencial para determinar la carga electrónica mediante el experimento de la gota de aceite de Millikan. La medida se realiza en un viscosímetro compuesto por un cilindro interno estacionario (de radio $R$ y longitud $L$) sostenido por un hilo de torsión y un cilindro exterior [de radio ligeramente mayor $(R + \delta)$] que gira lentamente con velocidad $\omega$. La zona anular estrecha de espesor $\delta$ (siendo $\delta \ll R$) está llena de aire y se mide el par $G$ del cilindro interno. (Véase Fig. 8.12).

*a*) Hallar el par $G$ en función de $\eta$ y de los parámetros de este aparato experimental.

*b*) Para determinar qué fibra o hilo de cuarzo se necesita, calcular el valor de la viscosidad del aire a partir de los principios generales y utilizar este resultado para estimar el valor del par que ha de medirse en un aparato de este tipo. Tomar como dimensiones $R = 2$ cm, $\delta = 0{,}1$ centímetro, $L = 15$ cm y $\omega = 2\pi$ radianes/segundo.

**8.6 Estimación del coeficiente de viscosidad del gas Ar**

Estimar la magnitud del coeficiente de viscosidad $\eta$ del gas argón (Ar) a 25° C y 1 atmósfera. Para apreciar el tamaño de los átomos de argón, deben considerarse como esferas macizas que se tocan entre sí en el argón sólido a bajas temperaturas. Los estudios de difracción de rayos $X$ muestran que la estructura cristalina del argón sólido es cúbica centrada en las caras, es decir, los átomos de Ar ocupan los vértices y puntos medios de las caras de una ordenación regular de cubos. La densidad del argón sólido es 1,65 g/cm$^3$ y su peso atómico es 39,9. Comparar el valor estimado con el observado experimentalmente que es $\eta = 2{,}27 \times 10^{-4}$ g $\times$ cm$^{-1}$ seg$^{-1}$.

**8.7 Influencia de una sección eficaz de difusión dependiente de la velocidad**

Suponer que las moléculas de un gas interaccionan entre sí según una fuerza radial $F$ que depende de la separación intermolecular $R$ de acuerdo con la expresión $F = CR^{-s}$, siendo $s$ cierto entero positivo y $C$ una constante.

*a*) Utilizar los métodos del análisis dimensional para demostrar cómo depende la sección eficaz de difusión total $\sigma$ de las moléculas con su velocidad relativa $V$. Suponer un cálculo clásico de modo que $\sigma$ sólo puede depender de $V$, la masa molecular $m$ y la constante $C$ de la fuerza.

*b*) ¿Cómo depende el coeficiente de viscosidad $\eta$ de este gas de la temperatura absoluta $T$?

**8.8 Grado de vacío necesario para obtener un aislamiento térmico**

Consideremos un vaso dewar cilíndrico del tipo normal de doble pared como el indicado en la Fig. 5.4. El diámetro exterior de la pared interna es 10 cm, mientras que el diámetro interior de la pared externa es 10,6 centímetros. El dewar contiene una mezcla de hielo y agua; el exterior del dewar está a la temperatura ambiente, es decir, alrededor de 25° C.

*a*) Si el espacio entre las dos paredes del dewar contiene gas helio (He) a la presión atmosférica, calcular aproximadamente el flujo en-

trante de calor (en vatios por cm de altura del dewar) debido a la conducción térmica del gas. (Un valor razonable para el radio del átomo de He es $10^{-8}$ cm.)

*b*) Estimar aproximadamente a qué valor (en mm de Hg) debe reducirse la presión del gas entre las paredes antes de que el flujo térmico debido a la conducción se reduzca en un factor de 10 por debajo del valor calculado en *a*).

**8.9 Comparación entre coeficientes de transporte**

El coeficiente de viscosidad del gas helio (He) a $T = 273°$ K y 1 atmósfera es $\eta_1$ y el del gas argón (Ar), $\eta_2$. Los pesos atómicos de estos gases monoatómicos son $\mu_1$ y $\mu_2$, respectivamente.

*a*) ¿Cuál es la razón $\sigma_2/\sigma_1$ de la sección eficaz total de difusión de los átomos Ar-Ar, $\sigma_2$ comparada con la de los átomos He-He, $\sigma_1$?

*b*) ¿Cuál es la razón $\kappa_2/\kappa_1$ de la conductividad térmica $\kappa_2$ del gas Ar comparada con la conductividad térmica $\kappa_1$ del gas He cuando $T = 273°$ K?

*c*) ¿Cuál es el cociente $D_2/D_1$ de los coeficientes de difusión de ambos gases cuando $T = 273°$ K?

*d*) Los pesos atómicos del He y Ar son respectivamente $\mu_1 = 4$ y $\mu_2 = 40$. Las viscosidades medidas a 273° K son respectivamente $\eta_1 = 1{,}87 \times 10^{-4}$ y $\eta_2 = 2{,}105 \times 10^{-4}$ g cm$^{-1}$ s$^{-1}$. Hacer uso de esta información para calcular los valores aproximados de las secciones eficaces $\sigma_1$ y $\sigma_2$.

*e*) Si se supone que los átomos se comportan en la difusión como esferas rígidas, calcular el diámetro $d_1$ del átomo de He y el diámetro $d_2$ del átomo de Ar.

**8.10 Mezcla de isótopos por difusión**

Se desea hacer un experimento con una mezcla isotópica de gas $N_2$. Con este objeto se toma un recipiente esférico de 1 m de diámetro que contiene gas $^{14}N_2$ a la temperatura ambiente y presión normal y se introduce mediante una válvula en una parte del recipiente una pequeña cantidad de gas $^{15}N_2$. En ausencia de convección en el gas, hacer una estimación *aproximada* de cuánto tiempo hay que esperar antes de estar razonablemente seguros de que las moléculas de $^{14}N_2$ y $^{15}N_2$ se han mezclado por todo el recipiente.

**8.11 Efecto del gas interplanetario sobre una nave espacial**

Una nave espacial, en forma de cubo de arista $L$, se mueve por el espacio exterior con una velocidad $v$ paralela a una de sus aristas. El gas que lo rodea se compone de moléculas de masa $m$ a una temperatura $T$, siendo el número $n$ de moléculas por unidad de volumen muy pequeño, de modo que el recorrido libre medio de las moléculas es mucho mayor que $L$. Suponiendo que los choques de las moléculas con la nave son elásticos, calcular la fuerza retardatriz media ejercida sobre la misma por sus choques con el gas interplanetario. Suponer que $v$ es pequeña comparada con la velocidad media de las moléculas del gas e ignorar la distribución de velocidades de las mismas. Si la masa de la nave es $M$ y no está sometida a fuerzas exteriores, ¿cuánto tiempo aproximadamente ha de transcurrir para que la velocidad de la nave se reduzca a la mitad de su valor inicial?

**8.12 Probabilidad de que una molécula "sobreviva" un tiempo $t$ sin chocar**

Enfoquemos nuestra atención sobre una molécula particular de un gas en un instante cualquiera de tiempo. Sea

$w\,dt \equiv$ probabilidad de que la molécula sufra un choque durante un intervalo de tiempo $dt$.

Consideremos ahora la probabilidad de "supervivencia".

$P(t) \equiv$ probabilidad de que la molécula "sobreviva" un tiempo $t$ sin sufrir ningún choque.

Evidentemente $P(0) = 1$, puesto que es lógico que la molécula sobreviva durante un tiempo extraordinariamente corto; también es evidente que $P(t) \to 0$ cuando $t \to \infty$, puesto que más pronto o más tarde la molécula sufrirá algún choque.

La probabilidad de supervivencia $P(t)$ debe estar relacionada con la probabilidad de choque $w\,dt$. Ciertamente, la probabilidad $P(t + dt)$ de que la molécula sobreviva un tiempo $t + dt$ sin un choque debe ser igual a la probabilidad $P(t)$ de que sobreviva un tiempo $t$ sin ningún choque, multiplicada por la probabilidad $(1 - w\,dt)$ de que no sufra un choque en el siguiente intervalo de tiempo comprendido entre $t$ y $t + dt$. Escribiendo esta relación, obtener una ecuación diferencial para $P(t)$. Resolviendo esta ecuación y haciendo uso del hecho de que $P(0) = 1$, demostrar que $P(t) = e^{-wt}$.

**8.13 Cálculo del tiempo libre medio $\tau$**

La probabilidad $\mathcal{P}(t)\,dt$ de que una molécula, que ha sobrevivido sin ningún choque durante un tiempo $t$, sufra un choque en el tiempo comprendido entre $t$ y $t + dt$ es simplemente $P(t)w\,dt$.

*a*) Demostrar que esta probabilidad está adecuadamente normalizada en el sentido de que

$$\int_0^\infty \mathcal{P}(t)\,dt = 1$$

afirma simplemente que la probabilidad de que la molécula sufra un choque en *algún* instante no determinado es la unidad.

*b*) Utilizar la probabilidad $\mathcal{P}(t)\,dt$ para demostrar que el tiempo medio $\bar{t} \equiv \tau$ durante el cual sobrevive una molécula antes de sufrir un choque viene dada por $\tau = 1/w$.

*c*) Expresar el tiempo cuadrático medio $\overline{t^2}$ en función de $\tau$.

**8.14 Ecuación diferencial para la conducción térmica**

Consideremos un caso general en donde la temperatura $T$ de una sustancia es una función del tiempo $t$ y de la coordenada espacial $z$. La densidad de la sustancia es $\rho$, su calor específico por *unidad de masa* es $c$ y su conductividad térmica $\kappa$. Mediante un razonamiento macroscópico semejante al utilizado en deducir la ecuación de difusión (43), obtener la ecuación diferencial parcial general que debe satisfacer la temperatura $T(z, t)$.

***8.15 Aparato para medir la conductividad térmica de un gas**

Un hilo cilíndrico largo de radio $a$ y resistencia eléctrica $R$ por unidad de longitud se estira a lo largo del eje de un recipiente cilíndrico

largo de radio $b$. Este recipiente se mantiene a una temperatura fija $T_0$ y se llena con un gas que tiene una conductividad térmica $\kappa$. Calcular la diferencia de temperatura $\Delta T$ entre el hilo y las paredes del recipiente cuando pasa a través del hilo una pequeña corriente eléctrica $I$. Demostrar así que una medida de $\Delta T$ proporciona un medio para medir la conductividad térmica del gas. Suponer que se ha alcanzado un estado estacionario de modo que la temperatura $T$ en cualquier punto es independiente del tiempo. (*Sugerencia*: Considerar la condición que debe satisfacer una capa cilíndrica cualquiera del gas contenido entre los radios $r$ y $r + dr$.)

***8.16 Flujo viscoso a través de tubos**

Un fluido de viscosidad $\eta$ fluye a través de un tubo de longitud $L$ y radio $a$ como resultado de una diferencia de presión, siendo la presión en un extremo del tubo $p_1$ y en el otro extremo $p_2$. Escribir las condiciones a que debe sujetarse el sistema para que un cilindro de radio $r$ se mueva sin aceleración bajo la influencia de la diferencia de las presiones y la fuerza tangencial debida a la viscosidad del fluido. A partir de ellas deducir una expresión para la masa $\mathcal{M}$ del fluido que fluye por segundo a través del tubo en cada uno de los dos casos siguientes:

*a*) El fluido es un líquido incompresible de densidad $\rho$.

*b*) El fluido es un gas ideal de peso molecular $\mu$ a una temperatura absoluta $T$. (Estos resultados se conocen como *fórmulas de Poiseuille*.) Suponer que la capa de fluido que está en contacto con las paredes del recipiente está en reposo. Obsérvese también que debe cruzar la misma masa de fluido por unidad de tiempo cualquier sección recta del tubo.

# Apéndice

*A.1 Distribución de Gauss 366*

*A.2 Distribución de Poisson 371*

*A.3 Valores de las fluctuaciones de energía 373*

*A.4 Impactos moleculares y presión de un gas 376*

## *Apéndice*

### *A.1 Distribución de Gauss*

Considérese la distribución binómica deducida en (2.14),

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n q^{N-n} \tag{1}$$

en donde $q = 1 - p$. Cuando $N$ es grande, el cálculo de la probabilidad $P(n)$ es difícil puesto que exige el cálculo de factoriales de números grandes. Resulta entonces posible, no obstante, utilizar aproximaciones que nos permitan transformar la expresión (1) en una forma particularmente sencilla.

La característica simplificativa, ya señalada en la Sección 2.3, consiste en que la probabilidad $P(n)$ tiende a presentar un máximo que es muy pronunciado cuando $N$ es grande. La probabilidad $P(n)$ se hace así despreciablemente pequeña cuando $n$ difiere apreciablemente del valor particular $n = \tilde{n}$ en el que $P$ es máximo. Por ello la región de interés, aquella en donde la probabilidad $P(n)$ *no* es despreciable, se compone normalmente sólo de aquellos valores de $n$ que no difieren mucho de $\tilde{n}$. Pero en esta región relativamente pequeña puede hallarse fácilmente una expresión aproximada para $P(n)$. Esta expresión puede utilizarse entonces para todos los valores de $n$ en los que la probabilidad $P$ no es despreciablemente pequeña, es decir, en el dominio completo en donde ordinariamente tiene interés adquirir un conocimiento de $P$.

Así pues, es suficiente investigar el comportamiento de $P(n)$ cerca de la posición $\tilde{n}$ de su máximo. Obsérvese primero que, a menos que $p \approx 0$ o $q \approx 0$, este valor no está próximo a 0 ni a $N$; por ello, el mismo $\tilde{n}$ es también un número grande cuando $N$ es grande. Los números $n$ en la región de interés próxima a $\tilde{n}$ son también grandes. Pero, cuando $n$ es grande, $P(n)$ cambia relativamente poco cuando $n$ cambia en una unidad, es decir,

$$|P(n+1) - P(n)| \ll P(n)$$

de modo que $P$ es una función de variación lenta con $n$. Por lo tanto, es una buena aproximación considerar $P$ como una función suave de una variable continua $n$, aunque únicamente tengan importancia física los valores enteros de $n$. Otra observación interesante se refiere al hecho de que el logaritmo de $P$ es una función de variación mucho más lenta con $n$ que la misma $P$. En lugar de tratar directamente con $P$, es, pues, más fácil investigar el

comportamiento de $\ln P$ y hallar para este logaritmo una buena aproximación válida en un dominio grande de la variable $n$.

Tomando logaritmos en (1) se obtiene

$$\ln P = \ln N! - \ln n! - \ln (N - n)! + n \ln p + (N - n) \ln q. \quad (2)$$

El valor particular $n = \tilde{n}$ para el que $P$ es máximo se determina entonces por la condición

$$\frac{dP}{dn} = 0$$

o, lo que es equivalente, por la condición de que $\ln P$ sea máximo,

$$\frac{d \ln P}{dn} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dn} = 0 \quad (3)$$

Para derivar la expresión (2), observemos que todos los números que aparecen con los factoriales son grandes comparados con la unidad. Por lo tanto, podemos aplicar a cada uno de ellos la aproximación (M.7) que afirma que para un número cualquiera $m$, lo suficientemente grande para que $m \gg 1$,

$$\frac{d \ln m!}{dm} \approx \ln m \quad (4)$$

Derivando (2) respecto a $n$ se obtiene entonces con buena aproximación

$$\frac{d \ln P}{dn} = -\ln n + \ln (N - n) + \ln p - \ln q \quad (5)$$

Para hallar el máximo de $P$ igualemos la expresión (5) a cero de acuerdo con (3). Así,

$$\ln \left[ \frac{(N - n)}{n} \frac{p}{q} \right] = 0$$

o bien $$\frac{(N - n)}{n} \frac{p}{q} = 1$$

De aquí que $$(N - n)p = nq$$

o sea $$Np = n(p + q)$$

Como $p + q = 1$, el valor $n = \tilde{n}$ que corresponde al valor máximo de $P$ viene dado entonces por

$$\boxed{\tilde{n} = Np} \quad (6)$$

Para analizar el comportamiento de $\ln P$ cerca de su máximo, basta desarrollar esta función en serie de Taylor alrededor del valor $\tilde{n}$. Por ello, podemos escribir

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) + \left[\frac{d \ln P}{dn}\right] y + \frac{1}{2!}\left[\frac{d^2 \ln P}{dn^2}\right] y^2 + \frac{1}{3!}\left[\frac{d^3 \ln P}{dn^3}\right] y^3 + \cdots \tag{7}$$

siendo

$$y \equiv n - \tilde{n} \tag{8}$$

y en donde los corchetes indican que las derivadas han de calcularse para $n = \tilde{n}$. La primera derivada se anula ya que el desarrollo se realiza alrededor de un máximo en el que (3) se satisface. Las otras derivadas pueden hallarse por derivaciones sucesivas de (5). En particular

$$\frac{d^2 \ln P}{dn^2} = -\frac{1}{n} - \frac{1}{N-n} = -\frac{N}{n(N-n)}$$

Calculando esta derivada cuando $n = \tilde{n}$, es decir, cuando $n = Np$ y $N - n = N(1 - p) = Nq$ se obtiene

$$\left[\frac{d^2 \ln P}{dn^2}\right] = -\frac{1}{Npq}.$$

Por tanto (7) se transforma en

$$\ln P(n) = \ln P(\tilde{n}) - \frac{y^2}{2Npq} + \cdots$$

o bien

$$P(n) = \widetilde{P} e^{-y^2/2Npq} \cdots = \widetilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^2/2Npq} \cdots \tag{9}$$

en donde hemos escrito $\widetilde{P} \equiv P(\tilde{n})$.

Obsérvese que la probabilidad $P(n)$ en (9) se hace despreciable comparada con su valor máximo $\widetilde{P}$ cuando $y$ se hace tan grande que $y^2/(Npq) \gg 1$, o bien $|y| \gg (Npq)^{1/2}$, ya que el factor exponencial es entonces mucho menor que la unidad. La probabilidad $P(n)$ es, por tanto, sólo apreciable en el dominio en que $|y| < (Npq)^{1/2}$. Pero $y$ es en general lo suficientemente pequeño para que los términos en (7) que dependen de $y^3$ y potencias superiores de $y$ sean despreciables comparadas con el término principal, que depende de $y^2$, que hemos conservado [1]. Llegamos así a la conclusión de que (9) es realmente una buena aproximación

[1] Esta afirmación es cierta en tanto que $(Npq)^{1/2} \gg 1$. Véase Probl. P. 3.

para la probabilidad $\widetilde{P}(n)$ en la región entera, donde esta probabilidad tiene un valor apreciable.

El valor de la constante $P$ en (9) puede expresarse directamente en función de $p$ y $q$, utilizando la condición de normalización

$$\sum_n P(n) = 1 \tag{10}$$

en donde la suma se extiende a todos los valores posibles de $n$. Como $P(n)$ varía sólo ligeramente entre los valores enteros sucesivos de $n$, esta suma puede reemplazarse por una integral. Un intervalo de valores de $n$ de amplitud $dn$ (mucho mayor que la unidad) contiene $dn$ valores posibles de $P(n)$. De aquí que la condición (10) se reduzca a

$$\int P(n)\,dn = \int_{-\infty}^{\infty} \widetilde{P} e^{-(n-\tilde{n})^2/2Npq}\,dn$$

$$= P\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq}\,dy = 1 \tag{11}$$

Aquí hemos introducido la simplificación de ampliar el intervalo de integración de $-\infty$ a $+\infty$. Es una aproximación excelente ya que $P(n)$ es despreciablemente pequeño siempre que $|n - \tilde{n}|$ sea suficientemente grande. Utilizando la relación (M.23) la integral (11) da simplemente

$$\widetilde{P}\sqrt{2\pi Npq} = 1$$

Así pues,
$$\widetilde{P} = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} \tag{12}$$

Utilizando este resultado y el valor $\tilde{n} = Np$ dado por (6), la expresión (9) para la probabilidad $P(n)$ se reduce entonces a

$$\boxed{P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}} e^{-(n-Np)^2/2Npq}} \tag{13}$$

Obsérvese que esta expresión es mucho más fácil de calcular que (1), puesto que no exige el cálculo de ningún factorial.

Una probabilidad que tiene la forma funcional dada por (9) o (13) se conoce como *distribución gaussiana*. El razonamiento esencial que conduce a esta distribución, es decir, el desarrollo en serie de potencias de un logaritmo, tiene una amplia aplicación. Por consiguiente, no resulta sorprendente que las distribu-

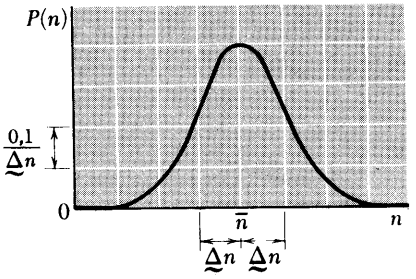



***Fig. A.1*** Distribución de Gauss que muestra en forma de curva suave los valores de la probabilidad $P(n)$ en función de $n$. La probabilidad $W(x)$ de que $n$ adquiera un valor comprendido entre $\bar{n} - x$ y $\bar{n} + x$ viene dada por el área encerrada por la curva dentro de este intervalo. Si $\Delta n$ designa la desviación standard de $n$, el cálculo demuestra que

$$W(\Delta n) = 0{,}683, \quad W(2\Delta n) = 0{,}954$$

y
$$W(3\Delta n) = 0{,}997.$$

ciones gaussianas se presenten con gran frecuencia en los razonamientos estadísticos siempre que los números considerados sean grandes.

La expresión (13) para $P(n)$ puede utilizarse fácilmente para calcular diversos valores medios de $n$. El cálculo de sumas puede reducirse a una valoración de integrales equivalentes de la misma manera que se hizo para calcular la condición de normalización (10) por medio de (11). Así, pues, encontramos que

$$\bar{n} \equiv \sum_n P(n)n$$

$$= (2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq}\, n\, dn = (2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq}\,(\tilde{n}+y)\, dy$$

$$= \tilde{n}(2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq}\, dy + (2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq}\, y\, dy$$

La primera integral es la misma que la que aparece en (11) y tiene el valor $(2\pi Npq)^{1/2}$. La segunda integral se anula por simetría por ser su integrando impar (es decir, de signo opuesto para $+y$, $-y$), de modo que las contribuciones a la integral en los valores próximos a $+y$, $-y$ se anulan entre sí. Así queda simplemente

$$\bar{n} = \tilde{n} = Np \qquad (14)$$

Esta expresión demuestra que el valor medio de $n$ es igual al valor $\tilde{n} = Np$, en que la probabilidad es máxima.

Análogamente se halla para la dispersión de $n$ el resultado

$$\overline{(\Delta n)^2} = \overline{(n-\bar{n})^2} = \sum_n P(n)(n-Np)^2 = (2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(n-Np)^2/2Npq}\,(n-Np)^2\, dn$$

$$= (2\pi Npq)^{-1/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2/2Npq} y^2\, dy$$

Utilizando (M. 26), esta integral da

$$\overline{(\Delta n)^2} = Npq \qquad (15)$$

La desviación standard de $n$ es entonces [2]

$$\underline{\Delta} n = \sqrt{Npq} \qquad (16)$$

La distribución gaussiana (13) puede expresarse así únicamente en función de los dos parámetros $\bar{n}$ y $\underline{\Delta} n$ de (14) y (16)

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\underline{\Delta} n}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{n-\bar{n}}{\underline{\Delta} n}\right)^2\right] \qquad (17)$$

[2] Obsérvese que las expresiones (14) y (15) están de acuerdo con los resultados (2.66) y (2.67), deducidos en el texto bajo las condiciones más generales de valor arbitrario de $N$.

Introduciendo la variable

$z \equiv \frac{n - \bar{n}}{\Delta n}$ por cuanto $n = \bar{n} + (\Delta n)\, z$

La ecuación (17) puede expresarse también de modo más compacto, como

$$P(n)\,\Delta n = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-(1/2)z^2}$$

Obsérvese que la distribución de Gauss es simétrica alrededor de su valor medio, es decir $P(n)$ tiene el mismo valor para $+ z$ y para $- z$.

## *A.2 Distribución de Poisson*

Consideremos nuevamente la distribución binómica deducida en (2.14),

$$P(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n} \tag{18}$$

En la sección anterior vimos que, cuando $N \gg 1$, la expresión (18) puede aproximarse mediante una distribución de Gauss válida en el dominio completo en el que la probabilidad $P(n)$ es de magnitud apreciable (es decir, en donde no se está demasiado alejado de la zona del máximo). Examinaremos ahora otra aproximación válida en un dominio diferente. Esta aproximación es muy interesante cuando la probabilidad $p$ es suficientemente pequeña de modo que

$$p \ll 1 \tag{19}$$

y cuando el número $n$ de interés es también suficientemente pequeño, de forma que

$$n \ll N \tag{20}$$

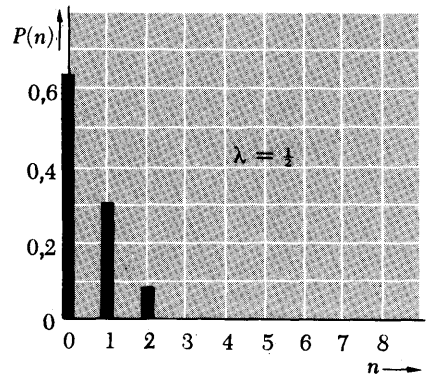
En contraste con el caso que vimos al estudiar la aproximación de Gauss, el número $n$ puede ser ahora todo lo pequeño que queramos.

Examinemos a continuación las aproximaciones que han sido hechas posible por las condiciones (19) y (20). Observemos primero que

$$\frac{N!}{(N-n)!} = N(N-1)(N-2)\cdots(N-n+1)$$

Como $n \ll N$, cada uno de los $n$ factores del segundo miembro es esencialmente igual a $N$. Entonces se obtiene el resultado aproximado

$$\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n \tag{21}$$



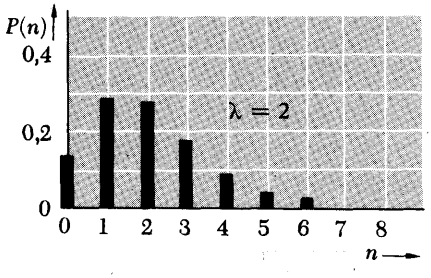




***Fig. A.2*** Distribución de Poisson $P(n)$ dada por la fórmula (23) en función de $n$. Los dos casos indicados corresponden a un valor medio $\bar{n} = \lambda$ para $\lambda = 1/2$ y $\lambda = 2$.

Veamos ahora el factor siguiente

$$y \equiv (1 - p)^{N-n}$$

o, lo que es equivalente, su logaritmo

$$\ln y = (N - n) \ln (1 - p)$$

Como $n \ll N$, podemos poner $N - n \approx N$. Además, la condición $p \ll 1$ nos permite aproximar el logaritmo por el primer término del desarrollo de Taylor, es decir, hacer $\ln (1 - p) \approx -p$

$$\ln y \simeq -Np$$

o bien

$$y \equiv (1 - p)^{N-n} \simeq e^{-Np}. \tag{22}$$

Utilizando las aproximaciones (21) y (22) en la expresión (18) se obtiene

$$P(n) = \frac{N^n}{n!} p^n e^{-Np}$$

o bien

$$\boxed{P(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}} \tag{23}$$

en donde

$$\lambda \equiv Np. \tag{24}$$

En función de esta definición de $\lambda$, la condición (19) es equivalente a

$$\lambda \ll N. \tag{25}$$

El resultado (23) se denomina *distribución de Poisson*. Obsérvese que el factor $n!$ en el denominador hace que $P(n)$ disminuya muy rápidamente cuando $n$ se hace suficientemente grande. Realmente, cuando $\lambda < 1$, $\lambda^n$ es por sí mismo una función decreciente de $n$, de modo que $P(n)$ disminuye monótonamente en función de $n$. Cuando $\lambda > 1$, $\lambda^n$ es una función creciente de $n$, de modo que el factor $\lambda^n/n!$, y, por tanto, también $P(n)$, tiende a presentar un máximo cerca de $n \simeq \lambda$ antes de disminuir para valores mayores de $n$[3]. En cualquier caso, cuando $n \gg \lambda$, la probabilidad $P(n)$ se hace despreciablemente pequeña. En la región entera cuando $n \lesssim \lambda$, de modo que $P(n)$ no es despreciable, la condición (25) implica que $n \lesssim \lambda \ll N$. El requisito (20) utilizado en la deducción

[3] Cuando $N$ es grande y $\lambda \gg 1$, la distribución de Poisson (23) se reduce a una distribución de Gauss para valores de $n$ no demasiado alejados de $\lambda$.

de la distribución de Poisson se satisface, pues, automáticamente, siempre que la probabilidad $P(n)$ sea de valor apreciable.

El parámetro $\lambda$ definido en (24) es, en virtud de (2.66), igual al valor medio $\bar{n}$ de $n$. Así pues,

$$\lambda = \bar{n} \tag{26}$$

Obsérvese incidentalmente que, para un valor determinado de $\lambda$ o $\bar{n}$, la condición (25) o (20), que exige que $p \ll 1$, se cumple cada vez mejor cuando $N \to \infty$. La distribución de Poisson resulta ser así siempre aplicable en este límite.

**Verificación explícita de que $\lambda = \bar{n}$**

El resultado (26) se obtiene también directamente a partir de la distribución de Poisson (23). Utilizando la definición de valor medio tenemos

$$\bar{n} \equiv \sum_{n=0}^{N} P(n)n = e^{-\lambda} \sum_{n=0}^{N} \frac{\lambda^n}{n!} n$$

No se introduce ningún error apreciable si se extiende esta suma al infinito, puesto que $P(n)$ se hace despreciablemente pequeño cuando $n$ es grande. Observando que el término con $n = 0$ se anula, obtenemos haciendo $k = n - 1$

$$\bar{n} = e^{-\lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{(n-1)!} = e^{-\lambda} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^{k+1}}{k!}$$

$$= e^{-\lambda} \lambda \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\lambda^k}{k!} = e^{-\lambda} \lambda e^{\lambda}$$

puesto que la última suma es simplemente el desarrollo en serie de la función exponencial. Por tanto,

$$\bar{n} = \lambda \tag{27}$$

## *A.3 Valores de las fluctuaciones de energía*

Consideremos dos sistemas macroscópicos $A$ y $A'$ en interacción térmica entre sí. Utilizaremos la notación de la Sección 4.1 y examinaremos con más detalle la probabilidad $P(E)$ de que $A$ tenga una energía comprendida entre $E$ y $E + \delta E$. En particular deseamos investigar el comportamiento de $P(E)$ próximo al valor de la energía $E = \tilde{E}$, donde tiene su valor máximo.

Con este objeto examinemos el logaritmo de $P(E)$ de variación lenta, dado por (4.6),

$$\ln P(E) = \ln C + \ln \Omega(E) + \ln \Omega'(E') \tag{28}$$

y desarrollemos en serie de Taylor alrededor del valor $\tilde{E}$. Introduciendo la diferencia de energías

$$\epsilon \equiv E - \tilde{E} \tag{29}$$

la serie de Taylor para el $\ln \Omega(E)$ se reduce a

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right] \epsilon + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2}\right] \epsilon^2 \tag{30}$$

Los corchetes indican que todas las derivadas se calculan para $E = \tilde{E}$. Se han despreciado los términos en que intervienen potencias de $\epsilon$ mayores que $\epsilon^2$. Utilizando las abreviaturas

$$\beta \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right] \tag{31}$$

y

$$\gamma \equiv -\left[\frac{\partial^2 \ln \Omega}{\partial E^2}\right] = -\left[\frac{\partial \beta}{\partial E}\right] \tag{32}$$

la ecuación (30) puede escribirse en la forma simple

$$\ln \Omega(E) = \ln \Omega(\tilde{E}) + \beta\epsilon - \tfrac{1}{2}\gamma\epsilon^2 \tag{33}$$

Se ha introducido el signo menos en la definición (32) por conveniencia ya que así el parámetro $\gamma$ resulta ser positivo [de acuerdo con (4.32)].

Fácilmente podemos escribir una serie de Taylor análoga para $\ln \Omega'(E')$, siendo $\tilde{E}' = E^* - \tilde{E}$. Desarrollando alrededor del valor $E' \equiv E^* - E$ se tiene

$$E' - \tilde{E}' = -(E - \tilde{E}) = -\epsilon$$

De donde obtenemos, de modo similar a (30),

$$\ln \Omega'(E') = \ln \Omega'(\tilde{E}') + \beta'(-\epsilon) - \tfrac{1}{2}\gamma'(-\epsilon)^2 \tag{34}$$

en donde

$$\beta' \equiv \left[\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial E'}\right]$$

y

$$\gamma' \equiv -\left[\frac{\partial^2 \ln \Omega'}{\partial E'^2}\right] = -\left[\frac{\partial \beta'}{\partial E'}\right]$$

se definen análogamente a (31) y (32) en función de las derivadas calculadas para $E' = \tilde{E}'$. Sumando (33) y (34) se obtiene

$$\ln \{\Omega(E)\Omega'(E')\} = \ln \{\Omega(\tilde{E})\Omega'(\tilde{E}')\} + (\beta - \beta')\epsilon - \tfrac{1}{2}(\gamma + \gamma')\epsilon^2 \tag{35}$$

Para el valor $E = \tilde{E}$, en el que $P(E) = C\,\Omega(E)\,\Omega'(E')$ es máximo, resulta de (4.8) que $\beta = \beta'$; por tanto, se anula el término lineal en $\epsilon$, como debería ocurrir. Así pues, (28) puede escribirse en la forma

$$\ln P(E) = \ln P(\tilde{E}) - \tfrac{1}{2}\gamma_0\epsilon^2$$

o bien

$$\boxed{P(E) = P(\tilde{E})e^{-(1/2)\gamma_0(E-\tilde{E})^2}} \tag{36}$$

en donde [4]

$$\gamma_0 \equiv \gamma + \gamma' \tag{37}$$

[4] Obsérvese que nuestros razonamientos han sido muy semejantes a los utilizados en el Apéndice A.1 y que (36) es ciertamente una distribución de Gauss.

El resultado (36) demuestra que el valor de $\gamma_0$ debe ser positivo para garantizar que la probabilidad $P(E)$ tenga un máximo (en lugar de un mínimo) para $E = \bar{E}$. Ciertamente, muestra explícitamente que $P(E)$ se hace despreciablemente pequeño comparado con su valor máximo cuando $\frac{1}{2}\gamma_0(E - \bar{E})^2 \gg 1$, es decir, cuando $|E - \bar{E}| \gg \gamma_0^{-1/2}$. En otras palabras, es muy improbable que la energía de $A$ esté contenida muy lejos del intervalo $\bar{E} \pm \Delta E$ siendo [5]

$$\Delta E = \gamma_0^{-1/2}. \tag{38}$$

Puede estimarse fácilmente el orden de magnitud de $\Delta E$ utilizando la definición (32) de $\gamma$ y la expresión aproximada (3.38) para $\Omega(E)$. Por tanto, podemos escribir para cualquier sistema ordinario con una energía del estado fundamental $E_0$.

$$\ln \Omega \sim f(E - E_0) + \text{constante}$$

De aquí obtenemos, teniendo en cuenta las definiciones (31) y (32), calculadas para $E = \bar{E} = \bar{E}$,

$$\beta = \left[\frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}\right] \sim \frac{f}{\bar{E} - E_0}$$

y

$$\gamma = -\left[\frac{\partial \beta}{\partial E}\right] \sim \frac{f}{(\bar{E} - E_0)^2} \sim \frac{\beta^2}{f} \tag{39}$$

La última relación muestra explícitamente que $\gamma$ es positivo. Muestra también que, para el valor dado de $\beta$, en que los sistemas están en equilibrio entre sí, el sistema más pequeño (es decir, el que tiene un número menor de grados de libertad) tiene el mayor valor de $\gamma$. En (37) el valor de $\gamma_0$ está, pues, determinado preferentemente por el *menor* de los dos sistemas. Supóngase, por ejemplo que $A$ es mucho menor que $A'$, de modo que $\gamma \gg \gamma'$ y $\gamma_0 \approx \gamma$. Se deduce entonces a partir de (38) y (39) que

$$\Delta E \sim \frac{\bar{E} - E_0}{\sqrt{f}} \tag{40}$$

Como $f$ es un número muy grande en el caso de un sistema macroscópico, la ecuación (40) demuestra que el valor *relativo*

[5] Como (36) depende únicamente del valor absoluto $|E - \bar{E}|$ y es, pues, simétrica respecto al valor $E$, el valor medio de la energía debe ser igual a $\bar{E}$, es decir, $\bar{E} = \bar{E}$. Este resultado coincide simplemente con el obtenido en la ecuación (A.17) para la distribución de Gauss. Análogamente, resulta de (A.17) que $\Delta E$ en (38) es igual a la desviación standard de la energía $E$.

$\Delta E/(\overline{E} - E_0)$ de las fluctuaciones de energía es muy pequeño. Este resultado se estudió con más detalle en la Sección 4.1, en donde la ecuación (4.10) se basaba en la expresión (40).

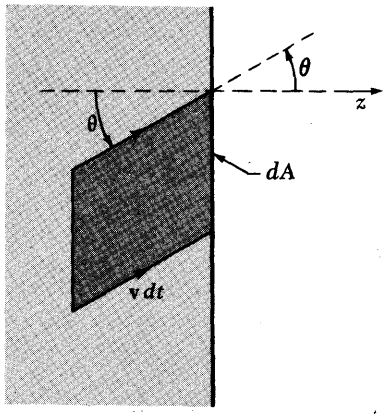



***Fig. A.3*** Moléculas con velocidades comprendidas entre v y v + $dv$ que chocan contra un elemento de área $dA$ de la pared. (Nótese que la altura del cilindro tiende a cero cuando $dt \to 0$.)

### *A.4 Impactos moleculares y presión de un gas*

Consideremos un gas diluido en equilibrio. El número de moléculas que chocan sobre un área pequeña $dA$ de la pared del recipiente puede entonces calcularse exactamente con facilidad. Escojamos el eje $z$ de modo que señale en el sentido de la normal de esta área con sentido hacia afuera como se ve en la Fig. A.3. Fijemos nuestra atención primeramente sobre aquellas moléculas situadas en la inmediata vecindad de la pared, que tienen una velocidad comprendida entre v y v + $dv$. Dichas moléculas recorren una distancia v $dt$ durante un tiempo infinitesimal $dt$. Por tanto, todas las moléculas que están dentro del cilindro infinitesimal de área de la sección recta $dA$ y de longitud v $dt$ chocan con la pared dentro del intervalo de tiempo $dt$; las moléculas que están fuera de este cilindro no chocan[6]: Si llamamos $\theta$ al ángulo comprendido entre v y la dirección $z$, el volumen de este cilindro es simplemente

$$dA\, v\, dt \cos\theta = dA\, v_z\, dt$$

siendo $v_z \equiv v \cos\theta$ la componente $z$ de la velocidad v. El número medio de moléculas que tienen una velocidad comprendida entre v y v + $dv$ y que están contenidas en este cilindro es, pues,

$$[f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}]\,[dA\, v_z\, dt]. \tag{41}$$

en donde $f(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}$ es el número medio de moléculas, por unidad de volumen, con una velocidad comprendida entre v y v + $dv$. Como (41) da el número de moléculas que chocan con el área $dA$ en el tiempo $dt$,

$$\mathcal{F}(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} \equiv \text{número medio de moléculas con velocidad comprendida entre v y v + } d\mathbf{v} \text{ que inciden en la } \textit{unidad} \text{ de área en la } \textit{unidad} \text{ de tiempo} \tag{42}$$

[6] Como la longitud $v\, dt$ del cilindro puede considerarse arbitrariamente pequeña, únicamente intervienen en este razonamiento las moléculas situadas en la inmediata proximidad de la pared. Por tanto, $v\, dt$ puede hacerse mucho menor que el recorrido libre medio, de modo que puede prescindirse de los choques entre moléculas; es decir, cualquier molécula situada en el cilindro y moviéndose hacia la pared chocará ciertamente en la pared sin haber sido desviada por un choque previo.

se obtiene simplemente dividiendo (41) por el área $dA$ y el tiempo $dt$. Así pues,

$$\boxed{\mathcal{F}(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v} = f(\mathbf{v}) v_z\, d^3\mathbf{v}} \tag{43}$$

$f(\mathbf{v})$ viene dado en este caso por la distribución de Maxwell (6.21).

El número medio *total* $\mathcal{F}_0$ de moléculas que chocan sobre la unidad de área de la pared en la unidad de tiempo puede obtenerse entonces sumando (es decir, integrando) (42) respecto a todas las velocidades posibles de aquellas moléculas que chocan sobre la pared, es decir, sumando respecto a todas las velocidades para las que $v_z$ es positiva, de modo que las moléculas se mueven *hacia* la pared y, por tanto, chocan contra ella. Así pues[7]

$$\mathcal{F}_0 = \int_{v_z>0} f(\mathbf{v}) v_z\, d^3\mathbf{v} \tag{44}$$

El resultado (43) nos permite también calcular rápidamente la fuerza media por unidad de área (o presión) ejercida por las moléculas del gas. El razonamiento es simplemente una versión exacta del dado en la Sección 1.6. Una molécula de velocidad $\mathbf{v}$ tiene una componente $z$ de la cantidad de movimiento igual a $mv_z$. Por ello, la componente $z$ media de la cantidad de movimiento comunicada por unidad de tiempo a la unidad de área por todas las moléculas que se mueven hacia la pared se obtendrá multiplicando el número medio $\mathcal{F}(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}$ de moléculas de (42), por $mv_z$ y sumando respecto a todas las moléculas que se mueven hacia la pared; es decir, esta cantidad media de movimiento viene dada por

$$\int_{v_z>0} \mathcal{F}(\mathbf{v})\, d^3\mathbf{v}\, (mv_z) = m \int_{v_z>0} f(\mathbf{v}) v_z^2\, d^3\mathbf{v} \tag{45}$$

Como no existe en el gas en equilibrio ninguna dirección preferente, la componente $z$ media de la cantidad de movimiento de las moléculas reflejadas por la pared debe ser igual y opuesta a la componente $z$ media de la cantidad de movimiento (45) de las moléculas que inciden sobre la pared. La componente $z$ media *neta* de la cantidad de movimiento que inciden sobre la pared por unidad de tiempo, es simplemente el doble del resultado (45); es decir, de acuerdo con la segunda ley de Newton, la fuerza media por

[7] Integrando respecto a todos los ángulos (44) puede escribirse en la forma $\mathcal{F}_0 = 1/4\, n\bar{v}$, siendo $n$ el número medio de moléculas por unidad de volumen y $\bar{v}$ su velocidad media.

unidad de área (o presión) sobre la pared viene dada por

$$\bar{p} = 2m\int_{v_z>0} f(\mathbf{v})v_z^2\, d^3\mathbf{v} \tag{46}$$

Pero $f(\mathbf{v})$ depende únicamente de $|\mathbf{v}|$, de modo que el integrando tiene el mismo valor para $+v_z$ y para $-v_z$ Por ello, la integral es precisamente la mitad de lo que sería en el caso de que se extendiese a *todos* los valores de $\mathbf{v}$ sin restricción. Así pues, podemos escribir

$$\bar{p} = m\int f(\mathbf{v})v_z^2\, d^3\mathbf{v} = mn\,\overline{v_z^2} \tag{47}$$

en donde $$\overline{v_z^2} = \frac{1}{n}\int f(v)v_z^2\, d^3\mathbf{v}$$

es, por definición, el valor medio de $\overline{v_z^2}$. Sin embargo, por simetría

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

de modo que $$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_z^2}$$

De aquí que (47) se reduce a

$$\boxed{\bar{p} = \tfrac{1}{3}nm\overline{v^2} = \tfrac{2}{3}n\overline{\epsilon^{(k)}}} \tag{48}$$

siendo $\overline{\epsilon^{(k)}} = 1/2\ m\overline{v^2}$ la energía cinética media de una molécula. La relación (48) difiere del resultado (1.19) de nuestro cálculo *inicial* aproximado, simplemente porque contiene a $\overline{v^2}$ en lugar de $\bar{v}^2$. Como $\overline{\epsilon^{(k)}} = 3/2\ kT$, según el teorema de equipartición, (48) da

$$\bar{p} = nkT \tag{49}$$

que es la familiar ecuación de estado de un gas ideal.

# Notas matemáticas


*M.1 La notación de suma* 380

*M.2 Suma de una progresión o serie geométrica* 380

*M.3 Derivada de ln n! para valores grandes de n* 381

*M.4 Valor de ln n! para valores grandes de n* 382

*M.5 La desigualdad* $\ln x \leq x - 1$ 383

*M.6 Cálculo de la integral* $\int_{-\infty}^{\infty} e^{x^2} dx$ 383

*M.7 Cálculo de las integrales de la forma* $\int_0^{\infty} e^{-ax^2} x^n dx$ 384

*Problemas suplementarios* 388

## Notas matemáticas

### *M.1 La notación de suma*

Supóngase que $x$ designa una variable que puede adquirir los valores discretos $x_1, x_2, \ldots, x_m$. Entonces la suma

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_m \equiv \sum_{i=1}^{m} x_m \tag{1}$$

se abrevia de modo conveniente por la notación expresada a la derecha del signo de identidad. Obsérvese que el símbolo $i$ usado como índice es totalmente arbitrario. Se puede igualmente bien utilizar un símbolo diferente, como el $k$, y escribir la definición (1) en la forma

$$\sum_{i=1}^{m} x_i = \sum_{k=1}^{m} x_k$$

Las dobles sumas se manejan fácilmente con esta notación. Por ejemplo, supongamos que $y$ es una variable que adquiere los valores discretos, $y_1, y_2, \ldots, y_n$. Entonces la suma del producto $x_i y_j$ extendida a todos los valores posibles de $x$ e $y$ viene dada por

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} x_i y_j &= x_1(y_1 + y_2 + \cdots + y_n) \\ &\quad + x_2(y_1 + y_2 + \cdots + y_n) \\ &\quad + \cdots \\ &\quad + x_m(y_1 + y_2 + \cdots + y_n) \\ &= (x_1 + x_2 + \cdots + x_m)(y_1 + y_2 + \cdots + y_n)\end{aligned}$$

o bien

$$\boxed{\sum_{i=1}^{m}\sum_{j=1}^{n} x_i y_j = \left(\sum_{i=1}^{m} x_i\right)\left(\sum_{j=1}^{n} y_j\right)} \tag{2}$$

### *M.2 Suma de una progresión o serie geométrica*

Consideremos la suma

$$S_n \equiv a + af + af^2 + \cdots + af^n \tag{3}$$

Aquí el segundo miembro es una *serie geométrica* en la que cada término se obtiene a partir del precedente multiplicándolo por $f$. Este factor $f$ puede ser real o complejo. Para calcular la suma (3)

multipliquemos ambos miembros por $f$, para obtener

$$fS_n = af + af^2 + \cdots + af^n + af^{n+1} \tag{4}$$

Restando (4) de (3) se obtiene

$$(1 - f)S_n = a - af^{n+1}$$

o sea

$$\boxed{S_n = a\frac{1 - f^{n+1}}{1 - f}} \tag{5}$$

Si $|f| < 1$ y la serie geométrica (3) es infinita de modo que $n \to \infty$, la serie converge. Ciertamente, en este caso $f^{n+1} \to 0$, de modo que (3) para $n \to \infty$ se convierte en

$$\boxed{S_\infty = \frac{a}{1 - f}} \tag{6}$$

### *M.3 Derivada de ln* n! *para valores grandes de* n

Consideremos el $\ln n!$ para el caso en que $n$ es un número entero grande cualquiera. Como $\ln n!$ varía únicamente en una pequeña fracción cuando $n$ varía en un entero pequeño, esta expresión puede considerarse como una función casi continua de $n$. Aumentando $n$ en una unidad, se obtiene

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{\ln (n + 1)! - \ln n!}{1} = \ln\left[\frac{(n + 1)!}{n!}\right] = \ln (n + 1)$$

Como $n \gg 1$, $n + 1 \approx n$. Por tanto, se obtiene el resultado general:

si $n \gg 1$

$$\boxed{\frac{d \ln n!}{dn} \approx \ln n} \tag{7}$$

**Nota**

Con más generalidad, puede definirse la derivada del $\ln n!$ en función de cualquier incremento entero pequeño $m$ por la relación

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \frac{\ln (n + m)! - \ln n!}{m}$$

De aquí que $\dfrac{d \ln n!}{dn} = \dfrac{1}{m} \ln\left[\dfrac{(n + m)!}{n!}\right] = \dfrac{1}{m} \ln [(n + m)(n + m - 1) \cdots (n + 1)]$

Como $m \ll n$, obtenemos

$$\frac{d \ln n!}{dn} \approx \frac{1}{m} \ln [n^m] = \ln n$$

que está de acuerdo con (7).

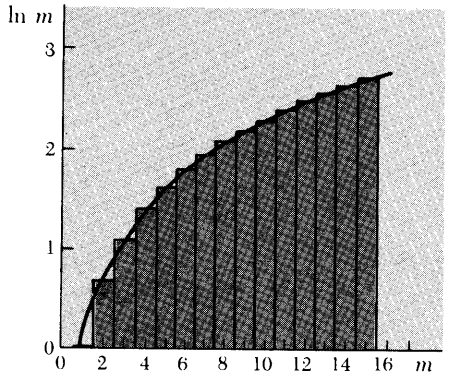



***Fig. M.1*** Variación del $\ln m$ en función de $m$.

### *M.4 Valor de ln* n! *para valores grandes de* n

Como el cálculo de $n!$ resulta muy laborioso cuando $n$ es grande, es interesante hallar un valor aproximado sencillo para el cálculo de $n!$ en este caso. Por definición

$$n! = 1 \times 2 \times 3 \times \cdots \times (n-1) \times n$$

De aquí que $$\ln n! = \ln 1 + \ln 2 + \cdots + \ln n = \sum_{m=1}^{n} \ln m \qquad (8)$$

Si $n$ es grande, todos los términos de la suma (8) (excepto los primeros, que son también los más pequeños) corresponden a valores de $m$ lo suficientemente grandes para que $\ln m$ varíe sólo ligeramente cuando $m$ aumenta en una unidad. La suma (8) (dada por el área contenida bajo los rectángulos de la Fig. M.1) es con un error pequeño aproximadamente igual a una integral (dada por el área bajo la curva continua de la Fig. M.1). Con esta aproximación, (8) se reduce a

$$\ln n! \approx \int_1^n \ln x \, dx = \Big[ x \ln x - x \Big]_1^n \qquad (9)$$

De aquí que

si $n \gg 1$, $$\boxed{\ln n! \approx n \ln n - n} \qquad (10)$$

puesto que la contribución del límite inferior en (9) es entonces despreciable.

Una aproximación mejor, que es aceptable, hasta el uno por ciento del error en $n!$ cuando $n$ es del orden de 10, viene dada por la *fórmula de Stirling*

$$\ln n! = n \ln n - n + \tfrac{1}{2} \ln (2\pi n) \qquad (11)$$

Cuando $n$ es muy grande, $n \gg \ln n$, de modo que la fórmula de Stirling se reduce a la forma más sencilla (10).

Obsérvese que (10) implica el resultado

$$\frac{d \ln n!}{dn} = \ln n + n\left(\frac{1}{n}\right) - 1 = \ln n$$

que está de acuerdo con (7).

### *M.5 La desigualdad ln* $x \leq x - 1$

Deseamos comparar el $\ln x$ con $x$ para valores positivos de $x$. Consideremos la función diferencia

$$f(x) \equiv x - \ln x \tag{12}$$

$$\left.\begin{array}{ll} \text{cuando } x \to 0, & \ln x \to -\infty; \quad \text{por lo tanto } f(x) \to \infty. \\ \text{cuando } x \to \infty, & \ln x \ll x; \quad \text{por lo tanto } f(x) \to \infty. \end{array}\right\} \tag{13}$$

Para analizar el comportamiento de $f(x)$ entre estos límites, obsérvese que

$$\frac{df}{dx} = 1 - \frac{1}{x} = 0 \quad \text{para } x = 1 \tag{14}$$

Como $f(x)$ es una función de $x$ que satisface (13) y posee un solo extremal para $x = 1$, resulta que $f(x)$ debe tener el aspecto indicado en la Fig. M.2, con un máximo para $x = 1$. Por consiguiente

$$f(x) \geq f(1) \qquad (\text{signo} = \text{si } x = 1)$$

o según (12)

$$x - \ln x \geq 1$$

Así pues, $$\ln x \leq x - 1 \qquad (\text{signo} = \text{si } x = 1) \tag{15}$$

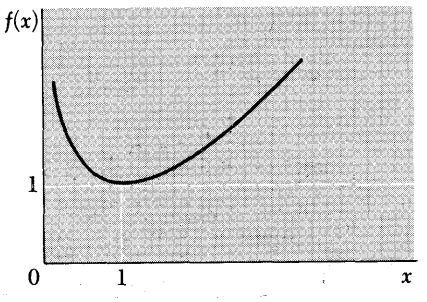



***Fig.M.2*** La expresión $f(x) \equiv x - \ln x$ en función de $x$.

### *M.6 Cálculo de la integral* $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx$

La integral *indefinida* $\int e^{-x^2}\,dx$ no puede calcularse en forma de funciones elementales. Llamemos $I$ a la integral *definida* que queremos conocer

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx \tag{16}$$

Esta integral puede calcularse haciendo uso de las propiedades de la función exponencial. Así pues, podíamos haber escrito (16) igualmente bien en función de una variable de integración diferente, es decir,

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy \tag{17}$$

Multiplicando (16) y (17) se obtiene

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx \int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2}\,dy$$

$$= \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}e^{-y^2}\,dx\,dy$$

o bien

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-(x^2+y^2)}\,dx\,dy \tag{18}$$

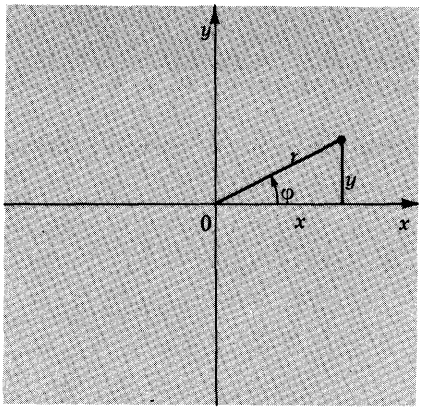



***Fig.M.3*** Coordenadas polares $r$ y $\varphi$ utilizadas para calcular la integral (18).

Esta integral doble se extiende, pues, en todo el plano $xy$. Expresemos la integración en este plano en función de las coordenadas polares $r$ y $\varphi$. Se tiene entonces simplemente $x^2 + y^2 = r^2$ y el elemento de área en estas coordenadas viene dada por $(r\,dr\,d\varphi)$. Para cubrir el plano completo, las variables $\varphi$ y $r$ deben extenderse a los valores $0 < \varphi < 2\pi$ y $0 < r < \infty$. Entonces (18) se reduce a

$$I^2 = \int_0^\infty\int_0^{2\pi} e^{-r^2}r\,dr\,d\varphi = 2\pi\int_0^\infty e^{-r^2}r\,dr \tag{19}$$

puesto que la integración respecto a $\varphi$ es inmediata. Pero el factor $r$ en el integrando hace que el cálculo de esta última integral sea inmediato. Así pues,

$$I^2 = 2\pi\int_0^\infty (-\tfrac{1}{2})\,d(e^{-r^2}) = -\pi\Big[e^{-r^2}\Big]_0^\infty = -\pi(0-1) = \pi$$

o bien

$$I = \sqrt{\pi}$$

Por tanto

$$\boxed{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx = \sqrt{\pi}} \tag{20}$$

Como $e^{-x^2}$ adquiere el mismo valor para $x$ y $-x$ resulta que

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2}\,dx = 2\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx$$

Luego

$$\int_0^\infty e^{-x^2}\,dx = \tfrac{1}{2}\sqrt{\pi} \tag{21}$$

## *M.7 Cálculo de las integrales de la forma* $\int_0^\infty e^{-\alpha x^2}x^n\,dx$

Llamemos $I_n$ a la integral de interés:

$$I_n \equiv \int_0^\infty e^{-\alpha x^2}x^n\,dx \tag{22}$$

Haciendo $x = \alpha^{-1/2} y$, la integral para $n = 0$ toma el valor

$$I_0 = \alpha^{-1/2} \int_0^\infty e^{-y^2}\, dy = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-1/2} \tag{23}$$

en donde hemos utilizado el resultado (21). Análogamente,

$$I_1 = \alpha^{-1} \int_0^\infty e^{-y^2} y\, dy = \alpha^{-1} \Big[ -\tfrac{1}{2} e^{-y^2} \Big]_0^\infty = \tfrac{1}{2} \alpha^{-1} \tag{24}$$

Todas las demás integrales en las que $n$ sea un entero cualquiera, de modo que $n \geqslant 2$ pueden calcularse en función de $I_0$ o $I_1$ por sucesivas integraciones por partes. Realmente,

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^n\, dx &= -\frac{1}{2\alpha} \int_0^\infty d(e^{-\alpha x^2}) x^{n-1} \\ &= -\frac{1}{2\alpha} \Big[ e^{-\alpha x^2} x^{n-1} \Big]_0^\infty + \frac{n-1}{2\alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} x^{n-2}\, dx \end{aligned}$$

Como el término del integrando se anula en ambos límites, se obtiene así

$$\boxed{I_n = \left( \frac{n-1}{2\alpha} \right) I_{n-2}} \tag{25}$$

Por ejemplo,

$$I_2 = \frac{I_0}{2\alpha} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^{-3/2} \tag{26}$$

# Problemas suplementarios

## *Problemas suplementarios*

**P.1 Aplicación sencilla de la aproximación de Gauss**

Se lanza una moneda 400 veces. Hallar la probabilidad de obtener 215 caras.

**P.2 Densidad de probabilidad de Gauss**

Considerar un sistema ideal de $N$ spines $\frac{1}{2}$, en el que cada uno de ellos tiene un momento magnético $\mu_0$ que señala hacia arriba o hacia abajo con probabilidades $p$ y $q$, respectivamente. Utilizando la relación (2.74) y la aproximación gaussiana, válida para valores grandes de $N$, escribir la aproximación gaussiana para la probabilidad $\mathcal{P}(M)\,dM$ de que el momento magnético total del sistema tenga un valor comprendido entre $M$ y $M + dM$.

**P.3 Exactitud de la aproximación gaussiana**

Para examinar la validez de la aproximación de Gauss (A.13), calcular la expresión (A.7) hasta los términos en que aparece $y^3$.

*a*) Demostrar que (A.9) puede escribirse en la forma

$$\tilde{P}(n) = \tilde{P}e^{-(1/2)z^2}\exp\left[-\frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}}z^3\right] \tag{i}$$

en donde

$$z = \frac{y}{\sqrt{Npq}} \equiv \frac{n-Np}{\sqrt{Npq}} \tag{ii}$$

*b*) El primer factor exponencial hace despreciablemente pequeña la probabilidad $P$ cuando $|z| \gg 1$. En consecuencia, $P$ tiene un valor apreciable sólo cuando $|z| < 1$ y en esta zona el argumento de la segunda exponencial de (1) es mucho menor que la unidad si $\sqrt{Npq} \gg 1$. Por ello, esta exponencial puede desarrollarse en serie de potencias. Por consiguiente, demostrar que $P$ puede escribirse en la forma

$$P(n) = \frac{1}{\sqrt{2\pi Npq}}e^{-(1/2)z^2}\left[1-\frac{p-q}{6(Npq)^{1/2}}z^3+\cdots\right] \tag{iii}$$

*c*) Demostrar que el error relativo cometido al utilizar la aproximación sencilla de Gauss es únicamente del orden en $(Npq)^{-1/2}$ que resulta ser despreciable en tanto $N$ sea lo bastante grande para que $Npq \gg 1$. Demostrar además que en el caso simétrico en que $p = q$, el término de corrección en (3) se anula y el error relativo es únicamente del orden de $(Npq)^{-1}$.

**P.4 Propiedades de la distribución de Poisson**

Considerar la distribución de Poisson (A.23).

*a*) Comprobar que esta distribución está normalizada adecuadamente en el sentido de que $\sum_n P(n) = 1$.

*b*) Calcular la dispersión de $n$ y demostrar que es igual a $\lambda$.

**P.5 Frecuencia de las erratas de imprenta**

Suponer que los errores tipográficos cometidos por un tipógrafo se presentan completamente al azar. Suponer que un libro de 600 páginas

contiene 600 de estos errores. Utilizar la distribución de Poisson para calcular la probabilidad:

*a*) De que una página no contenga ninguna errata.

*b*) De que una página contenga por lo menos tres erratas.

**P.6 Desintegración radiactiva**

Consideremos las partículas alfa emitidas por una fuente radiactiva durante cierto intervalo de tiempo $t$. Podemos imaginar subdividido este intervalo de tiempo en muchos intervalos pequeños de valor $\Delta t$. Como las partículas alfa se emiten en tiempo al azar, la probabilidad de que se verifique una desintegración radiactiva durante un intervalo $\Delta t$ es completamente independiente de las desintegraciones que se producen en otros tiempos. Además, se puede imaginar a $\Delta t$ tan pequeño que la probabilidad de que se presente más de una desintegración durante un tiempo $\Delta t$ sea despreciable. Esto significa que existe cierta probabilidad $p$ de que se produzca una desintegración durante un tiempo $\Delta t$ (con $p \ll 1$, puesto que $\Delta t$ se escogió suficientemente pequeño) y una probabilidad $(1 - p)$ de que no ocurra ninguna desintegración en dicho intervalo. Cada intervalo de tiempo $\Delta t$ puede considerarse entonces como una jugada independiente, existiendo un total de $N = (t/\Delta t)$ jugadas independientes durante un tiempo $t$.

*a*) Demostrar que la probabilidad $P(n)$ de que se presenten $n$ desintegraciones durante un tiempo $t$ viene dada por una distribución de Poisson.

*b*) Suponer que la intensidad de una fuente radiactiva es tal que el número medio de desintegraciones por minuto es 24. ¿Cuál es la probabilidad de obtener $n$ cuentas en un intervalo de tiempo de 10 segundos? Obtener valores numéricos aproximados para todos los valores enteros de $n$ desde 0 a 8.

**P.7 Choques moleculares en un gas**

Imaginemos el tiempo subdividido en muchos intervalos pequeños de duración $\Delta t$. Existe entonces una probabilidad muy pequeña $p$ de que una molécula en un gas sufra un choque durante uno de estos intervalos.

*a*) Aplicar la distribución de Poisson para demostrar que la probabilidad $P_N$ de que una molécula sobreviva durante $N$ intervalos consecutivos sin sufrir ningún choque viene dada simplemente por $P_N = e^{-Np}$.

*b*) Haciendo $p = w\,\Delta t$ (siendo $w$ la probabilidad de sufrir un choque por unidad de tiempo) y expresando $N$ en función del tiempo transcurrido $t$, demostrar que la probabilidad $P(t)$ de que una molécula sobreviva un tiempo $t$ sin sufrir un choque viene dada por $P(t) = e^{-wt}$. Comparar este resultado con el obtenido en el Prob. 8.12 mediante un razonamiento diferente.

**P.8 Fluctuaciones de espesor en una película delgada**

Mediante un filamento caliente se evapora un metal en el vacío. Los átomos metálicos resultantes inciden sobre una placa de cuarzo situada a cierta distancia y forman sobre ella una película metálica delgada. Esta placa de cuarzo se mantiene a baja temperatura de modo que todos los átomos de metal incidentes se adhieren en el lugar del choque sin migración ulterior. Puede admitirse que todos los átomos metálicos tienen la

misma probabilidad de alcanzar un elemento de área cualquiera de la placa.

Si se considera un elemento de área del cuarzo de tamaño $b^2$ (siendo $b$ del orden del tamaño de un átomo metálico) demostrar que el número de átomos de metal apilados sobre esta área debe distribuirse aproximadamente de acuerdo con la distribución de Poisson. Suponer que se evapora bastante metal para formar una película de espesor medio correspondiente a 6 capas atómicas. ¿Qué fracción del área del cuarzo no se verá cubierta por ningún átomo? ¿Qué fracciones resultarán cubiertas por capas metálicas de un grueso de 3 átomos y 6 átomos, respectivamente?

**P.9 Exactitud de la distribución de Poisson**

Para examinar la validez de la distribución de Poisson, sigamos las aproximaciones hechas en la Sección A.2 hasta el orden siguiente.

*a*) Utilizando la expresión explícita para $N!/(N-n)!$ y desarrollando su logaritmo demostrar que

$$\frac{N}{(N-n)!} \approx N^n \exp\left[-\frac{n(n-1)}{2N}\right]$$

*b*) Desarrollando $\ln(1-p)$ hasta los términos en que aparece $p^2$, hallar una aproximación mejor para $(1-p)^{N-n}$.

*c*) A partir de aquí demostrar que la distribución binomial puede aproximarse por

$$P(n) \approx \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda} \exp\left[\frac{n-(n-\lambda)^2}{2N}\right]$$

*d*) Utilizar este resultado para demostrar que la distribución de Poisson es válida en tanto que $\lambda \ll N^{1/2}$ y $n \ll N^{1/2}$, siendo el error relativo cometido menor que, o del orden de $(\lambda^2 + n^2)/N$.

**P.10 Fluctuaciones de energía de sistemas en contacto térmico**

Consideremos dos sistemas macroscópicos $A$ y $A'$ en equilibrio térmico a la temperatura absoluta $T$. Llamemos $C$ y $C'$ a sus capacidades térmicas respectivas (cuando se mantienen constantes sus parámetros externos).

*a*) Utilizar los resultados (A.32) y (A.37) para demostrar que la desviación standard de la energía $E$ del sistema $A$ es igual a

$$\underline{\Delta}E = kT\left[\frac{CC'}{k(C+C')}\right]^{1/2}$$

*b*) ¿Cuánto vale $\underline{\Delta}E$ si $C' \gg C$?

*c*) Suponer que $A$ y $A'$ son gases ideales monoatómicos que contienen $N$ y $N'$ moléculas, respectivamente. Calcular el valor relativo de las fluctuaciones de energía, $\underline{\Delta}E/\bar{E}$ siendo $\bar{E}$ la energía media del sistema $A$.

*d*) Examinar la expresión de la parte *c*) en los casos límites en que $N' \gg N$ y $N' \ll N$. ¿Estarán de acuerdo estos resultados con los que podrían esperarse para $\underline{\Delta}E$ en el límite cuando $N' \to 0$?

# Símbolos matemáticos

| | |
|---|---|
| $=$ | es igual a |
| $\equiv$ | es (por definición) identicamente igual a |
| $\approx$ | es aproximadamente igual a |
| $\sim$ | es del orden de |
| $\propto$ | es proporcional a |
| $\neq$ | es distinto de |
| $\not\approx$ | no es aproximado a |
| $>$ | es mayor que |
| $\gg$ | es mucho mayor que |
| $\ggg$ | es muchísimo mayor que |
| $\geq$ | es mayor o igual que |
| $\gtrsim$ | es mayor o aproximadamente igual que |
| $<$ | es menor que |
| $\ll$ | es mucho menor que |
| $\lll$ | es muchísimo menor que |
| $\leq$ | menor o igual que |
| $\lesssim$ | es menor o aproximadamente iqual que |
| $\exp u$ | $e^u$ |
| $\ln u$ | logaritmo natural de $u$ (de base $e$) |

# Alfabeto griego

| | | |
|---|---|---|
| A | $\alpha$ | alfa |
| B | $\beta$ | beta |
| Γ | $\gamma$ | gamma |
| Δ | $\delta$, $\partial$ | delta |
| E | $\epsilon$ | epsilon |
| Z | $\zeta$ | zeta |
| H | $\eta$ | eta |
| Θ | $\theta$, $\vartheta$ | teta |
| I | $\iota$ | iota |
| K | $\kappa$, $\varkappa$ | kappa |
| Λ | $\lambda$ | lambda |
| M | $\mu$ | mu |
| N | $\nu$ | nu |
| Ξ | $\xi$ | xi |
| O | o | omicron |
| Π | $\pi$ | pi |
| P | $\rho$ | ro |
| Σ | $\sigma$ | sigma |
| T | $\tau$ | tau |
| Υ | $\upsilon$ | upsilon |
| Φ | $\phi$, $\varphi$ | fi |
| X | $\chi$ | ji |
| Ψ | $\psi$ | psi |
| Ω | $\omega$ | omega |

***Constantes físicas***

| *Magnitud* | *Valor* | *Error* |
|---|---|---|
| Carga elemental | $e = 4{,}80298 \times 10^{-10}$ ues | $\pm 7$ |
| | $= 1{,}60210 \times 10^{-19}$ coulomb | $\pm 2$ |
| Velocidad de la luz en el vacío | $c = 2{,}997925 \times 10^{10}$ cm $s^{-1}$ | $\pm 1$ |
| Constante de Planck | $h = 6{,}62559 \times 10^{-27}$ erg s | $\pm 16$ |
| $\hbar \equiv h/2\pi$ | $\hbar = 1{,}054494 \times 10^{-27}$ erg s | $\pm 25$ |
| Masa en reposo del electrón | $m_e = 9{,}10908 \times 10^{-28}$ g | $\pm 13$ |
| Masa en reposo del protón | $m_p = 1{,}67252 \times 10^{-24}$ g | $\pm 3$ |
| Magnetón de Bohr $e\hbar/2m_ec$ | $\mu_B = 9{,}2732 \times 10^{-21}$ erg $\text{gauss}^{-1}$ | $\pm 2$ |
| Magnetón nuclear, $e\hbar/2m_pc$ | $\mu_N = 5{,}05050 \times 10^{-24}$ erg $\text{gauss}^{-1}$ | $\pm 13$ |
| Número de Avogadro | $N_a = 6{,}02252 \times 10^{23}$ $\text{mol}^{-1}$ | $\pm 9$ |
| Constante de Boltzmann | $k = 1{,}38054 \times 10^{-16}$ erg $\text{grado}^{-1}$ | $\pm 6$ |
| Constante molar de los gases | $R = 8{,}31434 \times 10^{7}$ erg $\text{grado}^{-1}$ $\text{mol}^{-1}$ | $\pm 35$ |
| | $= 1{,}98717$ calorías $\text{grado}^{-1}$ $\text{mol}^{-1}$ | $\pm 8$ |

***Factores de conversión***

| *Magnitud* | *Valor* | *Error* |
|---|---|---|
| Punto triple del agua | $\equiv 273{,}16°\text{K}$ | por definición |
| Temperatura Celsius | $X°\text{C} \equiv (273{,}15 + X)°\text{K}$ | por definición |
| 1 atmósfera $\equiv$ 760 mm Hg | $\equiv 1{,}01325 \times 10^{6}$ dinas $\text{cm}^{-2}$ | por definición |
| 1 joule | $\equiv 10^{7}$ erg | por definición |
| 1 caloría temoquímica | $\equiv 4{,}184$ joule | por definición |
| 1 electrón volt (ev) | $= 1{,}60210 \times 10^{-12}$ erg | $\pm 2$ |
| 1 eV por partícula | $= 23{,}061$ kilocalorías/mol | $\pm 1$ |
| | $= 11604{,}9°\text{K}$ | $\pm 5$ |

REFERENCIA: Los valores son aquellos dados por E. R. Cohen y J. W. M. Du Mond, *Rev. Mod. Phys.* 37, 589-591 (Octubre 1965).
Cada error estimado es una desviación standard aplicada a los digitos finales de la columna anterior.
El mol está definido de acuerdo con la convención moderna en el que se asigna al $^{12}C$ el peso atómico 12.
Los « grados » se refieren a « grados Kelvin » (designados también por °K).

# Soluciones a los problemas

## Capítulo 1

**1.1** $\frac{1}{32}$, $\frac{5}{32}$, $\frac{10}{32}$, $\frac{10}{32}$, $\frac{5}{32}$, $\frac{1}{32}$.

**1.2** Irreversible.

**1.5** (*a*)La energía no varía; (*b*) $p_f/p_i = V_i/V_f$.

**1.6** $2{,}1 \times 10^{23}$ moléculas $s^{-1}$ $cm^{-2}$

**1.7** Aproximadam 45 días.

**1.8** $6 \times 10^{-10}$ s

**1.10** (*a*) $\bar{v}_1/\bar{v}_2 = (m_2/m_1)^{1/2}$.

**1.11** $\bar{p} = \frac{2}{3}(n_1 + n_2)\,\bar{\epsilon}$.

**1.12** (*c*) Presión $= \bar{p}_1 = \bar{p}_2$.

**1.13** (*c*) 2 atmósferas.

**1.14** (*a*) $3{,}4 \times 10^4$ cm/s; (*b*) $2{,}3 \times 10^{-8}$ cm;
(*c*) $(2{,}9 \times 10^4)x$ dinas/cm$^2$; (*d*) $2 \times 10^{-9}$ cm.

## Capítulo 2

**2.1** $5/54 \approx 0{,}092$.
**2.2** $63/256 \approx 0{,}25$.
**2.3** (*a*) $(5/6)^5 \approx 0{,}4$; (*b*) $1 - (5/6)^5 \approx 0{,}6$; (*c*) $\frac{1}{3}(5/6)^4 \approx 0{,}16$.
**2.4** (*c*) $(5/6)^N$; (*d*) $(5/6)^{N-1}(1/6)$.
**2.5** (*a*) $N![n!n'!]^{-1}p^n q^{n'}$.
**2.6** (*a*) $N![(\frac{1}{2}N)!]^{-2}(\frac{1}{2})^N$; (*b*) 0.
**2.7** (*b*) 0; (*c*) $(t/\tau)^{1/2}l$.
**2.9** (*a*) $\bar{\mu} = (2p - 1)\mu_0$, $\overline{\mu^2} = {\mu_0}^2$.
**2.12** (*a*) $1/\bar{c}$; (*b*) $(\overline{1/c})$.
**2.13** (*c*) $\overline{M} = 0$, $\overline{(\Delta M)^2} = 2Np{\mu_0}^2$.
**2.15** (*a*) $N(V/V_0)$; (*b*) $N^{-(1/2)}[(V_0/V) - 1]^{1/2}$.
**2.16** (*a*) $(t/\Delta t)pe$; (*b*) $(t/\Delta t)pe^2$; (*d*) $4 \times 10^{-12}$ amp.
**2.17** $(N^2v^2/R)p^2[1 + (1 - p)/Np]$.
**2.18** 0,82 cm.
**2.19** (*a*) 0; (*b*) $N^{1/2}l$.
**2.20** $(A^2 - x^2)^{-1/2}(dx/\pi)$ para $-A \leq x \leq A$; en otro caso.

## Capítulo 3

**3.1** (*a*) $P(-3\mu_0) = \frac{1}{7}$, $P(\mu_0) = \frac{6}{7}$, $P(M) = 0$ en otro caso (*b*) $(\frac{3}{7})\mu_0$; (*c*) igual que en (*a*) y (*b*).

**3.2** $\frac{1}{3}$.

**3.3** (*a*) $N![n!(N-n)!]^{-1}$; (*c*) $n'/n$.

**3.4** $(n'/n)^2$.

**3.5** (*a*) $N![n!(N-n)!]^{-1}$; (*b*) $(E_r - E_0)/2\mu_0 B$; (*d*) $(n'/n)^{\Delta n}$; (*e*) $\beta = \ln (n/n')/2\mu_0 B$.

**3.6** (*a*) $(\pi^2\hbar^2/2m)(n_x^2/L_x^2)(2/L_x)$; (*b*) $\bar{F} = \frac{2}{3}(\bar{E}/L)$.

**3.7** (*a*) $1{,}9 \times 10^{29}$; (*b*) $4{,}5 \times 10^{18}$.

**3.9** (*a*) $N![n!(N-n)!]^{-1}(\delta E/2\mu_0 B)$.

## Capítulo 4

**4.1** (*a*) No; (*b*) no.

**4.2** 0,025 electron volt.

**4.3** (*a*) 4 por ciento (*b*) $5 \times 10^{43}$.

**4.4** $1{,}1 \times 10^{-2}$.

**4.5** $1{,}5 \times 10^{-5}$.

**4.6** Potencia $\propto T^{-1}$.

**4.7** (*a*) $N_{3/2}/N_{1/2} \approx 0{,}5$; (*b*) $N_{3/2}/N_{1/2} \approx 1$.

**4.8** (*a*) Para $T \to 0$, $\bar{E} \to N\epsilon_1$; para $T \to \infty$, $\bar{E} \to \frac{1}{2}N(\epsilon_1 + \epsilon_2)$; Cambia cuando $\sim (\epsilon_2 - \epsilon_1)$.
(*b*) $N[\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-\beta(\epsilon_2-\epsilon_1)}][1 + e^{-\beta(\epsilon_2-\epsilon_1)}]^{-1}$.

**4.9** $Na$ tgh $(Wa/kT)$.

**4.10** $\frac{1}{2}Nea \tanh (ea\mathcal{E}/2kT)$.

**4.12** (*a*) La separación entre niveles aumenta (*b*) aumenta; (*c*) positivo; (*d*) aumenta; (*e*) aumenta.

**4.13** (*a*) La separación entre niveles aumenta (*b*) disminuye; (*c*) negativo; (*d*) aumenta; (*e*) aumenta.

**4.14** $(N_1 + N_2)kT/V$.

**4.21** (*a*) $e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}$; (*b*) $-\mu_0 B \tanh (\beta\mu_0 B)$.

**4.22** (*a*) $e^{-\beta\hbar\omega/2}[1 - e^{-\beta\hbar\omega}]^{-1}$; (*b*) $\hbar\omega[\frac{1}{2} + (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}]$; (*d*) $\frac{1}{2}\hbar\omega$; (*e*) $kT$.

**4.23** (*a*) $2A/\beta\hbar^2$; (*b*) $kT$.

**4.25** (*a*) $e^{-\beta n\epsilon}$; (*b*) $N![n!(N-n)!]^{-1}$ en cada caso.

**4.26** (*a*) $C(M/2\pi\beta)^{3/2}(V/\hbar^3)$;
(*b*) $C[(M/2\pi\beta)^{3/2}(V/\hbar^3)][(m/2\pi\beta)^{3/2}(V/\hbar^3)]e^{-\beta\mu}$;
(*c*) $(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/2}Ve^{-u/kT}$; (*d*) $(mkT/2\pi\hbar^2)^{3/4}(V/N)^{1/2}e^{-u/2kT}$;
(*e*) No disociados (*f*) disociados.

**4.27** (*a*) $(\bar{n}/N)^2 = (m/2\pi)^{3/2}\hbar^{-3}(kT)^{5/2}\,\bar{p}^{-1}e^{-u/kT}$; (*b*) 0,4 por ciento.

**4.28** (*a*) $\frac{3}{2}NkT$.

**4.29** (*a*) $-N\mu_0 B$ tgh $(\mu_0 B/kT)$; (*b*) $N\mu_0 \tanh (\mu_0 B/kT)$.

**Capítulo 5**

**5.1** (*a*) 3°K; (*b*) $4 \times 10^{-3}$ °K.
**5.2** (*a*) 0,62 gauss; (*b*) $2 \times 10^{-8}$ °K.
**5.3** $\nu RT \ln (V_2/V_1)$.
**5.4** $3{,}6 \times 10^{10}$ ergs.
**5.5** $a \to c \to b$: $W = 7 \times 10^9$ ergs, $Q = -2{,}9 \times 10^{10}$ ergs;
$a \to d \to b$: $W = 2{,}1 \times 10^{11}$ ergs, $Q = 1{,}8 \times 10^{11}$ ergs;
$a \to b$: $W = 1{,}4 \times 10^{11}$ ergs, $Q = 1{,}1 \times 10^{11}$ ergs.
**5.8** (*a*) $Mg/A$; (*b*) $T = \frac{3}{5}T_0 + (2MgV_0/5\nu RA)$,
$V = \frac{2}{5}V_0 + (3\nu RAT_0/5Mg)$.
**5.9** (*b*) 14,8 joules/cm.
**5.10** (*a*) $9{,}92 \times 10^3$ joules; (*b*) $1{,}35 \times 10^3$ joules.
**5.11** (*b*) $\bar{E} = N[\epsilon_1 + \epsilon_2 e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}][1 + e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}]^{-1}$,
$C = (N/kT^2)(\epsilon_2 - \epsilon_1)^2 e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}[1 + e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}]^{-2}$.
**5.12** (*a*) $-N\mu_0 B$, 0; (*b*) 0, 0; (*c*) $-N\mu_0 B$ tgh $(\mu_0 B/kT)$;
(*d*) $Nk(\mu_0 B/kT)^2[\cosh (\mu_0 B/kT)]^{-2}$.
**5.13** (*a*) $2N\epsilon(e^{\epsilon/kT} + 2)^{-1}$;
(*b*) $(2N\epsilon^2/kT^2)e^{\epsilon/kT}(e^{\epsilon/kT} + 2)^{-2}$, $(2N\epsilon^2/9kT^2)$ para Tgrande.
**5.14** (*a*) $(C_A T_A + C_B T_B)/(C_A + C_B)$; (*b*) $\Delta S = C_A \ln (T/T_A) + C_B \ln (T/T_B)$.
**5.15** (*a*) $1{,}27 \times 10^3$ joule/grado $-1{,}12 \times 10^3$ joule/grado.
$1{,}5 \times 10^2$ joule/grado (*b*) $1{,}1 \times 10^2$ joule/grado.
**5.16** (*a*) 21,8 joule/grado (*b*) $10^{6{,}8\times10^{24}}$.
**5.17** (*a*) 12,6°C; (*b*) 12,8 joule/grado (*c*) $9{,}4 \times 10^3$ joule.
**5.18** (*a*) 0; (*b*) 0; (*c*) 0; (*d*) independiente.
**5.19** (*a*) $S_n = S_s$; (*b*) $C_n = \frac{1}{3}C_s$.
**5.20** (*a*) $Nk(\hbar\omega/kT)^2 e^{\hbar\omega/kT}(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-2}$; (*c*) $Nk$.
**5.21** (*a*) $\frac{5}{2}kT$; (*b*) $\frac{5}{2}R = 20{,}8$ joule grado$^{-1}$ mol$^{-1}$.
**5.22** (*a*) $(\partial^2 \ln Z/\partial\beta^2) + (\partial \ln Z/\partial\beta)^2$; (*d*) $(\frac{3}{2}N)^{-1/2}$.

### Capítulo 6

**6.2** (*a*) $e^{-\beta[p^2/2m+mgz]}\, d^3\mathbf{r}\, d^3\mathbf{p}$; (*b*) $e^{-(1/2)\beta mv^2}\, d^3\mathbf{v}$; (*c*) $e^{-\beta mgz}\, dz$.

**6.3** $n \propto e^{-\beta mgz}$.

**6.4** (*a*) $V[\ln (R/r_0)]^{-1} r^{-1}$; (*b*) $n \propto (r/R)^{-\beta eV/\ln (R/r_0)}$; (*c*) $kT \gg e^2 n^{1/3}$.

**6.5** (*a*) $\omega^2 r(m - \rho v)$; (*b*) $e^{-(1/2)\beta\omega^2 r^2(m-\rho v)}\, dr$.

**6.6** (*a*) $e^{\beta\mu_0(B_2-B_1)}$; (*b*) $\cosh (\beta\mu_0 B_2)/\cosh (\beta\mu_0 B_1)$;
(*c*) $1 + (\mu_0/kT)^2(B_2^2 - B_1^2)$; (*d*) 1,00015.

**6.7** $\frac{1}{2}kT$, no.

**6.8** (*a*) $2^{-(1/2)}$; (*b*) no varía.

**6.9** Mayor.

**6.10** $4V(\ln 2)/A\bar{v}$.

**6.11** 4 segundos aproximadamente.

**6.12** (*a*) $(c_2/c_1)(m_1/m_2)^{1/2}$.

**6.13** $2^{(1-\sqrt{\mu_{He}/\mu_{Ne}})}$.

**6.14** (*a*) 0; (*b*) $kT/m$; (*c*) 0; (*d*) 0; (*e*) $(kT/m)(1 + b^2)$.

**6.15** (*a*) $\nu_0$; (*b*) $\nu_0^2(kT/mc^2)$.

**6.16** $R$.

**6.17** $\rho \propto T$.

**6.18** (*a*) $Mg/\alpha$; (*b*) $kT/\alpha$; (*c*) $(\alpha kT)^{1/2}/g$.

**6.19** (*a*) $\frac{1}{2}kT$; (*b*) $\frac{1}{4}kT$; (*c*) $\frac{3}{4}kT$; (*d*) $\frac{3}{4}R$.

**6.20** $R$.

**6.21** (*a*) $\bar{E} = 3N\hbar\omega[\frac{1}{2} + (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}]$;
(*b*) $3R(\hbar\omega/kT)^2 e^{\hbar\omega/kT}(e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-2}$; (*f*) $3R(\Theta/T)^2 e^{-\Theta/T}$; (*h*) $\hbar\omega/k$.

## Capítulo 7

**7.2** (*a*) 6,21 atmósferas ; (*b*) 832°K.
**7.3** (*a*) $(c_V/R)(\bar{p}_f V_f - \bar{p}_i V_i)$; (*b*) $\nu c_V(T_f - T_i)$.
**7.4** (*b*) $\frac{5}{2}R = 20{,}8$ joule grado$^{-1}$ mol$^{-1}$ ; (*c*) $\frac{5}{3}$.
**7.5** (*a*) $\frac{5}{2}R$; (*b*) 1300 joule (*c*) 1500 joule (*d*) 23,6 joule/grado
**7.6** $\frac{3}{2}R \ln [(T/T_0)(V/V_0)^{2/3}]$ y vienen dados en la solución del Prob. 5.8.
**7.8** (*a*) 195°K;
(*b*) $3{,}12 \times 10^4$ joule/mol para la sublimación.
$2{,}55 \times 10^4$ joule/mol para la vaporización.
(*c*) $5{,}7 \times 10^3$ joule/mol.
**7.9** Cero.
**7.10** $[(L/RT) - \frac{1}{2}]T^{-1}$.
**7.11** (*a*) $(RT_r/L)(Q/\mathcal{V})$.

(*b*) $$\left[\frac{1}{T_0} - \frac{R}{L}\ln\left(\frac{RT_r}{Lp_0}\frac{Q}{\mathcal{V}}\right)\right]^{-1}$$

(*c*) 1.4°K.
**7.15** (*a*) $T_i/(T_i - T_o)$; (*b*) 11,9.
**7.16** (*a*) $C(T_1 + T_2 - 2T_f)$; (*b*) $T_f \geq (T_1T_2)^{1/2}$; (*c*) $C(T_1^{1/2} - T_2^{1/2})^2$.
**7.17** (*a*) $\nu RT \ln (V_c/V_b)$; (*b*) $\nu RT \ln (V_a/V_d)$; (*c*) $V_a/V_b = V_d/V_c$;
(*d*) $q'/q = T'/T$.
**7.18** $1 - (V_1/V_2)^{\gamma-1}$.

## Capítulo 8

**8.1** (*a*) 2; (*b*) 2; (*c*) no se ve influido

**8.2** (*a*) $\tau$; (*b*) $\tau$; (*c*) no se ve influido

**8.3** (*a*) $\frac{1}{2}t_c$; (*b*) $\frac{1}{2}t_c$; (*c*) $at_c$, $\frac{1}{2}at_c = a\tau$; (*d*) $\frac{1}{2}at_c^2$, $\frac{1}{2}at_c = a\tau$.

**8.4** Disminuye no varía

**8.5** (*a*) $2\pi\eta R^3 L\omega/\delta$; (*b*) 25 dinas cm aproximadamente

**8.6** $1.4 \times 10^{-4}$ gm cm$^{-1}$ s$^{-1}$.

**8.7** (*a*) $\sigma \propto V^{-4/(s-1)}$; (*b*) $\eta \propto T^{(s+3)/2(s-1)}$.

**8.8** (*a*) 1,4 watts/cm; (*b*) $4 \times 10^{-3}$ mm de Hg

**8.9** (*a*) $(\eta_1/\eta_2)(\mu_2/\mu_1)^{1/2}$; (*b*) $(\eta_2/\eta_1)(\mu_1/\mu_2)$; (*c*) $(\eta_2/\eta_1)(\mu_1/\mu_2)$; (*e*) $d_1 \approx 1{,}9 \times 10^{-8}$ cm, $d_2 \approx 3{,}1 \times 10^{-8}$ cm.

**8.10** aproximadam. 10 horas.

**8.11** aproximadamente $\frac{3}{2}(\ln 2)(M/m)(n\bar{v}L^2)^{-1}$.

**8.13** (*c*) $2\tau^2$.

**8.14** $\dfrac{\partial T}{\partial t} = \dfrac{\kappa}{\rho c}\dfrac{\partial^2 T}{\partial z^2}$.

**8.15** $\Delta T = (I^2R/2\pi b\kappa)\ln(b/a)$.

**8.16** (*a*) $(\pi/8)(\rho a^4/\eta L)(p_1 - p_2)$; (*b*) $(\pi/16)(\mu a^4/\eta RTL)(p_1^2 - p_2^2)$.

**Problemas suplementarios**

**P.1** 0,013.

**P.2** $(2\mu_0)^{-1}(2\pi Npq)^{-1/2} \exp\{-[M - N(p - q)\mu_0]^2/8Npq\mu_0^2\}$.

**P.5** (*a*) 0.37; (*b*) 0,08.

**P.8** 0,0025, 0,090, 0,162.

**P.10** (*b*) $T(kC)^{1/2}$; (*c*) $[\frac{2}{3}N'/N(N + N')]^{1/2}$;
(*d*) $(\frac{2}{3}N)^{1/2}$ si $N \ll N'$, $N^{-1}(2N'/3)^{1/2}$ si $N \gg N'$.

# Indice alfabético


### *A*

Agua, punto triple, 205
Aislamiento adiabático, 140, 144
— térmico, 140, 144
Alder, B. J., 11
Anomalía de Schottky, 231
Aproximación clásica, 236
— — validez, 236, 268
Atomo, masa, 44
Autodifusión, 350, 357
— coeficiente, 350-351
Avogadro, número, 45

### *B*

Baño térmico, 168
Boltzmann, L., 173
— constante, 157, 208
— factor, 171
Bombas térmicas, 328
Bombeo criogénico, 274
Boyle, ley, 187
Brown, 35

### *C*

Calculadora electrónica, 11
Cálculo de probabilidades, 107, 123
Calor, 36-37, 53, 217
— absorbido, 39, 139
— — por un sistema, 144, 297
— cedido, 139
— en función del trabajo, medida directa, 217
— específico, 220
— — de osciladores anarmónicos, 277
— — de sólidos, 265
— — — muy anisótropos, 277
— — molar, 220, 226
— latente, 322
— — de transformación, 311
— medición, 217
— por comparación, medidas, 217
Calorimetría, 217
Capacidad térmica, 219, 226
Cavendish, 35
Celsius, temperatura, 208
Cero absoluto, 226
Clausius, E, 207
Clausius-Clapeyron, ecuación, 311, 322
Coeficiente de autodifusión, definición, 350
— — para un gas diluido, cálculo, 351
— de conductividad térmica, 346
— — — definición, 346
— — — para un gas diluido, cálculo, 346
— de viscosidad, definición, 338-339
— — para un gas diluido, cálculo, 340
Componente de velocidad, distribución, 248.
— — valor medio, 249
Compresibilidad del sólido, 269
Compresión adiabática, 294
Condiciones de equilibrio, 286, 300
— — aplicaciones a un gas ideal, 291
Conductividad eléctrica, 354-355, 358
— térmica, 52, 346, 357
— — coeficiente, 346
Configuración, 7
Conjunto, 61
— canónico, 171
— estadístico, 60, 97, 106, 114
— independiente del tiempo, 97
Constante de Boltzmann, 157, 208
— del muelle, 265
— universal de los gases, 186
Coulomb, 35
Curie, ley, 176
Curva de equilibrio de fases, 322

### *D*

Densidad de estados, 127
— de flujo, 350
— — molecular, 43
— — térmico, 346
— de probabilidad, 93, 97
Dependencia del número de estados con los parámetros externos, 280
Desviación standard, 84, 97
Diferencias de entropía, 223
Difusión, 99
— ecuación, 351
— mutua, 351
— total, sección recta, 47
Disociación térmica de un átomo, 198
Dispersión, 83, 97
Distribución binómica, 71
— — generalidades, 78
— canónica, 171, 187, 236
— de Gauss, 366-369
— de Maxwell, comportamiento, 252
— de moléculas en un gas ideal, 90
— de Poisson, 371
— de una componente de la velocidad, 248
— de velocidades de Maxwell, 244-246, 271
— — — discusión, 248
Distribuciones continuas de probabilidad, 92

Doppler, efecto, 275
Dulong y Petit, ley, 267

*E*

Ecuación de Clausius-Clapeyron, 311, 322
— de estado, 186-188
— de difusión, 351
Efecto Doppler, 275
— perdigón, 102
Efusión, 254-255
Einstein, 35
Energía, transporte, 346
— cinética de una molécula en un gas, 263
— interna, 215
— — determinación en un sistema macroscópico, 215
— — de un sistema, 143
— — medida eléctrica, 216
— libre de gibbs, 305, 322
— media, cálculo, 179
— — de un gas ideal, 177
— total de un sistema, 143
Entropía, 157, 187, 222
— definición estadística, 299
— del spin nuclear, nota, 210
— determinación, 222
— de un gas ideal, 292
— principio de la compensación, 316
Equilibrio, 53, 67, 132, 144
— condiciones, 286, 300
— entre fases, 307
— fluctuaciones, 5
— grandes fluctuaciones, 16
— irreversibilidad y tendencia, 16
— inestable, nota, 302
— relaciones generales válidas, 286
— simplicidad de la situación, 32
— térmico, tendencia, 158
Escala unificada de pesos atómicos, 44
Espacio de fases, 238, 270
Estadística, descripción, 60
Estadísticos, conjuntos, 60
Estado macroscópico, 53, 143-144
— microscópico, 53
— simple, 143
Estados accesibles, 132, 143
— — de un sistema, 116
— cuánticos, 107
— — degenerados, 108
— — fundamentales, 108
Expansión adiabática, 294

*F*

Factor de Boltzmann, 171, 187
Fase, 307, 322
— líquida, 50
— sólida, 50
Fases, 50
Fenómeno cooperativo, 52
Física macroscópica, 47
— — problemas importantes, 47
Fluctuaciones de densidad en un gas, 34
— de energía, valores, 373
— de tensión a través de una resistencia, 36
— de un péndulo de torsión, 35
— en el equilibrio, 5
— posibilidad de observación, 34
— ruido, 36
Fluido, viscosidad, 337
— coeficiente de viscosidad, 339
Flujo, densidad, 350
— hidrodinámico, 255
— térmico, densidad, 346
Foco térmico, 168, 187
Frecuencia atómica de oscilación, estimaciones numéricas, 269
Frío, 144
Fuerza generalizada, 322
— — media, 284
Función de partición, 180, 194
— — energía media relacionada, 194

*G*

Gas degenerado, 178
— diluido, 5
— — cálculo del coeficiente de autodifusión, 351
— — cálculo del coeficiente de conductividad térmica, 346
— — cálculo del coeficiente de viscosidad, 340
— energía cinética de una molécula, 263
— estado macroscópico, 15
— estado microscópico, 14
— ideal, 5, 53, 177, 188
— — condiciones de equilibrio, 291
— — distribución de la energía, 30
— — distribución de moléculas, 90
— — energía media, 177
— — entropía, 292
— — fluctuaciones de densidad, 34
— — número de estados, 148
— — presión, 41
— — presión media, 183
— — en un campo gravitatorio, estudio macroscópico, 272
— — monoatómico, calores específicos, 262
— interacción entre moléculas, 5
— no degenerado, 178, 188
— validez del estudio clásico, 252
Gauss, destribución, 366-369
Generación térmica de un plasma, 200
Gibbs, J. W., 173
— energía libre, 305, 322

Goethe, 2
Grado Kelvin, 206

***H***

Haces moleculares, 254
Heisenberg, principio de incertidumbre, 252

***I***

Imantación, 176
Impactos moleculares, 376
Independencia estadística, 97
Infinitésimo macroscópico, 93
Interacción adiabática, 140, 144
— entre sistemas, 137
— térmica, 37, 53, 139, 144, 152
— termodinámica, 280
Irreversibilidad, 20, 132
Irreversible, proceso, 20
Isótopos, separación por efusión, 274

***K***

Kelvin, W., 207
— grado, 206

***L***

Ley de Boyle, 187
— de Curie, 176
— de Dulong y Petit, 267
— de Ohm, 355
Licuefactor, 211
Ligaduras, 132, 144
Lionville, teorema, 119

***M***

Macroestado, 53, 114, 143
— de equilibrio, 33
— del gas, 15
Macroestados, comparación de la entropía, 223
Macromoléculas, 315
Macroscópicas, medidas, 204
Macroscópicos, 53, 114
— parámetros, 32
— sistemas, 2
Magnitudes típicas, 41
Máquina, 317, 323
— de Carnot, 328
— rendimiento, 320
Masa de un átomo, 44
Maxwell, J. C., 253
— distribución de velocidades, 244-246, 271
Mecánica estadística, 106, 300
— — clásica, 241
Media del conjunto, 80, 97
Medida eléctrica de la energía interna, 216.
Medidas macroscópicas, 204
Mezcla de isótopos por difusión, 361
Microestado, 53, 143
— del gas, 14
Microscópicas, teoría, 204
Microscópico, 53
Millikan, experimento de la gota de aceite, 359
Módulo de Young, 57
Moléculas, difundido, 334
— distribución, 7
— función de partición, 180
— recorrido libre medio, 46
— sección eficaz total de difusión, 334
— transporte, 350
Momento magnético, energía media, 195
Movimiento browniano, 35, 264

***N***

Nivel energético, 108
Notación de suma, 380
Número de Avogadro, 45
— — valor numérico, 45
— de grados de libertad, 129, 143

***O***

Ohm, ley, 355
Ordenador electrónico, 8
— — figuras construidas, 11
Oscilador armónico, 264
— — calor específico, 277
Osmosis, 57

***P***

Paramagnetismo, 174
Parámetro extensivo, 225-226
— externo, 114, 143
— — dependencia del número de estados, 280
— intensivo, 224, 226
— macroscópico, 32, 53
— termométrico, 40, 53, 160, 187
Partículas aisladas en una caja monodimensional, 127
Partículas aisladas en una caja tridimensional, 128
Péndulo de torsión, fluctuaciones, 35
— oscilando en un gas, 31
Perdigón, efecto, 102
Peso atómico, 45
— molecular, 45
Pesos atómicos, escala unificada, 44, 207

Poisson, distribución, 371
Polarización de spines, temperaturas necesarias para producirse, 207
Postulado de igualdad de probabilidades a priori, 122
Postulados básicos de la termodinámica estadística, 296
— estadísticos, 107, 117
Prescott, J., 219
Presión de un gas, 376
— — ideal, 41
— de vapor, 313, 322
— — cálculo aproximado, 313
— media de un gas ideal, 183
Principio cero de la termodinámica, 160, 296
— de incertidumbre de Heisenberg, 252
— de la compensación de entropía, 316
Principios de la termodinámica, 296-299
Probabilidad, 97
— densidad, 93
— distribuciones continuas, 92
Probabilidades, 60
— compuestas, 70
— relaciones elementales, 68
Proceso adiabático, 140
— cuasi-estático, 226
— — infinitesimal, 288
— irreversible, 20, 53, 135, 144
— reversible, 144
Progresión geométrica, suma, 380
Punto crítico, 312
— de ebullición, 208
— triple, 205, 226, 312

## *R*

Recorrido libre medio, 54, 333-334, 357
— — — de la molécula, 46
Refrigeradores, 327
Relación estadística, 299
— termodinámica fundamental, 289
Relajación, tiempo, 19, 53
Rendimiento de la máquina, 320

## *S*

Schottky, anomalía del calor específico, 230
Sección eficaz total de difusión, 334, 357
Serie geométrica, suma, 380
Síntesis bioquímica, 321
Sistema aislado, 53, 143
— — equilibrio, 119, 301
— baño térmico, 168
— calor absorbido, 144, 297
— capacidad térmica, 219
— descripción clásica, 238
— de spines, valores medios, 85
— — ideal, 53
— determinación de la entropía, 222
— en contacto con un foco térmico, 168, 303
— entropía, 157
— especificación del estado, 106-107
— estado cuántico fundamental, 108
— estados accesibles, 116, 132
— estados excitados, 108
— foco térmico, 168
— ideal de $N$ spines, 29, 109
— interacción general infinitesisimal, 142
— número de grados de libertad, 112, 129
— parámetros externos, 114
— preparación inicial, 115
— trabajo macroscópico realizado, 140
— trabajo realizado, 144
Sistemas adiabáticamente aislados, 140, 213
— de equilibrio, 49
— — propiedades, 49
— de partículas con spin $\frac{1}{2}$, 88
— — descripción estadística, 106
— estados cuánticos degenerados, 108
— interacción general, 141
— macroscópicos, 2
— — características, 2
— — determinación de la energía interna, 215
— — distribución de energía, 152
— — en equilibrio, 67
— — número de estados accesibles, 126
— que no están en equilibrio, 52
— térmicamente aislados, 140
Situación al azar, 13
— de equilibrio, propiedades, 32
— desordenada, 13
— no distribuida al azar, 13
— ordenada, 13
Sólido anisótropo, calor específico, 277
Sólidos, calor específico, 265
Spin aislado, 108
Suceso, 63, 68
Sucesos estadísticamente independientes, 70
— no correlacionados, 70
Superconductor, 211
Superfluido, 211
Susceptibilidad magnética, 176
— — definición, 177
Sustancia, imantación, 176
— paramagnética, 174
— simple, cambios de fase, 312
— susceptibilidad magnética, 177

## *T*

Temperatura, 40, 157, 159
— absoluta, 40, 157, 163, 187, 298

— — determinación, 204, 207
— — propiedades, 163
— — valor numérico, 206
— — alta, 208
— — baja, 208, 211
— Celsius, 208, 226
— centígrada, 208
— de un sistema respecto a un termómetro dado, 187
— Fahrenheit, 208
— Kelvin, 226
Tensión, 357
Teorema H, 120
— de la equipartición, 260-262, 349
— de Lionville, 119
Teoría cinética elemental de los procesos de transporte, 332
— cuántica del calor específico de los sólidos, 277
— estadística, postulados fundamentales, 121
— microscópica, 204
Termodinámica estadística, 300
— — postulados básicos, 296
— primer principio, 296
— principio cero, 296
— principios, 296-299
— segundo principio, 297
— tercer principio, 210, 298
Termómetros, 53, 160, 187
— ejemplos, 161
Tiempo de relajación, 19, 53, 122
— libre medio, 333, 357
Trabajo, 36, 212-213
— eléctrico, 214
— macroscópico, 212
— — medición, 212
— — realizado sobre el sistema, 140
— mecánico, 213
— realizado sobre un sistema, 144
Transferencia pequeña de calor, 166
Transformación de desorden a orden, 314
Transporte de carga, 354
— de energía, 346
— de moléculas, 350

## *V*

Valor medio, 97
— — de una componente de velocidad, 249
Valores medios, 80
— — para un sistema de spines, 85
Vapor, 307
Varianza, 84, 97
Vaso clewar, 209
Velocidad de efusión, 259
— más probable, 251
Velocidades moleculares, distribución de los módulos, 250
Viscosidad, 337, 357
— coeficiente, 338-339

## *Y*

Young, módulo, 57